

# Stanovenie motorovej nafty ako prímеси v automobilovom benzíne kapilárnou plynovou chromatografiou

Renáta Mračnová\*, Róbert Kubinec, Ladislav Soják,  
Jozef Mikulec<sup>1</sup>

Chemický ústav Prírodovedeckej fakulty UK  
v Bratislave

Mlynská dolina, 842 15 Bratislava

E-mail: mracnova@fns.uniba.sk,

kubinec@fns.uniba.sk, sojak@fns.uniba.sk

<sup>1</sup>Slovnaft VURUP, a.s., Vlčie Hrdlo, 824 12 Bratislava 23  
jozef.mikulec@slovnaft.sk

## Abstrakt

Pre stanovenie nízkych prímеси motorovej nafty v automobilovom benzíne sú bežné postupy vrátane metód fyzikálnej destilácie nedostatočne presné a neumožňujú prímеси charakterizovať. Ako najvhodnejšia sa ukázala byť kapilárna plynová chromatografia s nepolárnou stacionárnou fázou OV-1 a bezdeličovou technikou dávkovania vzoriek. Použitie plynovej chromatografie ako simulovanej destilácie umožňuje stanovenie sumárneho obsahu zložiek benzínu s teplotou varu do 210 °C a sumy jednotlivých vyšších frakcií v benzíne podľa počtu uhlíkových atómov v molekule. Pri nízkych obsahoch motorovej nafty sa zistilo, že je vhodnejšie pracovať pri vyšších citlivostiach detekcie a použitím metódy prídavku štandardu (motorovej nafty) a prímеси analyzovať ako frakciu  $C_{13}$ - $C_{28}$  alebo  $C_{14}$ - $C_{28}$ . Zrýchlenie analytického postupu sa dosiaholo použitím *n*-hexánu ako rozpúšťadla pre kalibračné roztoky motorovej nafty (odpadla eliminácia pozadia benzínu). Presnosť stanovenia pre koncentrácie 0,5 až 5 % hm. motorovej nafty v benzíne vyjadrená relatívnou smerodajnou odchýlkou je v priemere 4 %.

**Kľúčové slová:** benzín a motorová nafta, plynová chromatografia, simulovaná destilácia, prídavok štandardu, analýza prímеси v benzíne.

## Abstract

The common techniques, including physical distillation methods are not precise enough for the determination of admixtures in diesel oil at low concentration levels and do not allow the admixture characterization. The capillary gas chromatography with non-polar stationary phase OV-1 and splitless injection of sample was found out the appropriate for this purpose. The use of gas chromatography simulated distillation – like enables the sum determination of gasoline substances with the boiling point up to 210 °C as well as the sum of individual higher fractions in gasoline according to the carbon atom number. For the low contents of diesel oil the operation at higher detector

sensitivities, the use of standard (diesel oil) addition technique, and the admixture quantification as the fraction  $C_{13}$ - $C_{28}$  and  $C_{14}$ - $C_{28}$ , respectively were found out more convenient. The acceleration of analytical procedure was achieved using solvent *n*-hexane for the preparation of diesel oil calibration standards (the elimination of gasoline background is not required). Precision of the diesel oil determination at the concentration levels ranging from 0.5 to 5.0 % (w/w) expressed in term of relative standard deviation is 4 % in average.

**Key words:** gasoline and diesel oil, gas chromatography, simulated distillation, standard addition, analysis of admixtures in gasoline.

## ÚVOD

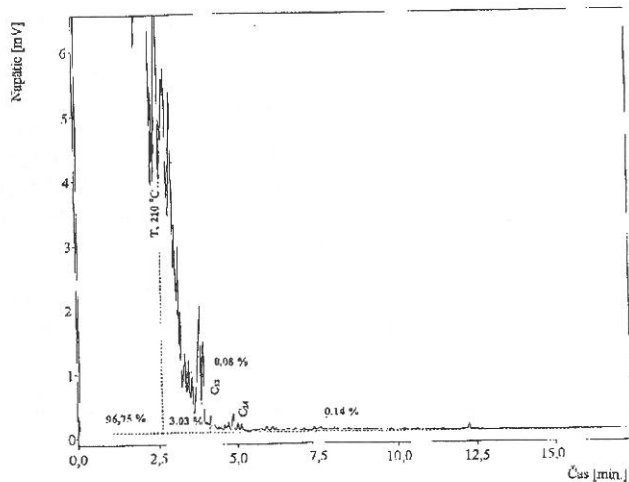
Zloženiu motorových palív sa v poslednej dobe venuje mimoriadna pozornosť, pretože významne ovplyvňuje výkonnostné parametre, množstvo a zloženie emisií výfukových plynov. Okrem garantovaného zloženia na výstupe z rafinérie je potrebné zabezpečiť a skontrolovať aj zloženie motorových palív na konci distribučného reťazca, na čerpacích staniách a/alebo u lokálnych predajcov. Nie je vylúčené ani nezákonné manipulovanie s kvalitou palív. Spoľahlivé a preverené analytické postupy sú veľmi potrebné.

Nedávno vo verejných oznamovacích prostriedkoch prebehla informácia o výsledkoch kontroly kvality motorových benzínov na niektorých čerpacích staniách, ktorú vykonala Slovenská obchodná inšpekcia. Analýzy boli vykonané v akreditovanom laboratóriu a pri vzorkách benzínu s koncom destilácie vyšším ako 210°C bol vyvodený záver, že vzorky obsahovali prímеси motorovej nafty. Pretože išlo o tvrdenie na ktorý nebol priamy dôkaz, chceli sme na zámerne pripravených zmesiach porovnať normovanú metódu podľa STN ISO 3405 (65 6124) a kapilárnu plynovú chromatografiu.

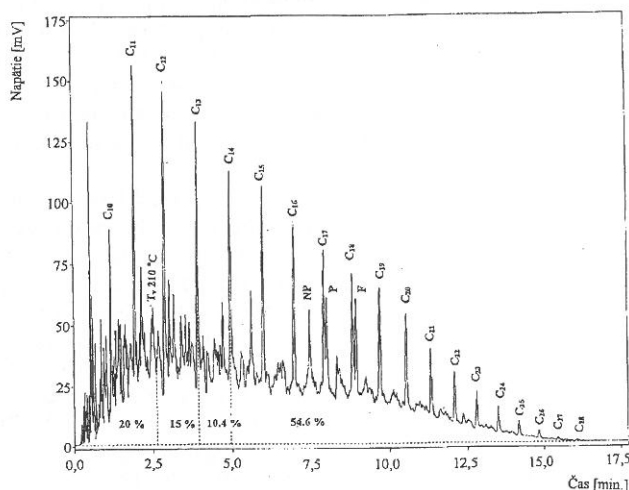
K nežiadúcemu zmiešaniu motorových palív (benzínu a motorovej nafty) môže dôjsť pri transporte (prevoze v cisternách), alebo v zásobníkoch čerpacích stanic pri chybné manipulácii. Kvalitu takto zmiešaných motorových palív možno hodnotiť hustotou, indexom lomu, teplotou vzplanutia, obsahom síry a najmä destilačnou skúškou [1, 2]. Meranie indexu lomu a hustoty paliva poskytuje iba priemernú hodnotu charakterizácie mnohozložkovej a rôznotypovej zmesi zložiek palív. Pri destilačnej skúške je problém v tom, že koniec destilácie benzínovej frakcie (210°C) sa prekrýva s oblasťou destilácie motorovej nafty. Komplikáciou je to, že motorové palivá sú zmesami viacerých uhlíkových frakcií, nezriedka obsahujú oxigenáty a prísady na zlepšenie úžitkových vlastností. Niektoré rozdiely vo frakčnom zložení a v koncentrácii *n*-alkánov možno s výhodou použiť na odlišenie benzínu od nafty.

Na kontrolu kvality motorových palív sa používa stanovenie rozpätia teplôt varu fyzikálnou destiláciou s účinnosťou 1 priehradky - metóda STN ISO 3405 a pre vyššieviacie produkty metóda ASTM D 1160. Pre stanovenie presnejšieho rozpätia teplôt varu ropných produktov sa používa metóda ASTM D 2892, pričom účinnosť destilácie je 15 priehradiek a analýza vyžaduje 2 až 5 dní. Nevýhodou metód fyzikálnej destilácie je, že sú časovo náročné, laboratórne pracné a menej presné [3].

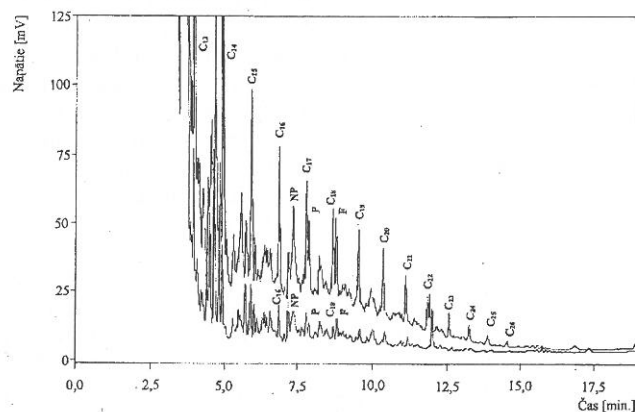
Novšie sú metódy fyzikálnej destilácie nahradzované metódou simulovanej destilácie plynovou chromatografiou. Plynovochemografická separácia motorových palív, a všeobecne ropných produktov, na nepolárnej stacionárnej fáze zabezpečuje, že jednotlivé zložky eluujú z kolóny podľa ich teplôt varu (presnejšie podľa ich tlakov nasýtených pár). Na základe



Obr.1. GC-SIMDIS záznam východiskového automobilového benzínu.



Obr.2. GC-SIMDIS záznam východiskovej motorovej nafty. NP - norpristán, P - pristán, F - fytán



Obr.3. GC-SIMDIS záznamy východiskového automobilového benzínu a benzínu s prídavkom 0,5 % hm. motorovej nafty. NP - norpristán, P - pristán, F - fytán

závislosti teplôt varu a redukovaných retenčných časov štandardov (n-alkánov) je možná korelácia distribúcie teplôt varu s frakčným zložením paliva. Na tomto základe boli štandardizované ASTM metódy plynovochromatografickej simulovanej destilácie D 3710 pre benzíny do 260°C a D 2887 pre vyššie-riavce ropné produkty do 538°C. Metóda D 2887 bola rozšíre-

ná na produkty s koncovou teplotou varu 615°C. Výhodou metód simulovanej destilácie je rýchlosť a spoľahlivosť. Metóda umožňuje aj detekciu kontaminácie palív, ako dôsledku nedostatočného čistenia transportnej jednotky, alebo v dôsledku chybných funkcií destilačnej veže [3].

V rámci tejto práce sa preskúmali možnosti využitia plynovochromatografickej metódy s nepolárnou stacionárnou fázou na stanovenie nízkych koncentrácií (do 5 % hm.) motorovej nafty v automobilovom benzíne s vyššou citlivosťou a presnosťou ako umožňujú destilačné skúšky motorových palív.

## EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Ako modelové sa použili vzorky automobilového benzínu a motorovej nafty zo Slovnaft a.s. Bratislava. Z výsledkov je možné prijať odporúčenie pre kontrolné orgány. V prípade, že koniec destilácie vzorky benzínu stanovený podľa STN ISO 3405 je vyšší ako prípúšťa norma, ale nie viac ako 15°C, je treba vykonať analýzu GC-SIMDIS.

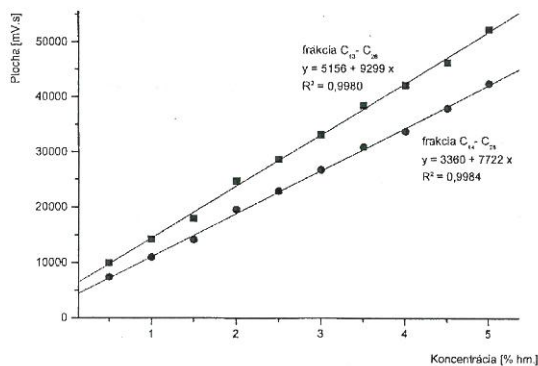
Merania sa uskutočnili na plynovom chromatografe Hewlett-Packard HP 5890 Series II s plameňovým ionizačným detektorom. Na dávkovanie vzoriek analyzovaného benzínu a modelových roztokov motorovej nafty v benzíne v rozpätí 0,5 až 5 % hm. a v n-hexáne v rozpätí 0,25 až 4 % hm. sa použil automatický dávkovač vzoriek HP 7693 A (Hewlett-Packard). Dávkoval sa objem 1  $\mu$ l bezdeličovou (splitless) dávkovacou technikou pri teplote injektora 280°C a dobe uzatvorenia deliča 1 minúta. V prípade analýzy východiskovej motorovej nafty sa dávkoval objem 0,2  $\mu$ l deličovou (split) technikou s deliacim pomerom 1:100. Ako nosný plyn sa použilo hélium so vstupným tlakom na kolónu 25 kPa. Na separáciu sa použila kremenná kapilárna kolóna fy Chrompack s dĺžkou 10 m, vnútorným priemerom 0,32 mm a hrúbkou filmu zosieťovanej polydimetylsiloxánovej stacionárnej fázy OV-1 0,25  $\mu$ m. Počiatočná teplota separácie bola 50°C, rýchlosť ohrevu 15°C min<sup>-1</sup> do 280°C. Teplota celého plameňového ionizačného detektora bola 300°C, prietok vodíka 30 ml min<sup>-1</sup> a prietok vzduchu 350 ml min<sup>-1</sup>. Signál detektora sa snímал pri zoslabení 2<sup>2</sup> v prípade analýzy kalibračných zmesí a východiskovej motorovej nafty, v prípade analýzy východiskového benzínu na určenie pomerného obsahu analytov v nami sledovaných frakciách bol stupeň zoslabenia 2<sup>10</sup>. Na zber dát sa použil PC a chromatografický softvér CSW 1.7 s rýchlosťou zberania dát 25 Hz a na vyhodnotenia kalibračných závislostí softvér Microcal Origin 1.5.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

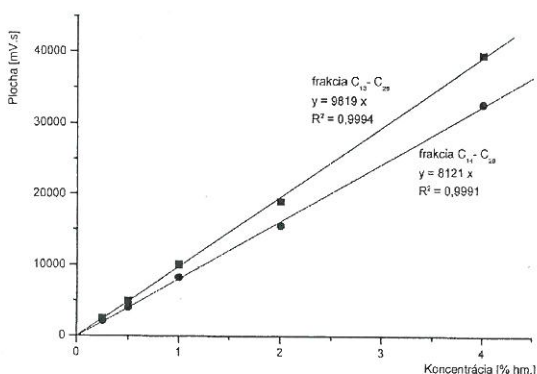
Zo vzoriek benzínu a motorovej nafty sa pripravili zmesi, u ktorých sa stanovili destilačné krivky metódou STN ISO 3405 na prístroji Herzog 627. V tabuľke č. 4 sú uvedené výsledky destilačnej skúšky vzoriek benzínu, motorovej nafty a ich vzájomných zmesí stanovené metódou STN ISO 3405. Na obr. 6 sú graficky znázornené priebehy destilačných kriviek.

Chromatogram východiskového automobilového benzínu, ktorý sa získal za vyššieuvedených experimentálnych podmienok bezdeličovou technikou dávkovania vzorky je na obr. 1. Podmienky integrácie chromatografických zón sa nastavili tak, aby sa umožnilo stanovenie sumárneho obsahu zložiek benzínu s teplotou varu do 210°C a sumy jednotlivých vyšších frakcií v benzíne podľa počtu uhlíkových atómov v molekule. Tento postup stanovenia je zhodný s metódou simulovanej destilácie, pretože sa stanovuje celý rozsah uhľovodíkov analyzovanej vzorky. Kvantitatívnou analýzou sa zistilo, že východiskový benzín obsahuje 3,25 % hm. uhľovodíkov s teplotou varu nad 210°C. Prítom podiel z tohto obsahu do počtu uhlíkových atómov C<sub>13</sub> je 3,03 %, pre C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> je 0,08 % a nad





Obr. 4. Kalibračné krivky ako závislosť plôch chromatografických zón od koncentrácie motorovej nafty v benzíne.



Obr. 5. Kalibračné krivky ako závislosť plôch chromatografických zón od koncentrácie motorovej nafty v n-hexáne.

$C_{14}$  je 0,14 % hm. Pri kvantitatívnej analýze sa využil údaj [4], že pri použití plameňového ionizačného detektora sú relatívne hmotnostné odozvy pre uhľovodíky takmer rovnaké, takže relatívne plochy píkov môžu byť vyjadrené priamo ako hodnoty hmotnostných percent.

Chromatogram východiskovej motorovej nafty získaný za vyššieuvedených experimentálnych podmienok deličovou technikou dávkovania vzorky je na obr. 2. Je zrejme, že analyzovaná motorová nafta obsahuje uhľovodíky v širokom rozmedzí počtu uhlíkových atómov v molekule  $C_6$ - $C_{28}$  s charakteristickými n-alkánmi a izoprénoidmi norpristánom (NP), pristánom (P) a fytánom (F). Kvantitatívnou analýzou sa zistilo, že vo vzorke motorovej nafty je podiel s teplotou varu do  $210^\circ\text{C}$  (benzinická frakcia) 20,0 % hm., podiel frakcie t.v.  $210^\circ\text{C}$  – n-alkán  $C_{13}$  je 15,0 %, podiel  $C_{13}$ - $C_{14}$  10,4 % a nad  $C_{14}$  54,6 % hm.

Z výsledkov stanovenia frakčného zloženia automobilového benzínu a motorovej nafty sa vychádzalo pri kvantitatívnom hodnotení možnosti stanovenia motorovej nafty ako prímеси v automobilovom benzíne. Z porovnania obr. 1 a 2 je zrejme, že pri daných experimentálnych podmienkach je citlivosť bezdeličovej metódy dávkovania pri dávke 1  $\mu\text{l}$  vzorky a rozsahu citlivosti  $2^{10}$  nedostatočná pre analýzu zložiek v benzíne nad  $C_{13}$ , čo môže viesť k chybám pri stanovení nízkych koncentrácií motorovej nafty v benzíne. Preto pri hodnotení možnosti stanovenia nízkého obsahu motorovej nafty v benzíne sa pracovalo s citlivosťou  $2^2$ . Takéto zvýšenie citlivosti stanovenia z hľadiska integrácie chromatografických zón však ne-

Tabuľka 1

Hodnoty plôch chromatografických zón frakcie motorovej nafty  $C_{13}$  -  $C_{28}$  v benzíne pre koncentrácie 0,5 - 5,0 % hm. a pre východiskový benzín, ich aritmetické priemery a relatívne smerodajné odchýlky.

Vzorka	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}$	$s_r$
BA	4810	4620	4750	4770	4540	4810	4860	4737	2,4
0,5	9770	10390	10050	9950	9220	10720	-	10016	5,2
1,0	14100	15060	14890	14530	14280	13340	13970	14310	4,1
1,5	19100	19810	19600	16420	16734	17460	16970	18013	8,0
2,0	25090	24780	23610	24370	23940	23860	26700	24621	4,3
2,5	28650	28220	28240	28310	29100	29070	28120	28530	1,5
3,0	33850	31850	-	33830	32700	33270	33500	33167	2,3
3,5	37660	37210	38750	38140	39460	39690	37770	38383	2,5
4,0	-	-	39870	41970	43510	43000	-	42088	7,2
4,5	46610	47180	47030	43810	46860	47470	46830	46112	3,4
5,0	51240	52120	52470	51630	51010	53250	52570	52041	1,5

$\bar{x}$  - aritmetický priemer

$s_r$  - relatívna smerodajná odchýlka

Tabuľka 2

Hodnoty plôch chromatografických zón frakcie motorovej nafty  $C_{14}$  -  $C_{28}$  v benzíne pre koncentrácie 0,5 - 5,0 % hm. a pre východiskový benzín, ich aritmetické priemery a relatívne smerodajné odchýlky.

Vzorka	1	2	3	4	5	6	7	$\bar{x}$	$s_r$
BA	3320	3190	3300	3260	3150	3290	3340	3264	2,1
0,5	-	7230	7630	7400	7300	6930	7990	7413	4,9
1,0	10770	11450	11440	11080	10920	10300	10790	10964	3,7
1,5	14860	15480	15300	12910	13204	13720	13390	14123	7,5
2,0	19860	19600	18670	19310	18940	18870	21110	19480	4,2
2,5	22810	22540	22550	22640	23260	23220	22450	22781	1,5
3,0	27290	25590	-	27180	26300	26780	26950	26682	2,4
3,5	30200	29740	31240	30600	31700	31940	30290	30816	2,7
4,0	-	-	31910	33640	34790	34240	-	33645	6,7
4,5	37830	38200	38330	35730	38090	38490	37930	37800	2,5
5,0	41570	42370	42570	41880	41460	43350	42700	42271	1,6

$\bar{x}$  - aritmetický priemer

$s_r$  - relatívna smerodajná odchýlka

Tabuľka 3

Stanovené obsahy motorovej nafty v % hm. vo vzorke benzínu s 3,5 % hm. prídavkom motorovej nafty (MN) a vo východiskovom benzíne (BA) za použitia rôznych kalibračných postupov.

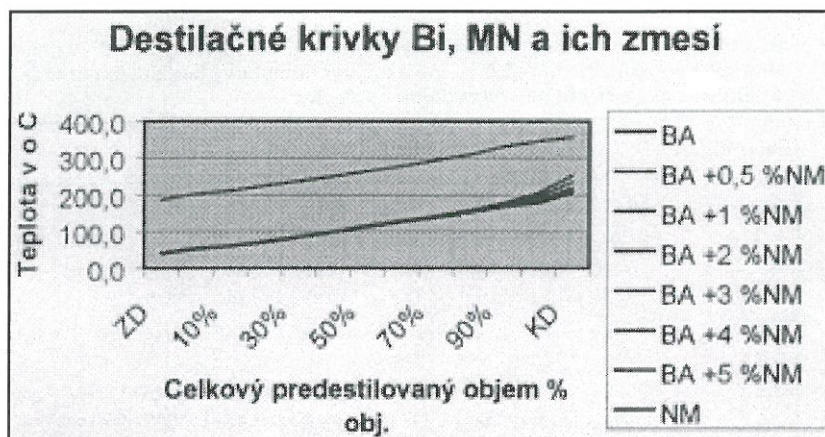
	A		B	
	$C_{13}$ - $C_{28}$	$C_{14}$ - $C_{28}$	$C_{13}$ - $C_{28}$	$C_{14}$ - $C_{28}$
3,5% MN v BA	3,43	3,40	3,57	3,80
$s_r$	2,5	2,7	2,5	2,7
BA	0,48	0,41	0,46	0,44
$s_r$	2,4	2,1	2,4	2,1

A - kalibračné roztoky motorovej nafty v n-hexáne

B - kalibračné roztoky motorovej nafty v automobilovom benzíne

$s_r$  - relatívna smerodajná odchýlka





Obr. 6. Destilačné krivky benzínu, motorovej nafty a ich zmesi, stanovené metódou STN ISO 3405.

Destilačné krivky benzínu, motorovej nafty a ich zmesi stanovené metódou STN ISO 3405

	BA	BA+0,5%NM	BA+1%NM	BA+2%NM	BA+3%NM	BA+4%NM	BA+5%NM	NM
ZD	38,9	40,7	40,8	39,5	39,4	38,9	42,4	185,1
5%	54,0	54,7	53,2	52,7	54,4	51,5	54,6	202,2
10%	60,6	60,5	60,8	59,5	60,3	58,8	61,8	210,5
20%	70,8	71,6	71,3	70,9	71,3	69,4	72,9	223,8
30%	82,5	82,9	83,0	83,3	83,9	82,2	85,3	236,5
40%	96,6	97,4	98,3	98,6	99,9	97,7	100,3	249,8
50%	112,0	111,4	112,8	113,7	115,0	114,0	115,3	263,5
60%	125,2	125,1	125,5	127,1	128,2	127,5	129,1	277,8
70%	136,5	138,0	138,4	139,2	140,7	140,3	142,5	292,9
80%	150,9	151,9	153,2	154,3	155,5	155,9	158,0	309,3
90%	166,3	166,6	168,8	170,6	172,2	176,2	176,3	329,7
95%	176,0	176,6	180,3	182,6	187,1	196,1	205,4	344,2
KD	203,3	209,1	207,0	211,5	218,5	233,3	251,3	354,9

dovoľuje analyzovať prímеси motorovej nafty v benzíne do teploty varu 210°C, ale až od C<sub>13</sub> (frakciu C<sub>13</sub>-C<sub>28</sub>). Pripravili sa kalibračné zmesi benzínu s prídavkom 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 a 5,0 % hm. motorovej nafty. Chromatogramy východiskového benzínu a benzínu s prídavkom 0,5 % hm. motorovej nafty sú na obr. 3. Z obrázku je zrejmé, že za týchto podmienok aj na chromatograme východiskového benzínu sú píky n-alkánov v oblasti do C<sub>21</sub>, avšak ich kvantitatívne pomery k susedným píkom sú výrazne nižšie ako v prípade motorovej nafty. Chromatogram jasne dokumentuje schopnosť tejto metódy stanoviť obsah motorovej nafty v automobilovom benzíne pri obsahu motorovej nafty 0,5 % hm. a viac.

Namerané hodnoty plôch chromatografických zón frakcie C<sub>13</sub>-C<sub>28</sub> motorovej nafty, a pre porovnanie aj frakcie C<sub>14</sub>-C<sub>28</sub>, v modelových vzorkách benzínu s prímесou 0,5-5,0 % hm. motorovej nafty, ich aritmetické priemery a relatívne smerodajné odchýlky sú v tab. 1 a 2. Je zrejmé, že presnosť stanovenia plôch chromatografických zón frakcie motorovej nafty v benzíne pre uvažované koncentrácie, vyjadrená relatívnou smerodajnou odchýlkou, je od 1,5 do 8 %. Príslušné kalibračné krivky ako závislosť plôch chromatografických zón od koncentrácie motorovej nafty v benzíne sú na obr. 4. Je zrejmé, že závislosť plôch chromatografických zón v študovanej rozptätí koncentrácií lineárne rastie s rastúcou koncentráciou motorovej nafty v benzíne. Presnosť oboch závislostí je prakticky

rovnaká, takže pri kvantitatívnej analýze môžeme použiť merania plôch chromatografických zón nad C<sub>13</sub> alebo nad C<sub>14</sub>.

Vyššieuvedené výsledky získané pri použití kalibračných zmesi s benzínom sú ovplyvnené prítomnosťou uhlíkovodíkov v benzíne s teplotou varu vyššou ako 210°C. Z toho vyplýva možnosť stanovenia motorovej nafty ako prímеси v benzíne iba metódou prídavku štandardu (motorovej nafty), čo je časovo náročné. Zrýchlenie analytického postupu sa dosiahlo využitím n-hexánu ako rozpúšťadla pre kalibračné roztoky motorovej nafty, čím odpadla eliminácia pozadia zložiek benzínu eluujúcich v oblasti elúcie motorovej nafty. Výhodou tohto postupu stanovenia je aj to, že z hľadiska integrácie umožňuje zvýšenú citlivosť stanovenia. Príslušné kalibračné krivky sú na obr. 5. Z porovnania

Tabuľka 4

obr. 4 a 5 je zrejmé, že obidvomi postupmi sa dosiahli zhodné výsledky. Dokazujú to aj údaje v tab. 3, kde sú porovnané stanovené obsahy motorovej nafty vo vzorke benzínu s prídavkom 3,5 % hm. motorovej nafty, ako aj vo východiskovom benzíne, pri použití rôznych kalibračných postupov. Z porovnania je zrejmé veľmi dobrá zhoda výsledkov.

## ZÁVER

Vypracovala sa rýchla plynovochromatografická metóda, ktorá umožňuje stanovenie nízkych obsahov motorovej nafty v automobilovom benzíne. Presnosť stanovenia pre koncentrácie 0,5-5,0 % hm. motorovej nafty v benzíne vyjadrená relatívnou smerodajnou odchýlkou je v priemere 4 %.

Z porovnania výsledkov stanovenia destilačnej krivky podľa STN ISO 3405 s hodnotami získanými simulovanou destiláciou plynovou chromatografiou je zrejmé, že metóda GC-SIM-DIS poskytuje jednoznačnejšie a spoľahlivejšie výsledky, najmä pri nízkych koncentráciách prímеси s vyšším bodom varu. Reprodukovateľnosť konca destilácie je podľa klasickej metódy až 9,5°C, rozlíšenie prímеси nafty sa dá touto metódou spoľahlivo indikovať až pri koncentracii 1,5% obj. nafty v benzíne.

## LITERATÚRA

- [1] Hudec P., Daučík P., Ambro J., Židek Z.: 4<sup>th</sup> Int. Symposium Motor Fuels 2000, Vyhne, 25 - 28. 9. 2000, str. 273-280.
- [2] STN ISO 3405 Ropné výrobky. Stanovenie destilačných charakteristík (65 6124).
- [3] Hewlett-Packard, Comparing Simulated Distillation Methods to Physical Distillation Methods, Technical Note, August 1996.
- [4] Ettre L.S.: J. Chromatogr. 1962, 8, 525.

Práca sa vykonala v rámci riešenia projektu VEGA č. 1/6108/99.