

OBECNÉ METODY HODNOCENÍ PALIV I: STANOVENÍ PRVKŮ A NEUHLOVODÍKOVÝCH SLOUČENIN

Martin Staš, Petr Baroš, Lukáš Matějovský, Hugo Kittel, Pavel Šimáček

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5, 166 28 Praha, Martin.Stas@vscht.cz*

Tento článek je prvním ze série článků zaměřených na představení společných metod pro hodnocení plyných, kapalných a tuhých konvenčních i alternativních paliv. V textu je prezentován přehled stanovovaných prvků a jejich neuhlovodíkových sloučenin pro jednotlivá kapalná a plynná paliva. Dále jsou prezentovány metody pro stanovení těchto analytů a diskutován je také význam těchto stanovení. Důraz je kladen zejména na normované parametry a zkoušky, ale v některých případech jsou diskutované i nenormované zkoušky, resp. normami nevyžadovaná stanovení. Hlavním cílem článku je poskytnout ucelený přehled toho, které prvky a sloučeniny se sledují u jednotlivých paliv, proč se tyto analyty sledují a jaké metody se za tímto účelem používají.

Klíčová slova: kapalná paliva, plynná paliva, konvenční paliva, alternativní paliva, prvková analýza

Došlo 20. 02. 2023, přijato 22. 05. 2023

1. Úvod

Hlavními složkami minerálních paliv vyráběných z ropy, anebo zemního plynu jsou uhlovodíky. Kromě majoritních prvků, tedy uhlíku a vodíku, obsahují tato paliva další minoritní prvky jako např. síru, dusík, kyslík, kovy a další, viz tab. 1. Konvenční automobilový benzín nebo motorová nafta obsahují kromě uhlovodíkového základu také biosložky, které významně ovlivňují prvkové složení těchto paliv. Zdrojem biosložek je biomasa, jedná se tedy o nefosilní, obnovitelný původ. Jako biosložky se u benzínů uplatňují zejména bioethanol nebo bioethyl(*terc*-butyl)ether (bio ETBE), případně jiné bioalkoholy nebo bioethery. V případě motorové nafty plní funkci biosložky nejčastěji tzv. methylestery mastných

kyselin (*Fatty Acid Methyl Ester*, FAME). Z povahy všech těchto biosložek je zřejmé, že kromě uhlíku a vodíku obsahují i významné množství kyslíku, který v minerálních palivech v takové koncentraci není přítomen.

Podobně jako konvenční, tak také alternativní paliva obsahují kromě majoritních prvků i prvky minoritní. Biosložky mohou obsahovat i nečistoty, které pocházejí z procesu jejich výroby, např. glycerol, methanol, glyceridy a vyšší mastné kyseliny z výroby FAME. Dále paliva obsahují různá technologická, a především produktová aditiva, která zlepšují jejich užitné vlastnosti. Tato aditiva mohou být rovněž zdrojem minoritních prvků. Tyto minoritní prvky a sloučeniny mohou v určitých koncentracích negativně ovlivňovat vlastnosti paliva.

Tab. 1: Sledované prvky u kapalných paliv

Tab. 1: Monitored elements for liquid fuels

Palivo	Norma ČSN	Síra (mg/kg)	Kyslík (% m/m)	Mangan (mg/L)	Fosfor (mg/L)	Na+K (mg/kg)	Ca+Mg (mg/kg)	Měď (mg/kg)	Olovo (mg/L)
E5	EN 228+A1		<2,7						
E10			<3,7	<2	–	–	–	–	<5
E85	EN 15293		–	–	<0,15	–	–	–	–
E95	65 6513		–	–	<0,2	–	–	<0,1	<2,5
Ethanol	EN 15376		–	–	<0,15	–	–	<0,1	–
FAME	EN 4214+A2	<10	–	–	<4	<5	<5	–	–
B7	EN 590		–	<2	–	–	–	–	–
B10	EN 16734		–	<2	–	–	–	–	–
B20, B30	EN 16709		–	<2	–	–	–	–	–
SMN 30	65 6508		–	–	–	–	–	–	–
ŘO	65 6516		–	–	<12	–	<20	–	–
PMN	EN 15940	<5	–	<2	–	–	–	–	–

*SMN = směsná motorová nafta, ŘO = řepkový olej, PMN = parafinická motorová nafta

Článek představuje přehled prvků a neuhlovodíkových sloučenin, jejichž obsah se sleduje u kapalných a plyných konvenčních i alternativních paliv. Prezentujeme rovněž metody stanovení těchto analytů a důvod jejich sledování. Důraz je kladen na parametry a zkoušky předepsané příslušnými normami. V menší míře jsou však diskutovány i parametry a alternativní metody, které nejsou pro příslušné palivo předepsány žádnou normou.

2. Kapalná paliva – stanovení prvků a neuhlovodíkových sloučenin

Prvková nebo také elementární analýza zahrnuje stanovení celkového obsahu vybraných kovových a nekovových prvků v tuhých, kapalných anebo plyných vzorcích. Sledované prvky u jednotlivých kapalných paliv jsou uvedeny v tab. 1. Ke stanovení elementárního složení lze použít víc analytických metod, jejichž přehled je uveden v tab. 2 a v dalších kapitolách. V závislosti na použité metodě lze v rámci jedné analýzy stanovit jeden anebo také více prvků.

2.1. Charakteristika a rozdělení metod

Metody pro stanovení vybraných prvků a jejich sloučenin uvedené v tab. 2 budou dále blíže představeny v kap. 2.1.1–2.1.8. Nejvíce pozornosti bude věnováno klasické elementární analýze (CHNS), která je diskutována v kap. 2.1.1. K této metodě je totiž k dispozici pouze poměrně málo odborné literatury. U zbylých metod (2.1.2–2.1.8) bude představen pouze princip stanovení, jelikož se jedná o dobře známé metody podrobně diskutované v mnoha odborných publikacích.

2.1.1 Stanovení obsahu uhlíku, vodíku, dusíku a síry

Princip tohoto stanovení spočívá ve spálení vzorku v proudu kyslíku za teploty přibližně 1000–1200 °C. Majoritní prvky v organickém vzorku, tedy obvykle uhlík a vodík, méně často také dusík, síra a kyslík, jsou převedeny na plyné produkty. Tyto plyny, které obsahují oxid uhličitý, vodu, dusík, oxidy dusíku a síry a zbytky kyslíku, jsou následně podrobeny katalytické redukci, při které se redukují oxidy dusíku na dusík a oxid siřičitý. Plyné produkty jsou následně dočištěny a rozděleny na jednotlivé složky a následně analyzovány na vhodném detektoru. Hlavní omezení tohoto stanovení jsou následovná: (i) nelze rozlišit organicky a anorganicky vázané prvky, (ii) kyslík nelze stanovit přímo, ale pouze dopočtem do 100 % a (iii) obsahuje-li vzorek fluor, nelze stanovit síru [1-3].

Stanovení CHNS v podstatě představuje analogii k plynově-chromatografické (GC) analýze, jak vyplývá z následujícího schématu:

- GC: nástřik → odpaření → separace → detekce,
- CHNS: vstup → spálení → separace → detekce.

Vstup vzorku představuje mechanické zavedení vzorku do přístroje takovým způsobem, aby se zabránilo kontaminaci přístroje vzduchem [1-3].

Tab. 2: Metody pro stanovení prvků a neuhlovodíkových sloučenin v kapalných palivech

Tab. 2: Methods for the analysis of elements and non-hydrocarbon compounds in liquid fuels

Metoda	Parametr	Palivo
CHNS (spálení, GC-TCD/IČ)	Obsah uhlíku	vybraná alternativní paliva (bio-oleje, pyro- lyzní oleje)
	Obsah vodíku	
	Obsah dusíku	
	Obsah síry	
UV-FLU	Obsah síry	ethanol, EX, BX, SMN 30, ŘO, PMN
Chemilumi- niscence	Obsah dusíku	vybraná syntetická paliva (bio-oleje, pyro- lyzní oleje)
FTIR	Obsah FAME	B7, B10, B20, B30, SMN 30, PMN
FAAS	Obsah fosforu	ethanol, E95
	Obsah manganu	E5, E10
	Obsah olova	E5, E10, E95
ETA-AAS	Obsah mědi	ethanol
ICP-OES	Obsah síry	ethanol
	Obsah fosforu	FAME, ŘO
	Obsah manganu	E5, E10, B7, B10, B20, B30, PMN
	Obsah mědi	ethanol
	Na+K, Ca+Mg	FAME (B100), ŘO
XRF-ED	Obsah síry	BX, E5, E10
XRF-WD	Obsah síry	ethanol, EX, BX, SMN 30, ŘO, PMN
GC	Obsah kyslíku a kyslíkatých sl.	E5, E10, E85, FAME (B100)

*EX = E5, E10, E85, E95; BX = B7, B10, B20, B30, B100

GC = plynová chromatografie, TCD = tepelně-vodivostní detektor, IČ = infračervený detektor, UV-FLU = fluorescence v ultrafialové oblasti, FTIR = infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, ICP-OES = optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, FAAS = plamenová atomová absorpční spektrometrie, ETA-AAS = atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací, XRF-ED = energiově-disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie, XRF-WD = vlnově-disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie

Spálení vzorku zahrnuje *oxidační a redukční část*. *Oxidační část* zahrnuje spálení vzorku v proudu kyslíku při teplotách asi 1000 až 1200 °C. Spaliny jsou vedeny nosným plynem (heliem nebo argonem) přes sloupec oxidačního činidla, kterým bývá nejčastěji oxid wolframový nebo oxid měďnatý. Vzorek se spaluje v nadbytku kyslíku a produkty spálení jsou oxid uhličitý, voda, dusík, oxidy dusíku, oxidy síry a zbytky kyslíku, případně halogenodíky. *Redukční část* zahrnuje katalytickou redukci spalin na měděných pilinách při teplotách cca 800 °C. Dochází zde k (i) redukci oxidů dusíku na dusík, (ii) redukci oxidu siřičitého na oxid siřičitý a (iii) zachycení

zbytkového kyslíku na měděných pilinách ($2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$). Záchyt kyslíku je velmi důležitý, protože pokud by se kyslík dostal do tepelně-vodivostního (TCD) detektoru, tak by se falešně interpretoval jako dusík. Redukční část zahrnuje také malou vrstvu stříbrné vaty, která zachytí většinu halogenů. Redukční část opouští pouze oxid uhličitý, voda, dusík a oxid siřičitý spolu s nosným plynem [1,2].

Separace plyných produktů probíhá různými způsoby v závislosti na výrobci přístroje; nejčastější jsou následovné postupy: (i) separace na krátké chromatografické koloně, (ii) separace systémem purge & trap a (iii) systém bez separace za využití selektivních detektorů. *Separace na krátké chromatografické koloně* je typická pro přístroje Thermo a Perkin-Elmer [2]. Jedná se o GC separaci, nevýhodou však je, že kolona pojme jen malý objem plynu. Z toho plyne, že u přístrojů s kolonou se pracuje jen s malou navázkou vzorku (typicky 1 až 2 mg), což může zapříčinit větší zatížení výsledku chybou. S tím je také spojen větší nárok na čistotu a homogenitu vzorků [2].

Separace purge & trap je typická pro přístroje Elementar [1]. Jedná se o systém tří náplňových kolon tvaru písmena „U“ naplněných selektivní stacionární fází. Kolona pro oxid uhličitý interaguje pouze s oxidem uhličitým, kolona pro vodu interaguje pouze s vodou a kolona pro oxid siřičitý interaguje pouze s oxidem siřičitým. Dusík není zachytáván na žádné koloně. Nosný plyn vede směs oxidu uhličitého, vody, oxidu siřičitého a dusíku skrze kolony, přičemž jsou postupně ze směsi desorbovány oxid uhličitý, voda a oxid siřičitý na svých kolonách a dusík prochází nezachycen do detektoru. Následně jsou pak kolony vyhřáté na teplotu kolem 200 °C a tím dochází k vytěsnění adsorbovaného analytu. Vyhřívání kolon se provádí v časovém sledu, nejprve se desorbuje oxid uhličitý, následně voda a oxid siřičitý. Existuje také varianta s jednou kolonou, ze které se zachycené produkty (oxid uhličitý, voda, oxid siřičitý) uvolňují ohřevem ve třech teplotních rampách. Výhoda systému purge & trap spočívá v tom, že systém umožňuje pracovat s velkým objemem plynu. Je možno spalovat i 100 mg vzorku. Naopak nevýhodou je, že kolony jsou poškozovány agresivními spaliny. Zejména kolona pro oxid siřičitý trpí na poškození fluorem. Fluorovaným vzorkům je nejlepší se vyhnout nebo zvolit mód CHN, tedy bez stanovení síry [1].

Systém bez separace je typický pro přístroje LECO [3]. Separace není nutná, jelikož LECO využívá tři selektivní IČ detektory, a to pro oxid uhličitý, vodu a oxid siřičitý [3]. Směs nosného plynu s oxidem uhličitým, vodou, dusíkem a oxidem siřičitým postupně prochází přes tyto detektory a postupně je změřen obsah uhlíku, vodíku a síry (CHS). Následně celá směs projde trubicí obsahující vhodné sorbenty, které trvale zachytí vodu (sorbent chloristan hořečnatý) a také oxid uhličitý a oxid siřičitý (oba sorbenty na bázi hydroxidu sodného). Zůstane tedy jen směs nosného plynu s dusíkem, která prochází TCD detektorem, jelikož dusík nelze stanovit IČ detektorem [3].

2.1.2 UV fluorescence (UV-FLU)

UV fluorescenční analýza se v analytice paliv používá pro stanovení stopových koncentrací síry, zejména v kapalných, ale také v plyných a tuhých palivech. Princip stanovení síry UV fluorescencí spočívá v řízeném spalování vzorku kyslíkem v pyrolýzní peci za teplot 800–1100 °C v atmosféře inertního plynu [4]. V průběhu spalování sirných látek přechází sira na oxid siřičitý a oxid sírový, přičemž za podmínek spalování významně převažuje oxid siřičitý. V důsledku interakce s ultrafialovým zářením (190–230 nm) je oxid siřičitý excitován a při následné deexcitaci vyzářuje energii ve formě fluorescenčního ultrafialového záření, které se detekuje fotonásobičem. Obsah síry se vypočte z externí kalibrace sestavené pomocí vhodných sirných standardů [4].

2.1.3 Chemiluminiscenční analýza

Chemiluminiscenční analýza se v analytice paliv používá pro stanovení stopových koncentrací dusíku v kapalných, plyných a tuhých palivech. Princip chemiluminiscenčního stanovení dusíku spočívá ve spálení vzorku kyslíkem v pyrolýzní peci za teplot 800–1100 °C v atmosféře inertního plynu [5,6]. Při spalování dusíkatých látek přechází dusík na oxid dusnatý a oxid dusičitý, přičemž za podmínek spalování významně převažuje oxid dusnatý, který je excitován v důsledku oxidační reakce s ozonem, při které vzniká oxid dusičitý a při deexcitaci je vyzářeno chemiluminiscenční záření v rozsahu vlnových délek 590–2500 nm. Obsah dusíku se vypočte z externí kalibrace sestavené pomocí vhodných dusíkatých standardů [5,6].

2.1.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Metoda FTIR se v analytice paliv používá zejména ke stanovení obsahu FAME (bionafty) v příslušných palivech. Jedná se o paliva B7, B10, B20, B30, SMN 30 a PMN, ve kterých je příslušnými normami stanoven limitní obsah FAME. Pro ověření plnění tohoto požadavku se provádí zkouška založená na využití FTIR, která je popsána v normě ČSN EN 14078 [7]. Princip metody spočívá ve využití selektivní absorpce infračerveného záření FAME v oblasti vlnočtu 1745 cm^{-1} .

Touto metodou lze stanovit obsah FAME v příslušných palivech v rozmezí koncentrací 0,05–3 % a 3–20 % (V/V) [7]. Po vhodném naředění lze stanovit i vyšší obsahy FAME, např. pro paliva B30 a SMN 30 [7].

2.1.5 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS představuje jednu z nejběžnějších metod anorganické prvkové analýzy. Tato metoda umožňuje stanovit téměř 70 prvků v hmotnostních koncentracích od přibližně 0,1 $\mu\text{g/L}$ do 0,1 g/L [8]. Vyhodnocuje se záření absorbované volnými atomy vzorku v plyném stavu.

V prvkové analýze paliv se AAS uplatňuje v několika modifikacích lišících se ve způsobu provedení atomizace, tedy převedení vzorku do stavu volných atomů v plyném stavu. Jedná se buď o AAS s atomizací v plamenu (FAAS) nebo s elektrotermickou atomizací (ETA-

AAS). FAAS se používá při stanovení fosforu (ethanol, E95), manganu (E5, E10) a olova (E5, E10, E95). Metoda ETA-AAS se používá pro stanovení mědi v ethanolu dle ČSN EN 15376, viz tab. 2.

2.1.6 Optická emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie nebo častěji optická emisní spektrometrie (OES, z angl. *Optical Emission Spectrometry*) představuje další techniku, kterou lze provádět prvkovou analýzu. Princip spočívá ve sledování záření emitovaného excitovanými volnými atomy vzorku [8]. V porovnání s AAS je OES konstrukčně složitější a nákladnější, ale je vhodnější pro víceprvkovou analýzu [8]. V analytice paliv se uplatňuje zejména v provedení s atomizací pomocí indukčně vázaného plazmatu (ICP-OES), a to při stanovení fosforu, manganu, mědi, alkalických kovů a kovů alkalických zemin, viz tab. 2.

2.1.7 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF, z angl. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) je založena na sledování sekundárního charakteristického rentgenového záření produkovaného atomy vzorku [8]. Při této metodě dopadají na vzorek fotony primárního rentgenového záření, jehož účinkem dochází u vzorku k vybuzení sekundárního rentgenového záření. Existují dva základní typy XRF spektrometrů, a to vlnově disperzní (WD-XRF) a energiově-disperzní (ED-XRF) [8]. Schéma vlnově-disperzních strojů je následovné: (i) buzení charakteristického sekundárního rentgenového záření, (ii) monochromatizace vybuzeného záření, (iii) detekce záření a (iv) vyhodnocení spektra [8].

Stroje energiově-disperzní neobsahují na rozdíl od tohoto schématu monochromátor. Funkci monochromátoru přebírá detektor [8].

2.1.8 Plynová chromatografie (GC)

GC stanovení se uplatňuje při obsahu kyslíkatých sloučenin u paliv benzínového typu, dále pro stanovení obsahu kyslíkatých sloučenin v bionaftě, viz kap. 2.3. GC stanovení se rovněž používá pro stanovení vybraných sloučenin v plynných palivech na bázi zemního plynu a biomethanu, viz kap. 3.1.

2.2. Stanovení obsahu síry, sírných a dusíkatých sloučenin

2.2.1 Síra a sloučeniny síry

Sírné sloučeniny jsou přirozenou součástí ropných paliv. Ke kontaminaci sloučeninami síry může docházet také při výrobě bioethanolu nebo bionafty. Ve stopovém množství (viz tab. 6) se sloučeniny síry mohou také nacházet v plynných palivech. Přítomnost sloučenin síry v palivech je silně nežádoucí. Důvodem jsou environmentální problémy spojené se spalováním sloučenin síry, při kterém vzniká oxid siřičitý. Síra je rovněž významným katalytickým jedem, což se týká jak technologií pro výrobu komponent motorových paliv (katalytický reforming, izomerace, alkylace, polymerace), tak katalyzátorů

ve vozidlech. Na druhé straně je nutno zmínit, že sloučeniny síry mají pozitivní vliv na mazivost paliv a některé sírné sloučeniny rovněž působí jako přirozené antioxidanty.

Pro většinu kapalných alternativních paliv uvedených v tabulkách 1 a 3 je maximální povolený limit pro celkový obsah síry 10 mg/kg. Výjimkou jsou parafinické motorové nafty (PMN) dle ČSN EN 15940+A1+AC, které mají povolený obsah síry ještě nižší, a to až 5 mg/kg [9]. Pro stanovení takto nízkých koncentrací síry se používají metody založené na rentgenové nebo UV fluorescenci nebo metoda ICP-OES, viz tab. 3.

Tab. 3: Přehled metod specifikujících obsah síry v kapalných palivech

Tab. 3: Overview of methods for the sulfur content in liquid fuels

Norma ČSN	Palivo	Obsah síry (mg/kg)	Stanovení dle ČSN EN	Metoda
EN 15376	Ethanol	<10	15485	XRF-WD
			15486	UV-FLU
			15837	ICP-OES
EN 228+A1	E5, E10		ISO 13032	XRF-ED
			ISO 20846	UV-FLU
			ISO 20884	XRF-WD
EN 15293	E85		16997	XRF-WD
			65 6513	E95
			15486	UV-FLU
EN 14214+A2	FAME		ISO 13032	XRF-ED
			ISO 20846	UV-FLU
EN 590	B7		ISO 20884	XRF-WD
EN 16734	B10			
EN 16709	B20, B30			
65 6508	SMN 30		ISO 20846	UV-FLU
65 6516	ŘO		ISO 20884	XRF-WD
EN 15940+A1+AC	PMN	<5		

Samotný postup stanovení síry UV fluorescencí je specifikován v několika ČSN EN normách, které jsou uvedené v tab. 3. Kromě těchto norem jsou k dispozici také ASTM normy, které specifikují stanovení síry v palivech UV fluorescencí, a to např. ASTM D5453 [10] nebo D7183 [11]. První norma popisuje stanovení síry pro kapalně uhlovodíky s body varu 25–400 °C, kinematickou viskozitou 0,2–10 mm²/s při 20 °C a s obsahem síry od 1 do 8000 mg/kg. Vzorky lze dávkovat objemově (stříkačkou) nebo hmotnostně (lodičkou) [10]. Druhou normu (D7183) lze použít pro aromatické frakce s obsahem síry 0,1–10 mg/kg [11].

V ethanolu dle ČSN EN 15376 se kromě celkového obsahu síry stanovuje také obsah síranů. Příslušné stanovení je popsáno v kap. 2.4.6.

Samostatnou kapitolou jsou biooleje z pyrolýzy plastů a biomasy nebo hydrotermálního zkapalňování biomasy, jejichž obsahy síry jsou řádově vyšší než u paliv uvedených v tab. 1 a k jejich stanovení se obvykle používá klasická elementární analýza CHNS. Jako alternativu však lze použít i metody popsané výše.

2.2.2 Dusík a sloučeniny dusíku

Dusíkaté sloučeniny jsou přirozenou složkou ropy a ropných paliv, jsou součástí technologických kapalin používaných při zpracování ropy (aminy používané pro vypírání sírných sloučenin), součástí aditiv, které se používají k ochraně výrobních zařízení rafinerie (např. inhibitory koroze) nebo ke zlepšení užitných vlastností produktů (např. zlepšovač cetanového čísla).

Stanovení dusíku a/nebo dusíkatých sloučenin se běžně provádí v surovinách při výrobě komponent pro motorová paliva, ale není předepsáno pro žádná paliva uvedená v tab. 1. Pro tato paliva však lze stanovení dusíku provádět jako doplňkovou analýzu. Nejčastěji se dusík stanovuje v méně ušlechtilých alternativních kapalných palivech, jako jsou například biooleje z pyrolýzy nebo hydrotermálního zkapalňování biomasy.

Stanovení dusíku v kapalných palivech se nejčastěji provádí s využitím chemiluminiscence podle postupů popsaných v normách ASTM D4629 [6] a ASTM D5762 [5]. Tyto normy popisují stanovení obsahu dusíku pro kapalné uhlovodíky s body varu 50–400 °C, kinematickou viskozitou 0,2–10 mm²/s při 20 °C a s obsahem dusíku od 0,3 do 100 mg/kg [5,6]. Normy se liší ve způsobu zavedení vzorku. Vzorek je zaváděn buď objemově (stříkačkou) – D4629 [6], nebo hmotnostně (lodičkou) – D5762 [5]. Vyšší obsahy dusíku lze alternativně stanovit i metodou CHNS popsanou v kap. 2.1.1. Dusík se v tomto případě stanovuje TCD detektorem, mez detekce se pohybuje na úrovni 0,05 % (m/m).

2.3. Stanovení obsahu kyslíku a kyslíkatých sloučenin

Jak je patrné z tabulek 1 a 4, obsah kyslíku anebo kyslíkatých sloučenin se sleduje pro ethanol, ethanol-benzinová paliva, bionaftu a směsná paliva obsahující bionaftu. Sledované parametry jsou podrobně specifikované v tab. 4.

2.3.1 Ethanol a ethanol-benzinová paliva

Obsah kyslíku a vybraných kyslíkatých sloučenin v ethanolu a ethanol-benzinových palivech se stanovuje téměř výhradně metodou GC. Toto stanovení kyslíkatých sloučenin v ethanolu a ethanol-benzinových palivech zahrnuje metody konvenční (jednorozměrné) a vícerozměrné plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem (FID), případně se selektivním detektorem typu O-FID. Přehled těchto metod včetně podrobnějšího popisu je uveden v našem dřívějším článku [12].

Alternativní metodu ke GC stanovení celkového obsahu kyslíku v benzínech představuje reduktivní pyrolýza popsaná v ASTM D5622 [13]. Stanovení spočívá v

převedení kyslíku na oxid uhelnatý působením vysoké teploty, typicky 1000 až 1400 °C za podmínek pyrolýzy, tedy bez přístupu vzduchu. Konverze kyslíku na oxid uhelnatý je podpořena přítomností redukčního činidla v pyrolýzní trubici. Tuto funkci plní uhlík nanesený na platině nebo skelný uhlík. Pyrolýzní plyny jsou pak sušeny, následně je odseparován oxid uhelnatý, který je posléze detekován pomocí TCD nebo IČ detektoru [13]. Rozšířit o stanovení kyslíku lze i klasický CHNS analyzátor. Nelze však najednou měřit CHNSO, protože CHNS stanovení je založeno na spálení (oxidaci), kdežto stanovení kyslíku je založeno na pyrolýze [13].

2.3.2 Směsná paliva s obsahem bionafty

V bionaftě, obsahující min. 96,5 % (m/m) FAME, směsných palivech s obsahem bionafty (B7, B10, B20, B30 a SMN 30) a také v parafinické motorové naftě (HVO, nafta z Fischer-Tropschovy syntézy) se nesleduje celkový obsah kyslíku, ale obsah vybraných kyslíkatých sloučenin. Přehled těchto sloučenin, resp. sledovaných parametrů je uveden v tab. 4.

Ve směsných palivech obsahujících bionaftu se stanovuje obsah FAME s využitím metody FTIR, viz kap. 2.1.4. Jako alternativní metodu pro toto stanovení lze použít metodu GC.

V bionaftě se kromě obsahu FAME sleduje obsah řady dalších kyslíkatých sloučenin, jako např. obsah glyceridů, methanolu, methylesterů polynenasycených mastných kyselin, glycerolu a další, viz tab. 4. Tyto parametry se stanovují metodami GC, které jsou podrobně diskutovány v našem dřívějším článku [14].

2.4. Ostatní prvky

Tabulka 5 obsahuje přehled jiných prvků, než síry, dusíku a kyslíku, sledovaných v jednotlivých kapalných palivech včetně příslušných analytických metod.

Z dalších nekovových a kovových prvků se u paliv diskutovaných v tomto článku stanovují fosfor, mangan, měď, olovo a vybrané kovy skupin I. a II.A (sodík + draslík a vápník + hořčík), viz tab. 1. Ke stanovení těchto prvků se používají metody FAAS a ICP-OES.

2.4.1 Obsah fosforu

Hlavním zdrojem fosforu v konvenčních palivech je kyselina fosforečná, která se používá jako katalyzátor při výrobě oligomerátu, jakožto komponenty automobilového benzínu nebo motorové nafty. Fosfor je ale také přirozenou součástí rostlin, ve kterých se nachází zejména ve formě fosfolipidů. Mezi paliva obsahující fosfor tedy lze zařadit zejména čistá biopaliva nebo směsná paliva s vyšším obsahem biopaliv, viz tab. 1. Vyšší obsahy fosforu mohou mít negativní vliv na životnost filtrů pevných částic a katalyzátoru [15,16].

Ke stanovení obsahu fosforu lze použít metody FAAS anebo metodu ICP-OES, viz tab. 5. Pro ethanol a paliva E85 a E95 je předepsaná metoda založená na FAAS specifikovaná v normě ČSN EN 15487 [17].

Tab. 4: Přehled metod pro stanovení obsahu kyslíku a sloučenin kyslíku v kapalných palivech**Tab. 4:** Overview of methods for the determination of oxygen content and oxygen-containing compounds content in liquid fuels

Norma ČSN	Palivo	Parametr	Limit	Jednotka	Stanovení dle ČSN EN	Metoda
EN 15376	Ethanol	Obsah ethanolu + vyšších nasycených alkoholů	>98,7	% (m/m)	15721	GC-FID
		Obsah vyšších nasycených (C ₃ –C ₅) monoalkoholů	<2,0			
		Obsah methanolu	<1,0			
EN 228+A1	E5	Obsah kyslíku	<2,7	% (m/m)	1601	GC-O-FID
		Obsah ethanolu	<5,0	% (V/V)	13132	GC-GC-FID
		Obsah methanolu	<3,0		22854	MD-GC-FID
	E10	Obsah kyslíku	<3,7	% (m/m)		
		Obsah ethanolu	<10,0	% (V/V)		
		Obsah methanolu	<3,0			
		Obsah isopropanolu	<12,0			
		Obsah isobutanolu	<15,0			
		Obsah <i>t</i> -butanolu	<15,0			
		Obsah C ₅₊ etherů	<22,0			
		Obsah jiných kyslíkatých látek	<15,0			
EN 15293	E85	Vyšší nasycené (C ₃ –C ₅) monoalkoholy	<6,0	% (V/V)	22854	MD-GC-FID
		Ethanol + vyšší nasycené alkoholy	50–85 ^a			
		Obsah methanolu	<1,0		16761-1 16761-2	GC-FID
65 6513	E95	Obsah ethanolu	>95,8	% (V/V)	15721	GC-FID
		Obsah methanolu	<100	mg/L		
		Obsah aldehydu (jako acetaldehyd)	<0,0025	% (m/m)		
		Obsah esteru (jako ethylacetát)	<0,1			

*GC-FID = plynová chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem, O-FID = kyslíkový FID detektor, HT-GC = vysokoteplotní plynová chromatografie, MDGC = multidimenzionální plynová chromatografie, HS = headspace, FTIR = infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Tab. 4 (pokračování): Přehled metod pro stanovení obsahu kyslíku a sloučenin kyslíku v kapalných palivech
Tab. 4 (continued): Overview of methods for the determination of oxygen content and oxygen-containing compounds content in liquid fuels

Norma ČSN	Palivo	Parametr	Limit	Jednotka	Stanovení dle ČSN EN	Metoda
EN 14214+A2	FAME (Bionafta)	Methylestery s více nenasyčenými vazbami (≥ 4 dvojně vazby)	<1,0	% (m/m)	15779	GC-FID
		Obsah methylesterů mastných kyselin	>96,5		14103	GC-FID
		Methylester kyseliny linolenové	<12,0			
		Obsah monoglyceridů	<0,70		14105	HT-GC-FID
		Obsah diglyceridů	<0,20			
		Obsah triglyceridů	<0,20			
		Volný glycerol	<0,02		14105	HT-GC-FID
					14106	GC-FID
		Celkový glycerol	<0,25		14105	HT-GC-FID
		Obsah methanolu	<0,20		14110	HS-GC-FID
EN 590	B7	Obsah FAME	<7,0	% (V/V)	14078	FTIR
EN 16734	B10		<10,0			
EN 16709	B20		14–20			
	B30		24–30			
65 6508	SMN 30		>30,0			
65 6516	ŘO	–	–	–	–	–
EN 15940+A1+AC	PMN	Obsah FAME	<7,0	% (V/V)	14078	FTIR

*GC-FID = plynová chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem, O-FID = kyslíkový FID detektor, HT-GC = vysokoteplotní plynová chromatografie, MDGC = multidimenzionální plynová chromatografie, HS = headspace, FTIR = infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

2.4.2 Obsah manganu

Mangan se v palivech nachází obvykle ve formě trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)manganu [16,18]. Tato látka se zejména v minulosti přidávala do automobilových benzínů jako antidetonační přísada, ale nikoliv v českých rafineriích. Některé sloučeniny s obsahem manganu měly rovněž omezené využití jako přísady zvyšující elektrickou vodivost paliva nebo snižující emise částic. Vyšší obsahy manganu však mají negativní vliv na katalyzátor v automobilech a také na lidské zdraví, proto se od sloučenin manganu postupně upouští.

2.4.3 Obsah mědi

Měď může být v nízkých koncentracích obsažena v minerálním benzínu [19]. Ke kontaminaci mědi může také docházet při výrobě bioethanolu [20]. Přítomnost mědi může zvyšovat náchylnost paliva k oxidačním reakcím a následně také ke tvorbě tuhých pryskyřičných usad [19,20]. Pro bioethanol dle ČSN EN 15376 a palivo

E95 je proto stanoven maximální povolený obsah mědi na 0,1 mg/kg [21,22].

Obsah mědi lze stanovit podle ČSN EN 15488 [23] a ČSN EN 15837 [24], viz tab. 5. ČSN EN 15488 popisuje stanovení mědi metodou AAS s elektrotermickou atomizací [23]. Touto metodou lze měď stanovit v rozmezí obsahů 0,07–0,20 mg/kg [23]. Toto stanovení je předepsáno pro ethanol dle ČSN EN 15376 a palivo E95. Pro ethanol je ještě předepsaná metoda ICP-OES popsaná v ČSN EN 15837 [24]. Touto metodou lze stanovit měď v obsazích od 0,050 do 0,300 mg/kg. Kromě mědi lze takto stanovit ještě síru a fosfor [24].

2.4.4 Obsah olova

Sloučeniny olova se v minulosti přidávaly do automobilových benzínů za účelem zvýšení oktanového čísla v koncentracích až 1,4 g/L. Jednalo se především o tetramethyl- a tetraethylolovo. V dnešní době se již sloučeniny olova do autobenzínů nepřidávají nikde na světě.

Tab. 5: Ostatní prvky sledované u kapalných paliv
Tab. 5: Other elements monitored in liquid fuels

Palivo	Prvek (limit)	Stanovení dle ČSN EN	Metoda
	Fosfor (mg/L)		
Ethanol	<0,15	15487 15837	FAAS ICP-OES
E85		15487	FAAS
E95	<0,20	15487	FAAS
	Fosfor (mg/kg)		
FAME	<4,0	14107, 16294	ICP-OES
ŘO	<3,0		
	Mangan (mg/L)		
E5, E10	<2,0	16135 16136	FAAS ICP-OES
BX, PMN		16576	ICP-OES
	Měď (mg/kg)		
Ethanol	<0,100	15488 15837	ETA-AAS ICP-OES
E95		15488	ETA-AAS
	Olovo (mg/L)		
E5, E10	<5,0	237	FAAS
E95	<2,5		
	Na+K (mg/kg)		
FAME	<5,0	14108 14109 14538	FAAS FAAS ICP-OES
	Ca+Mg (mg/kg)		
FAME	<5,0	14538	ICP-OES
ŘO	<1,0		

*BX = B7, B10, B20, B30

V českých rafineriích byl přídavek olova ukončen od 1. ledna 2001 [25]. Důvodem byly značné negativní účinky olova na životní prostředí a lidské zdraví a rovněž skutečnost, že olovo je katalytickým jedem pro katalytické systémy čištění výfukových plynů. Spalování paliv s vyšším obsahem olova může také vést k zanášení spalovacího prostoru tuhými produkty spalování.

Kvůli riziku kontaminace benzínů sloučeninami olova při skladování ve starších nádržích nebo cisternách je předepsán limitní obsah olova pro benzíny E5 a E10 [16]. Maximální limit pro obsah olova je také uveden ve

starší normě ČSN 65 6513, která specifikuje technické požadavky a metody zkoušení pro palivo E95 [22].

Obsah olova v palivech E5, E10 a E95 se stanovuje metodou plamenové atomové absorpční spektroskopie specifikované ve starší normě ČSN EN 237 [26]. Při tomto stanovení se vzorek naředěný v methyl(isobutyl)ketonu po působení jodu přivádí do vzduch/acetylenového plamene spektrometru. Absorbance se měří při 217,0 nm a obsah olova se počítá pomocí externí kalibrace. Metoda je určena pro stanovení olova v benzínu v rozmezí od 2,5 do 10 mg/L [26].

Olovo lze (spolu s manganem) v benzínech stanovit rovněž metodou XRF. Stanovení je popsáno v ASTM D5059 [27].

2.4.5 Obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemí

Při výrobě komponent pro motorová paliva se používá hydroxid sodný jako katalyzátor v technologii MEROX pro rafinaci benzínu z fluidního katalytického krakování a při neutralizaci zbytků kyseliny z alkylace. Hydroxid nebo methanolát sodný se používá rovněž jako katalyzátor při výrobě FAME. Sodík a draslík byl obsažen v aditivech proti zatloukání ventilových sedel, jako byl např. slovenský Anabex, který již v devadesátých letech minulého století nahrazoval v této funkci olovnaté přísady. Stanovení alkalických kovů je z paliv diskutovaných v tomto článku předepsáno pouze pro FAME. Pro FAME je předepsána maximální suma obsahu sodíku a draslíku, viz tab. 1. Kovy alkalických zemin se sledují pouze u FAME a řepkového oleje. Pro obě tato paliva je příslušnými normami předepsána maximální suma obsahu vápníku a hořčíku [28,29]. Stanovení se provádí metodou ICP-OES podle postupu popsaného v normě ČSN EN 14538 [30].

2.4.6 Obsah halogenů a halogenidů

Část alkylátu jako komponenty automobilových benzínů se vyrábí s použitím kyseliny fluorovodíkové a benzín tak může teoreticky obsahovat stopy fluoru. Různé druhy paliv a biopaliv mohou v závislosti na svém původu rovněž obsahovat stopy chloru, resp. chloridů. Princip stanovení halogenů spočívá v řízeném spalování vzorku kyslíkem v pyrolýzní peci za teplot 900–1100 °C v atmosféře inertního plynu. Spalování probíhá ve spalovací trubici konstruované jako zařízení typu trubka v trubce. Ve vnitřní trubici probíhá pyrolýza v proudu argonu a pyrolýzní plyny jsou unášeny argonem do vnější trubky. Zde probíhá spálení v proudu kyslíku, halogeny jsou převedeny na halogenovodíky, které se stanovují mikrocoulometrickou titrací [31] nebo spalovací iontovou chromatografií (CIC) [32]. *Mikrocoulometrická titrace* umožňuje získat celkový obsah halogenů vyjádřený jako obsah chloru [31]. Při CIC jsou spaliny absorbovány do roztoku, z něhož je do iontového chromatografu dávkován alikvotní podíl. Halogenidy jsou pak separovány na ionexové koloně, detekce bývá vodivostní. Výhodou tohoto způsobu detekce je, že lze rozdělit a stanovit jednotlivé halogeny včetně fluoru a další prvky (síru, fosfor a dusík). Nevýhodou je vyšší cena [32].

V ethanolu dle ČSN EN 15376 se sleduje obsah anorganických chloridů. Ke stanovení se používá metoda popsaná v ČSN EN 15492 [33]. Vzorek ethanolu se odpaří na vodní lázni. Získaný suchý odparek se následně rozpustí ve vodě a obsah chloridů (a také síranů) se stanoví s využitím iontově-výměnné chromatografie [33].

3. Plynná paliva – stanovení prvků a neuhlovodíkových sloučenin

Celkový přehled prvků a jejich sloučenin sledovaných v plynných palivech je uveden v tab. 6.

3.1. Paliva na bázi zemního plynu a biomethanu

Paliva CNG a bio CNG musí souběžně splňovat požadavky norem ČSN 65 6517 a ČSN EN 16723-2 a také požadavky přílohy č. 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb. [34,35]. Stejně tak paliva LNG a bio LNG musí souběžně splňovat požadavky specifikované v normě ČSN EN 16723-2 a v příloze č. 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb. [34,35]. Paliva bio CNG a bio LNG se vyrábí stlačením anebo zkapalněním biomethanu, který se získává přečištěním bioplynu vyráběného v bioplynových stanicích. Tento biomethan musí souběžně splňovat požadavky norem ČSN 65 6514 a ČSN EN 16723-2 [34,35].

Z plynných paliv jsou v této tabulce uvedeny pouze platné ČSN normy pro paliva na bázi zemního plynu a biomethanu a pro paliva typu LPG. V tomto textu nebudou kvůli přehlednosti diskutovány prvky a sloučeniny sledované ve vodíku.

Předepsané parametry související s obsahem vybraných prvků a jejich sloučenin pro výše zmíněná paliva, resp. výše zmíněné normy, jsou uvedeny v tab. 6.

3.1.1 Obsah síry a sírnych sloučenin

Limit pro obsah síry je předepsán všemi třemi normami, které specifikují požadavky na paliva na bázi zemního plynu a biomethanu. Norma ČSN 65 6517 stanovuje maximální povolenou hodnotu pro celkový obsah síry před odorizací, zatímco norma ČSN EN 16723-2 stanovuje maximální povolenou hodnotu pro celkový obsah síry po odorizaci [36,37]. V normě ČSN 65 6514 není specifikováno, zda se jedná o hodnotu požadovanou před anebo po odorizaci [38]. Obsah sírnych látek, resp. síry v palivech na bázi zemního plynu a biomethanu se stanovuje GC metodou specifikovanou v normě ČSN EN ISO 19739 [39]. V této normě je specifikováno vícero GC metod ve spojení s různými detektory. Více podrobností k této normě je uvedeno v práci Staš a kol. [34]. Jako alternativní hodnotu lze použít metodu UV fluorescence.

Tab. 6: Přehled stanovovaných prvků a sloučenin v plynných palivech

Tab. 6: Overview of monitored elements and compounds in gaseous fuels

Norma ČSN	Palivo	Parametr	Limit	Jednotka	Stanovení dle ČSN	Metoda
65 6517	CNG Bio-CNG	Síra celkem (před odorizací)	<10	mg/m ³	EN ISO 19739	GC
EN 16723-2	CNG Bio-CNG LNG Bio-LNG	Síra celkem (po odorizací) Sulfan + karbonylsulfid (vyjádřeno jako síra)	<30 <5			
		Celkový obsah těkavého křemíku	<0,3		EN ISO 16017	GC
		Vodík	<2	%	EN ISO 6974	GC
		Kyslík	<1	(mol/mol)	EN ISO 6975	
65 6514	Bioplyn (Biomethan)	Celkový obsah síry	<10	mg/m ³	EN ISO 19739	GC
		Celkový obsah dusíkatých nečistot kromě N ₂ (jako NH ₃)	<10	mg/kg	EN ISO 69744–6	GC
		Suma CO ₂ + N ₂ + O ₂ z toho kyslík	<4 (<5) <1	% (V/V)	EN ISO 6974–6	GC-TCD
EN 589	LPG (spalovací motory)	Celkový obsah síry (po odorizaci)	<30	mg/kg	EN 17178	UV-FLU
		Sulfan (kvalitativně)	negativní	–	EN ISO 8819	s octanem olovnatým
65 6481	LPG (topení)	Obsah celkové síry	<100	mg/kg	EN 17178	UV-FLU
		Obsah sulfanu	<0,2	mg/kg	65 6478	GC
		Obsah amoniaku	negativní	–		

Autorům nejsou známé metody stanovení síry UV fluorescencí popsané v ČSN normách. Pro toto stanovení ale existuje několik ASTM norem, např. D6667 [40] a D7551 [41]. Tyto normy jsou určeny pro plynné uhlovodíky nebo zkapalněné uhlovodíkové plyny včetně LNG s obsahem síry do ~200 mg/kg [40,41].

Ze sirných sloučenin se v CNG, LNG a jejich bioekvivalentech sleduje sulfan a karbonylsulfid [37]. Norma ČSN EN 16723-2 předepisuje maximální povolenou hodnotu pro sumu obsahu sulfanu a karbonylsulfidu, která po přepočtu na obsah síry představuje hodnotu 5 mg/m³ [37]. Ke stanovení tohoto parametru se rovněž používá GC metoda uvedena v ČSN EN ISO 19739 [39].

3.1.2 Obsah dalších prvků a sloučenin

Z dalších prvků a sloučenin se pro paliva na bázi zemního plynu a biomethanu sledují vodík, kyslík, těkavý křemík, dusík a dusíkaté sloučeniny.

Norma ČSN EN 16723-2 předepisuje maximální povolené hodnoty pro obsahy vodíku a kyslíku [37]. Tyto hodnoty lze stanovit pomocí GC metod uvedených v souboru norem ČSN EN ISO 6974 [42-44] a v normě ČSN EN ISO 6975 [45]. Tyto postupy jsou podrobně diskutovány v práci Staš a kol. [34]. Z dalších prvků se sleduje pouze celkový obsah těkavého křemíku [37]. Ke stanovení těkavého křemíku (siloxanů) se používá GC metoda, která je rovněž podrobně diskutována v práci Staš a kol. [34].

Norma ČSN 65 6514 předepisuje limitní hodnoty pro (i) sumu obsahu oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku a (ii) celkový obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku [38]. Ke stanovení těchto parametrů se používají GC metody specifikované v souboru norem ČSN EN ISO 6974 [42-44].

3.2. Zkapalněné ropné plyny (LPG)

Pro LPG existují v soustavě českých technických norem dvě základní normy, a to: ČSN EN 589 a ČSN EN 65 6481 [46,47]. První norma specifikuje technické požadavky a metody zkoušení pro LPG určené pro spalovací motory, druhá norma specifikuje požadavky na LPG pro topné účely.

U LPG pro spalovací motory (ČSN EN 589) se z prvků a jejich vybraných sloučenin sleduje pouze obsah síry a kvalitativně se stanovuje přítomnost, resp. nepřítomnost sulfanu [46]. Obsah síry po odorizaci v LPG pro spalovací motory nesmí dle normy ČSN EN 589 překročit hranici 30 mg/kg [46]. Příslušná zkouška založená na UV fluorescenci se provádí dle postupu, který je popsán v ČSN EN 17178 [48] anebo ASTM D6667 [40]. Princip toho stanovení pro kapalné vzorky byl již popsán v kap. 2.1.2. Stanovení plynných vzorků probíhá stejně, vyžaduje ale speciální dávkovací zařízení. *Sulfan* nesmí být přítomen v LPG pro spalovací motory ani ve stopových koncentracích, protože má silně korozivní účinky [46]. Pro sulfan se provádí pouze kvalitativní analýza (přítomen/nepřítomen) postupem popsáným v ČSN EN ISO 8819 [49]. Zplyněný vzorek LPG zde prochází papírkem navlhčeným octanem olovnatým. V přítomnosti sulfanu

dochází ke změně zabarvení papírku ze žlutého na černé, protože se tvoří sulfid olovnatý [49].

U LPG pro topné účely (ČSN EN 65 6481) se stanovuje obsah síry, obsah sulfanu a provádí se kvalitativní analýza amoniaku [47]. *Obsah síry* se stanovuje metodou UV fluorescence. Stanovení *obsahu sulfanu a kvalitativní analýza amoniaku* se provádí postupy popsány v normě ČSN 65 6478, která popisuje GC analýzu těchto analytů [50].

4. Závěr

V článku je uveden přehled sledovaných prvků a sloučenin v kapalných a plynných alternativních palivech. Prakticky ve všech kapalných palivech diskutovaných v tomto článku se sleduje obsah síry. Limitní hodnota pro obsah síry je s výjimkou parafinické motorové nafty a některých syntetických kapalných paliv na úrovni 10 mg/kg. V palivech obsahujících vysoký podíl biosložky se sleduje obsah fosforu. Příkladem je ethanol, FAME, E85, E95 a také řepkový olej. U paliv s obsahem ethanolu se dále sleduje obsah kyslíku (E5, E10) a obsah alkoholů (E5, E10, E85 a E95), případně obsah etherů (E5, E10, E85). Z minoritních prvků se u kapalných paliv dále sledují také olovo (E5, E10, E95), mangan (E5, E10, B7 a B10), měď (ethanol, E95), alkalické kovy (FAME) a kovy alkalických zemin (FAME a řepkový olej).

Stejně jako u kapalných paliv se i u paliv plynných sleduje především obsah síry. Ze sirných sloučenin se sleduje suma obsahu síry a karbonylsulfidu pro CNG, LNG a jejich bioekvivalenty. U LPG pro spalovací motory i topné účely se stanovuje sulfan kvalitativně, celkový obsah síry se kvantifikuje. U LPG pro topné účely se ještě kvalitativně stanovuje obsah amoniaku a u bioplynu dle ČSN 65 6514 se ještě vyhodnocuje obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku a suma obsahu oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku.

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. C1_VSCHT_2022_051.

Seznam zkratk

AAS	atomová absorpční spektrometrie
CIC	spalovací iontová chromatografie
CNG	stlačený zemní plyn
ED	energieově-disperzní
ETA	elektrotermická atomizace
ETBE	ethyl(<i>terc</i> -butyl)ether
FAAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
FAME	methylestery mastných kyselin
FLU	fluorescence
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GC	plynová chromatografie
HS	headspace
HT-GC	vysokoteplotní plynová chromatografie
ICP	indukčně vázaná plazma

LNG	zkapalněný zemní plyn
LPG	zkapalněné ropné plyny
OES	optická emisní spektrometrie
O-FID	kyslíkový FID detektor
PMN	parafinická motorová nafta
ŘO	řepkový olej
TCD	tepelně-vodivostní detektor
WD	vlnově-disperzní
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie

Literatura

1. *Vario EL Cube*, 2023, staženo dne 20. února z: <https://www.elementar.com/en/products/organic-elemental-analyzers/vario-el-cube>.
2. *Thermo Scientific FlashSmart Elemental Analyzer: Fully Automated Double Channel Analysis for Petrochemical Applications*, 2016, staženo dne 20. února z: <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FCMD%2FAApplication-Notes%2FAN-42263-OEA-Petrochemical-FlashSmart-AN42263-EN.pdf>.
3. *LECO Elemental Analysis*, staženo dne 20. února z: <https://www.dksh.com/global-en/products/ins/leco-elemental-analysis>.
4. ČSN EN ISO 20846: *Ropné výrobky – Stanovení obsahu síry v motorových palivech – Metoda ultrafialové fluorescence*.
5. ASTM D5762-18a: *Standard Test Method for Nitrogen in Liquid Hydrocarbons, Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence*. (2018).
6. ASTM D4629-17: *Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection*.
7. ČSN EN 14078: *Kapalné ropné výrobky – Stanovení obsahu methylesterů mastných kyselin (FAME) ve středních destilátech – Metoda infračervené spektrometrie*.
8. Záruba K., Král V., Mestek O., Pavel Ř., Setnička V., Urban Š., Volka K., *Analytická chemie (2. díl)*. 2016, Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha.
9. ČSN EN 15940+A1+AC: *Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací - Technické požadavky a metody zkoušení*.
10. ASTM D5453-19a: *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*.
11. ASTM D7183-18a: *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Ultraviolet Fluorescence*. (2018).
12. Staš M., Matejovský L., Mužíková Z., Kroufek J., Šimáček P.: *Vlastnosti a analýza kapalných alternativních paliv II: Paliva obsahující ethanol*. Přijato k publikování v časopisu Paliva.
13. ASTM D5622-17: *Standard Test Methods for Determination of Total Oxygen in Gasoline and Methanol Fuels by Reductive Pyrolysis*.
14. Staš M., Mužíková Z., Šimáček P.: *Vlastnosti a analýza kapalných alternativních paliv I: Směsná paliva obsahující bionaftu*. Paliva (2022), **14** (3), 131–144, doi: 10.35933/paliva.2022.03.04.
15. Černý J.: *Sloučeniny fosforu v motorových olejích a jejich vliv na výfukové katalyzátory*. Chem. Listy (2011), **105** 170–173.
16. ČSN EN 228+A1: *Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení*.
17. ČSN EN 15487: *Ethanol jako složka automobilových benzinů – Stanovení obsahu fosforu – Spektrometrická metoda s molybdenanem amonným*.
18. ČSN EN 590+A1: *Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení*.
19. Matejovsky V., *Automobilová paliva*. 2004, Grada Publishing, a. s.
20. Tormin T. F., Narciso L. C., Richter E. M., Munoz R. A.: *Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol*. Fuel (2014), **117** 952–956, doi: 10.1016/j.fuel.2013.10.038.
21. ČSN EN 15376: *Motorová paliva – Ethanol jako složka automobilových benzinů – Technické požadavky a metody zkoušení*.
22. ČSN 65 6513: *Motorová paliva – Ethanol E95 pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení*.
23. ČSN EN 15488: *Ethanol jako složka automobilových benzinů – Stanovení obsahu mědi – Metoda atomové absorpční spektrometrie v grafitové kyvetě*.
24. ČSN EN 15837: *Ethanol jako složka automobilových benzinů – Stanovení obsahu fosforu, mědi a síry – Přímá metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES)*.
25. Vyhláška č. 244/1999 Sb. ze dne 27. října 1999. *Vyhláška Ministerstva dopravy a spojů ČR, kterou se mění vyhláška Ministerstva dopravy č. 102/1995 Sb., o schvalování technické způsobilosti a technických podmínkách provozu silničních vozidel na pozemních komunikacích, ve znění pozdějších předpisů*. 1999.
26. ČSN EN 237: *Kapalné ropné výrobky – Benzin – Stanovení nízkých koncentrací olova atomovou absorpční spektrometrií*.
27. ASTM D5059-21: *Standard Test Methods for Lead and Manganese in Gasoline by X-Ray Fluorescence Spectroscopy*.
28. ČSN EN 14214+A2: *Kapalné ropné výrobky – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení*.

29. ČSN 65 6516: *Motorová paliva – Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení.*
30. ČSN EN 14538: *Tuky a deriváty olejů – Methylestery mastných kyselin (FAME) – Stanovení obsahu vápníku, draslíku, hořčíku a sodíku optickou emisní spektrální analýzou s induktivně vázanou plazmou (ICP OES).*
31. ASTM D5808-20: *Standard Test Method for Determining Chloride in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Microcoulometry.*
32. ASTM D7359-18: *Standard Test Method for Total Fluorine, Chlorine and Sulfur in Aromatic Hydrocarbons and Their Mixtures by Oxidative Pyrohydrolytic Combustion followed by Ion Chromatography Detection (Combustion Ion Chromatography-CIC).*
33. ČSN EN 15492: *Ethanol jako složka automobilových benzinů – Stanovení obsahu anorganických chloridů a síranů – Metoda iontové chromatografie.*
34. Staš M., Kroufek J., Hlinčík T., Šimáček P.: *Vlastnosti a analýza plynných alternativních paliv II: Paliva na bázi zemního plynu a biomethanu.* *Paliva* (2022), **14** (3), 145–153, doi: 10.35933/paliva.2022.03.05.
35. *Vyhláška č. 516/2020 Sb. o požadavcích na pohonné hmoty a provedení některých dalších ustanovení zákona o pohonných hmotách, ze dne 4. prosince 2020.* 2020.
36. ČSN 65 6517: *Motorová paliva – Stlačený zemní plyn – Technické požadavky a metody zkoušení.*
37. ČSN EN 16723-2: *Zemní plyn a biometan pro využití v dopravě a biometan pro vtlačení do plynovodů na zemní plyn – Část 2: Specifikace pohonných hmot.*
38. ČSN 65 6514: *Motorová paliva – Bioplyn pro zážehové motory – Technické požadavky a metody zkoušení.*
39. ČSN EN ISO 19739: *Zemní plyn – Stanovení sirných sloučenin plynovou chromatografií.*
40. ASTM D6667-21: *Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence.*
41. ASTM D7551-15: *Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases and Natural Gas by Ultraviolet Fluorescence.* (2015).
42. ČSN EN ISO 6974-4: *Zemní plyn – Stanovení složení s definovanou nejistotou pomocí plynové chromatografie – Část 4: Stanovení dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků C1 až C5 a C6+ pro laboratoře a měřicí systém on-line za použití dvou kolon.*
43. ČSN EN ISO 6974-6: *Zemní plyn – Stanovení složení s definovanou nejistotou pomocí plynové chromatografie – Část 6: Stanovení vodíku, hélia, kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků C1 až C8 pomocí tří kapilárních kolon.*
44. ČSN EN ISO 6974-5: *Zemní plyn – Stanovení složení a přidružené nejistoty pomocí plynové chromatografie – Část 5: Izotermická metoda pro dusík, oxid uhličitý, uhlovodíky C1 až C5 a uhlovodíky C6+.*
45. ČSN EN ISO 6975: *Zemní plyn – Rozšířená analýza – Metoda plynové chromatografie.*
46. ČSN EN 589: *Motorová paliva – Zkapalněné ropné plyny (LPG) – Technické požadavky a metody zkoušení.*
47. ČSN 65 6481: *Zkapalněné ropné plyny – Topné plyny – Propan, butan a jejich směsi – Technické požadavky a metody zkoušení.*
48. ČSN EN 17178: *Kapalně ropné výrobky – Stanovení celkového obsahu těkavé síry ve zkapalněných ropných plynech metodou UV fluorescence.*
49. ČSN EN ISO 8819: *Zkapalněné ropné plyny. Stanovení sirovodíku. Metoda s octanem olovnatým.*
50. ČSN 65 6478: *Stanovení chemických nečistot ve zkapalněných uhlovodíkových plynech.*

Summary

General Methods for Fuel Analysis I: Analysis of Elements and Nonhydrocarbon Compounds

Martin Staš, Petr Baroš, Lukáš Matějovský, Hugo Kittel, and Pavel Šimáček

This article is the first in a series of articles aimed at introducing common methods for evaluating gaseous, liquid, and solid conventional and alternative fuels. The paper presents an overview of the monitored elements and their non-hydrocarbon compounds for individual liquid and gaseous fuels. Methods for determining these analytes are also presented. The significance of these determinations is also discussed. The emphasis is given mainly on standardized parameters and tests, but in some cases, we discuss also non-standardized tests or analyses not required by standards. The main goal of the article is to provide a comprehensive overview of elements and their non-hydrocarbon compounds monitored for individual fuels, the reason why these analytes are monitored, and what methods are used for this monitoring.

Practically all liquid fuels discussed in this article are monitored for sulfur content. The limit value for sulfur content is 10 mg/kg, with the exception of paraffinic diesel fuel and some synthetic liquid fuels. Phosphorus content is monitored in all fuels containing a higher proportion of biocomponents. Examples such fuels are ethanol, FAME, E85, E95, and rapeseed oil. For fuels containing ethanol, the oxygen content (E5, E10) and alcohol content (E5, E10, E85 and E95), or ether content (E5, E10, E85) are also monitored. Among the minor elements, lead (E5, E10, E95), manganese (E5, E10, B7, and B10), copper (ethanol, E95), alkali metals (FAME) and alkaline earth metals (FAME and rape oil) are monitored.

As with liquid fuels, the sulfur content of gaseous fuels is also monitored. Of the sulfur compounds, the sum of sulfur and carbonyl sulfide content is monitored for CNG, LNG, and their bioequivalents. For LPG for internal combustion engines, sulfane is determined qualitatively, whereas for LPG for heating purposes, the sulfur content is quantified. In the case of LPG for heating purposes, the ammonia content is determined qualitatively, and in the case of biogas according to ČSN 65 6514, the content of nitrogenous impurities except to nitrogen, and the sum of the content of carbon dioxide, nitrogen and oxygen are also evaluated.