

VYUŽITÍ FAST GC-MS V ANALÝZE BENZINŮ

Jaroslav Káňa, Martin Novák, Pavel Šimáček

Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha 6, jaroslav.kana@vscht.cz

Práce se zabývá hodnocením možnosti využití rychlé plynové chromatografie spojené s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (Fast GC-MS) v oblasti analýzy benzinů. Vedle základní instrumentace a popisu optimalizace chromatografických podmínek jsou v článku diskutovány možnosti identifikace a kvantifikace jednotlivých složek automobilových benzinů. Výsledkem optimalizace je navržený teplotní program kapilární kolony, dělicí poměr i režim průtoku nosného plynu. Vypracovanou metodou bylo identifikováno a kvantifikováno celkově 295 složek přítomných v automobilovém benzínu za přijatelných 30 minut.

Došlo: 10. 6. 10, přijato 16. 7. 10

1. Úvod

Existuje celá řada typů benzinových frakcí a pro analýzu různých benzinů jsou vhodné různé analytické metody. Pouze některé analytické metody jsou však vhodné pro detailní a pokud možno univerzální analýzu všech druhů benzinů. Vysoké nároky na analytickou kontrolu benzinů mohou být splněny při použití moderních analytických metod jako jsou chromatografie a spektrometrie. Výhody těchto metod spočívají v použití nepatrného množství vzorku, dosažení relativně přesného výsledku, eliminaci subjektivních chyb a zvláště ve velmi krátké době analýzy [1]. Spojení výše uvedených analytických metod se dá s výhodou využít při detailní analýze benzinů. Takovou metodou může být např. plynová chromatografie s hmotnostním detektorem (GC-MS).

Identifikace složek vzorku v plynové chromatografii se může provádět buď na základě retenčních časů, které ale závisí na podmínkách GC; pomocí relativních retenčních hodnot, což je poměr redukovaných retenčních časů látky a standardu; nebo podle retenčních indexů např. podle Kovátse, kdy se retenční čas vztahuje na dva sousedící n-alkany, které eluují před a za měřenou látkou. Aby bylo možné srovnávat mezilaboratorní retenční data, bylo zavedeno používání unifikovaných retenčních indexů, které jsou vztaženy na určitou stacionární fázi při určité teplotě. Retenční indexy většiny uhlovodíků přítomných v benzinech jsou však tabelovány pouze pro izotermní analýzy. Běžné analýzy se ale provádějí při programované teplotě nebo tlaku. Proto byly odvozeny vztahy pro výpočet retenčních indexů při programované teplotě nebo tlaku, které jsou ovšem použitelné pouze pro lineární programy bez izotermních úseků a nelze je používat při kombinaci programování teploty a tlaku [2-6]. Při použití GC-MS mohou být navíc složky identifikovány i na základě srovnání hmotnostních spekter s tabelovanými hmotnostními spektry nebo softwarovými knihovny. Na základě určité shody hmotnostních spekter je možné určit, o jakou látku se jedná. Při kvantitativní analýze složitějších směsí se někdy používá směs kalibračních standardů, s jíž pomocí se stanoví odezva detektoru pro různé typy látek.

Odezvy detektoru spolu s hmotnostními spektry jsou pak použity pro identifikaci a kvantifikaci neznámého vzorku.[7].

2. Experimentální část

Pro identifikaci látek obsažených v benzinech a pro optimalizaci chromatografických podmínek GC-MS systému byl analyzován komerční automobilový benzin Super BA-95 a benzin z fluidního katalytického krakování. Oba vzorky benzinů pocházely z produkce společnosti Česká rafinářská a.s. (rafinerie Kralupy nad Vltavou).

Instrumentace

Vzorky benzinů byly analyzovány pomocí GC-MS systému firmy Thermo Electron Corporation Finnigan, nesoucím označení FOCUS DSQ. Systém se skládá z plynového chromatografu FOCUS RS 323 a z hmotnostního spektrometru TRACE DSQ. Plynový chromatograf byl dále vybaven automatickým dávkovačem vzorků AI/AS 3000.

Hmotnostní spektrometr TRACE DSQ byl vybaven kvadrupólovým analyzátozem s předřazeným zakřiveným kvadrupólovým filtrem (tzv. prefiltr). Ionizace elektronovým nárazem (EI) byla provedena při energii ionizujících elektronů 70 eV. Při analýzách byla snímána hmotnostní spektra v rozsahu 20 - 200 m/z rychlostí 20,4 spekter za sekundu. Výše uvedený GC-MS systém byl připojen k PC vybaveném softwarem pro sběr a vyhodnocení dat Xcalibur.

Při hledání optimálních podmínek pro GC-MS byl analyzován automobilový benzin BA-95 za různých podmínek s použitím kolony Perkin-Elmer (25 m x 0,1 mm, tloušťka filmu typu PDMS 0,25 μm). Podmínky GC-MS analýzy jsou uvedeny v Tab.1. Optimalizace chromatografických podmínek byla prováděna v režimu konstantního tlaku nosného plynu na hlavě kolony. Byly zkoušeny různé kombinace tlaku nosného plynu, teplotního gradientu a dělicího poměru nástřikového členu, přičemž provozní podmínky hmotnostního spektrometru zůstávaly neměnné.

Tabulka 1 Podmínky GC-MS analýzy

Parametr	Hodnota
Dávkované množství (μl)	0,1
Teplota nástřiku (°C)	250
Teplotní program	35 °C - 5 min, X °C·min ⁻¹ → 180 °C
Teplota transferline (°C)	250
Teplota iontového zdroje (°C)	200
Energie elektronů (eV)	70
Režim scanování	Full scan
Rozsah měřených iontů (m/z)	20 - 200
Rychlost scanování (spektrum·s ⁻¹)	20,4

Identifikace a kvantifikace složek benzinů

Identifikace jednotlivých složek vzorků byla prováděna na základě porovnání jejich hmotnostních spekter s tabelovanými spektry v elektronické knihovně. Ke snadnější identifikaci látek byly také použity výsledky analýzy získané zavedenou metodikou GC-FID, u které byly známy retenční časy cca 300 složek benzinů. Při identifikaci jednotlivých složek vzorků byly dále využity Kovátsovy retenční indexy [8]. Pro snazší identifikaci některých skupin uhlovodíků byly vzorky benzinů podrobeny sulfonaci, čímž byly zbaveny alkenů a aromátů.

Jelikož odezva MS detektoru je závislá na struktuře molekuly, nemohlo být při kvantifikaci složek vypočítáno jejich relativní zastoupení jednoduchým způsobem jako např. z relativního zastoupení ploch píků. Proto byly zavedeny tzv. korekční faktory K_i . K určení korekčních faktorů K_i jednotlivých látek obsažených ve vzorku byly využity výsledky z kvantitativní analýzy provedené metodou GC-FID. Vzorek automobilového benzínu byl nejdříve analyzován na systému GC-FID, kde byl proveden výpočet relativního zastoupení jednotlivých látek (% hm.) na základě relativních podílů ploch chromatografických píků. Poté byl vzorek analyzován na systému GC-MS. Ze známého množství jednotlivých látek určeného pomocí GC-FID byly vypočítány korekční faktory K_i (viz. rovnice 1). Tyto faktory pak byly použity k výpočtu obsahu příslušné látky na základě znalosti velikosti plochy píku v GC-MS chromatogramu (TIC). Jako referenční látka s $K_i=1$ byl zvolen isopentan.

$$K_i = \frac{\frac{A_{z_{GC-MS}} \cdot X_{i_{GC-FID}}}{X_{i_{GC-FID}} + X_{z_{GC-FID}}}}{\frac{A_{i_{GC-MS}} \cdot X_{i_{GC-FID}}}{X_{i_{GC-FID}} + X_{z_{GC-FID}}}} \quad (1)$$

kde:

K_i – korekční faktor složky i ,

$A_{z_{GC-MS}}$ – plocha píku referenční látky v GC-MS chromatogramu,

$A_{i_{GC-MS}}$ – plocha píku látky i v GC-MS chromatogramu,

$X_{i_{GC-FID}}$ – obsah látky i (% hm.) vypočítaný z GC-FID analýzy,

$X_{z_{GC-FID}}$ – obsah referenční látky (% hm.) vypočítaný z GC-FID analýzy.

Vlastní výpočet složení benzínu byl proveden tak, že ke každé látce v analyzovaném vzorku byl přiřazen korekční faktor K_i , kterým byla vynásobena plocha příslušného píku z GC-MS TIC chromatogramu (příp. chromatogramu selektivního iontu) podle vzorce:

$$A_{k_i} = A_{i_{GC-MS}} \cdot K_i \quad (2)$$

kde:

A_{k_i} – korigovaná plocha látky i ,

$A_{i_{GC-MS}}$ – plocha látky i z GC-MS analýzy,

K_i – korekční faktor látky i .

Obsah (% hm.) látky i v analyzovaném vzorku pak bylo vypočteno podle rovnice:

$$X_i = \frac{A_{k_i}}{\sum A_{k_i}} \cdot 100 \quad (3)$$

kde:

X_i – obsah látky i ve vzorku (% hm.),

A_{k_i} – korigovaná plocha látky i ,

$\sum A_{k_i}$ – suma korigovaných ploch všech látek.

3. Výsledky a diskuse

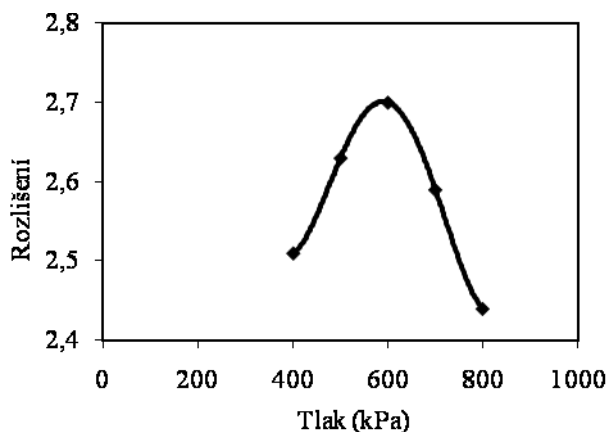
Optimalizace chromatografických podmínek

Aby byla splněna podmínka rychlé analýzy, byla použita relativně krátká analytická kolona. V kombinaci s malým vnitřním průměrem je možné dosáhnout přijatelné separační účinnosti s jistým handicapem spočívajícím v menší kapacitě úzkých kolon.

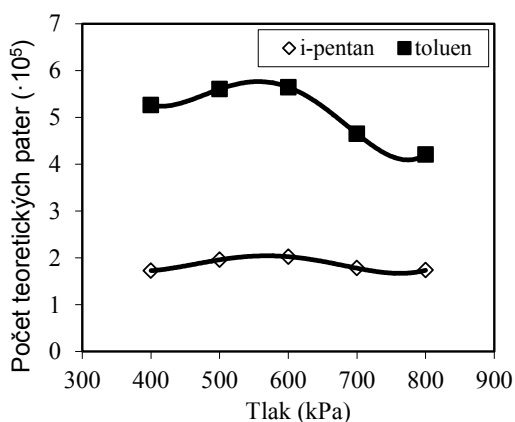
Dělič byl nejprve nastaven na poměr 1:500, při kterém se nepředpokládalo přetížení kolony. Při takto nastaveném děliči se měnily ostatní proměnné parametry, a to tlak nosného plynu (200 až 600 kPa) na hlavě kolony a teplotní gradient (3 až 7 °C). Poté se měnilo také nastavení děliče a to až na hodnotu 1:50. Cílem bylo najít optimální pracovní podmínky separace s ohledem na přijatelnou dobu analýzy. Protože subjektivní posouzení chromatogramů není pro volbu optimálních podmínek spolehlivé, byly pro posouzení separační účinnosti použity parametry rozlišení (R) a počet teoretických pater (N_T). Ani takový kvantitativní popis však nemusí být vždy spolehlivý, zvláště u takových multikomponentních směsí jako jsou automobilové benziny. Pro výpočet rozlišení byl v automobilovém benzínu BA-95 vybrán methyl-terc.butylether (MTBE) a 2-methylpentan. Pro posouzení separační účinnosti s využitím parametru N_T byly vybrány dva uhlovodíky – isopentan a toluen, jakožto zástupci složek benzínu s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi (bod varu, polarita atp.).

Na základě vypočtených parametrů R (pro MTBE a 2-methylpentan) a N_T (isopentan a toluen), byly na koloně PE zjištěny tyto optimální chromatografické pod-

mínky: teplotní program: 35 °C -5 min, 7° C·min⁻¹ → 180 °C, tlak nosného plynu na hlavě kolony 600 kPa a dělicí poměr 1:400. Celková doba analýzy byla přitom přijatelných 30 min. Správnost výběru optimálních podmínek je dobře patrná z Obr. 1 a Obr. 2, kde jsou uvedeny závislosti parametru rozlišení a počtu teoretických pater na tlaku nosného plynu.



Obr. 1 Závislost parametru rozlišení R (MTBE, 2-methylpentan) na tlaku nosného plynu



Obr. 2 Závislosti počtu teoretických pater N_T (isopentan, toluen) na tlaku nosného plynu

Identifikace složek vzorku

Při výše uvedených optimálních podmínkách však bylo na kolonu dávkováno velmi malé množství vzorku a některé jeho minoritní složky byly již pod mezí detekce. Musel být tedy zvolen takový kompromis, aby byly jednotlivé složky vzorku dobře separované, ale aby přitom mohl být detekován co největší počet látek. Na obr. 3 jsou pro názornost uvedeny vybrané oblasti tří chromatogramů ilustrující vliv nastavení děliče na možnost detekce minoritních složek.

Na obr. 3 lze také pozorovat vliv dávkovaného množství vzorku na posun retenčních časů. Po důkladném porovnání chromatogramů byl tedy pozměněn výběr chromatografických podmínek. Původní teplotní program a optimální tlak zůstaly zachovány, ale došlo ke změně nastavení dělicího poměru z hodnoty 1:400 na hodnotu 1:200. Při takto optimalizovaných podmínkách byla provedena identifikace složek automobilového benzínu BA-95. Identifikace jednotlivých složek automobilového benzínu byla provedena na základě srovnání hmotnostních spekter neznámých látek se softwarovou knihovnou hmotnostních spekter. Eluční pořadí látek bylo také konfrontováno s výsledky analýzy provedených metodou GC-FID na chromatografu HP 6890. V neposlední řadě byly k identifikaci nápomocny i Kovátsovy retenční indexy.

Jelikož hmotnostní spektra cyklanů a alkenů jsou si podobná, nastávají při jejich identifikaci obtíže. Pro snazší identifikaci těchto látek byly vzorky benzinů zbaveny alkenů a aromátů sulfonací. Chromatogramy těchto vzorků po sulfonaci pak neobsahovaly píky alkenů a aromátů. Na základě vyhodnocení příslušných dvojic vzorků před a po sulfonaci bylo pak možné lépe identifikovat příslušné cykly, aromáty resp. alkeny. Na obr. 4 jsou pro ilustraci uvedeny chromatogramy vzorku BA-95 před a po sulfonaci.

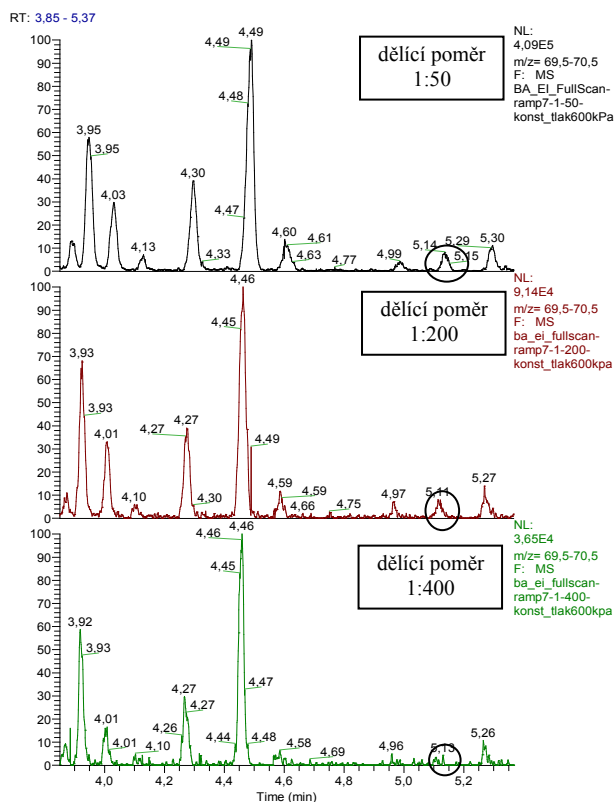
V komerčním automobilovém benzínu bylo nalezeno celkem 295 látek, přičemž u deseti dvojic látek docházelo za daných chromatografických podmínek ke koeluci. Identifikace a následná kvantifikace jednotlivých složek vzorku byla zautomatizována v softwaru Xcalibur, který umožňuje složku identifikovat jak na základě retenčního času, tak na základě kombinace retenčního času a shody hmotnostního spektra.

Kvantifikace složek vzorku

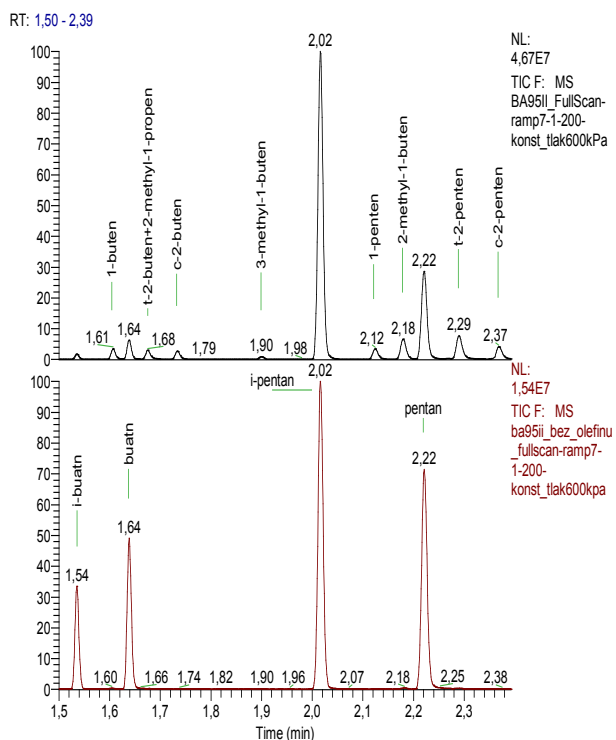
Kvantifikace jednotlivých složek benzínu byla provedena na základě integrace a vyhodnocení ploch chromatografických píků. Jelikož hmotnostní detektor neposkytuje stejnou odezvu pro všechny typy uhlovodíků, byla kvantitativní analýza provedena s využitím korekčních faktorů K_i pro všechny identifikované látky. K tomuto účelu byly použity výsledky kvantitativní analýzy automobilového benzínu BA-95 získané z GC-FID analýzy. U látek, které nebyly identifikovány metodou GC-FID byl použit korekční faktor podobného identifikovaného a kvantifikovaného uhlovodíku.

Korekční faktory K_i a hmotnostní zastoupení X_i byly vypočítány pro 295 identifikovaných látek. V některých případech koeluce dvou látek však nebylo možné provést s patřičnou přesností jejich oddělenou integraci. Z tohoto důvodu byl u deseti dvojic koelujících látek vypočítán „směsný“ korekční faktor.

Vzhledem k tomu, že metoda identifikace a kvantifikace byla „odladěna“ pouze pro automobilový benzin, výsledky kvantitativní analýzy jiných typů benzinů mohou být zkresleny.



Obr. 3 Vliv nastavení dělicího poměru na mez detekce některých látek (chromatogram selektivního iontu $m/z = 70$)



Obr. 4 TIC chromatogram benzínu BA-95 před sulfonací (nahore) a po sulfonaci (dole)

Všechny identifikované a kvantifikované látky byly zařazeny do jedné z příslušných uhlovodíkových skupin. Vedle uhlovodíkových skupin byla kvantifikována i nejpoužívanější kyslíkatá složka automobilových benzinů - MTBE. Software Xcalibur je schopen při automatické analýze za daných podmínek identifikovat a kvantifikovat složky benzínu, které jsou zastoupeny v množství větším než 0,01 % hm. Pro lepší představu lze uvést, že přibližně 120 látek bylo ve vzorku automobilového benzínu zastoupeno v množství od 0,01 % hm. do 0,1 % hm., což představuje cca 2,7 % hm. z celkové sumy látek.

4. Závěr

Na základě provedených experimentů byly pro použitou analytickou kolonu Perkin-Elmer optimalizovány podmínky GC-MS analýzy: režim konstantního tlaku nosného plynu na hlavě kolony – 600 kPa; dělicí poměr – 1:200, teplotní program: 35 °C - 5 min, gradient 7° C·min⁻¹ → 180 °C.

I při optimálních chromatografických podmínkách dochází v některých případech ke koeluci více látek. Jelikož jsou však tyto látky většinou v minoritním zastoupení, tento nežádoucí jev výsledky analýzy příliš neovlivňuje. Celkově lze konstatovat, že na použitém GC-MS systému dochází k uspokojivému dělení vzorku, které je srovnatelné s dělením na klasických GC-FID systémech využívajících zpravidla kolony o délce 50 - 60 m. Analýza na použitém GC-MS systému přitom trvá přijatelných 30 min. Problém koeluce některých látek se dá navíc řešit s pomocí softwaru na dekonvoluci chromatografických pík, který pracuje s hmotnostními spektry.

Celkem bylo identifikováno 295 složek automobilového benzínu. Retenční data spolu s hmotnostními spektry identifikovaných látek byla využita pro proceduru automatizované identifikace benzinových složek. Automatizovaná identifikace látek byla odladěna pro automobilové benziny, u kterých je možné provést i detailní kvantifikaci.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu č. MSM 6046137304.

Literatura

1. Kuraš M., Hála S.: Journal of Chromatography 51, s. 45-57 (1970)
2. Van Den Dool, Kratz P.D.: Journal of Chromatography II, s. 463-471 (1963)
3. Erdely L., Takács J., Szalásny É.: Journal of Chromatography 46, s. 20-32 (1970)
4. Guan Y., Kiraly J., Rijks A.: Journal of Chromatography 472, s. 129-143 (1989)

5. Cramers C.A. a kol.: Journal of Chromatography 279, s. 83-89 (1983)
6. Vezzani S. a kol.: Journal of Chromatography A 848, s. 229-238 (1999)
7. Roussis G.S., Fitzgerald W.P.: Energy Fuels 15, s. 477-486 (2001)
8. White C.M., Hackett J., Anderson R.R., Kail S., Spock P.S.: Journal of High Resolution Chromatography 15, s. 105-120 (1992).

Summary

*J. Káňa, M. Novák and P. Šimáček
Department of Petroleum Technology and Alternative
Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*

Application of Fast GC-MS in gasoline analysis

The aim of this work is to demonstrate application of fast GC-MS in gasoline analysis. There are discussed optimization of chromatographic conditions, identification and quantification of gasoline components in this paper. Applied optimized procedure on given apparatus showed (had) satisfying chromatographic separation and took acceptable 30 min. At the end there were identified 295 components present in gasoline. Automated software identification of gasoline components was tuned up for automotive gasoline.