

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

KALIBRÁCIA ODOZVY PLAMEŇOVO IONIZAČNÉHO DETEKTORA PRI ANALÝZE VYŠŠIE VRIACICH ROPNÝCH DESTILAČNÝCH FRAKCIÍ KLASICKOU A RÝCHLOU KAPILÁRNOU PLYNOVOU CHROMATOGRAFIOU

JÁN KRUPČÍK, PETER OSWALD, EVA BENICKÁ
a JANA MYDLOVÁ

*Katedra analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: krupcik@cvt.stuba.sk*

Došlo dňa 18.IV.2002

Kľúčové slová: vyššie vriace ropné frakcie, kapilárna plynová chromatografia, kalibrácia GC-FID

Úvod

Ropa, ako jeden z najpoužívanejších zdrojov energie a tiež nenahradiateľná surovina pre chemický priemysel, predstavuje spolu s jej produktmi aj jeden z najrozšírenejších zdrojov znečistenia vody a pôdy. Do pôdy sa ropné látky môžu dostať z poškodených zásobníkov a ropovodov, častejšie však nevhodnou manipuláciou v rafinériách, petrochemických závodoch, pri transporte ropy a ropných destilačných frakcií, únikom v okolí benzínových čerpadiel a z motorových vozidiel. Z pôdy sa vymývajú do povrchových a podzemných vôd. V životnom prostredí sa najčastejšie stanovuje znečistenie ropnými destilačnými frakciami, medzi ktoré patria benzíny, motorová nafta, motorový olej, palivá, oleje a mazadlá.

Na analýzu znečistenia životného prostredia ropnými destilačnými frakciami sa najčastejšie používa kapilárna plynová chromatografia (CGC) s plameňovo ionizačným detektorom (FID) a infračervená spektrometria (IRS). CGC je však na stanovenie ropných látok vo vode a pôde výhodnejšia, pretože popri kvantitatívnej analýze umožňuje charakterizovať ropnú destilačnú frakciu a na jej základe určiť zdroj znečistenia^{1,2}. Výhodnou metódou je kombinácia kapilárnej plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (CGC-MS), ktorá navyše umožňuje identifikovať a stanoviť vo vzorkách prítomnosť vybraných toxických zložiek (napríklad polykondenzovaných aromatických uhľovodíkov)^{2,3}. Zriedkavejšie sa na analýzu ropných uhľovodíkov vo vode a pôde využíva kombinácia plynovej chromatografie s infračervenou spektrometriou (GC-FTIR) a atómovou emisnou spektrometriou (GC-AES).

Analytický postup na stanovenie ropných látok vo vode a pôde najčastejšie zahŕňa: odber vzoriek, extrakciu ropných látok z vody, resp. pôdy plynom, nadkritickou parou, alebo organickým rozpúšťadlom a analýzu uhľovodíkov v ekstrak-

toch plynovou chromatografiou alebo infračervenou spektrometriou^{1,2}.

Ropné destilačné frakcie sa najčastejšie separujú klasickou kapilárnou chromatografiou. Na separáciu vyššie vriacich ropných frakcií možno využiť rýchlu plynovú chromatografiu. Separáciu možno urýchliť zmenou parametrov kolóny, medzi ktoré patrí dĺžka, priemer a hrúbka filmu stacionárnej fázy. Najjednoduchším spôsobom výrazného urýchlenia separácie je skrátenie kolóny. Tento spôsob však možno použiť len vtedy, kedy možno znížiť separačnú účinnosť kolóny, pretože počet teoretických priehradiek je úmerný dĺžke kolóny. Separáciu možno efektívnejšie urýchliť zmenšením vnútorného priemeru kolóny, čím sa súčasne zvýši aj separačná účinnosť kolóny. Zmenšením vnútorného priemeru kolóny sa však zmenší zaťažiteľnosť kolóny vzorkou (kapacita kolóny). Preto sa v praxi na rýchlu separáciu používajú kolóny s vnútorným priemerom do 0,10 mm. Tenšie kolóny už majú veľmi malú kapacitu, a preto sa používajú len zriedka.

Separáciu ďalej možno urýchliť zvýšením rýchlosti toku nosného plynu kolónou. Na charakterizáciu rýchlosti separácie sa využívajú rôzne kritériá. Jedným z často používaných kritérií je zrýchľovací faktor (SEF), ktorý možno vypočítať zo vzťahu:

$$SEF = \frac{L_A / \bar{u}_A}{L_B / \bar{u}_B} = \frac{t_{M,A}}{t_{M,B}}$$

v ktorom sa rýchla separácia v kolóne B porovnáva so separáciou v klasickej kapilárnej kolóne A (dĺžka 30 m, vnútorný priemer 0,25 až 0,32 mm), ktorou prúdi hélium priemernou rýchlosťou toku $\bar{u}_A = 34 \text{ cm.s}^{-1}$ (cit.⁴).

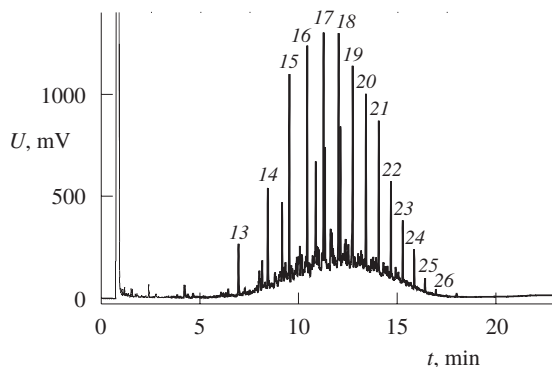
Na stanovenie celkového znečistenia vody, resp. pôdy ropnými destilačnými frakciami metódou GC-FID sa najčastejšie využíva metóda kalibračnej krivky, ktorá sa spravidla zostrojí z údajov zistených separáciou referenčných ropných destilačných frakcií. Výber vhodného štandardu však do značnej miery komplikuje fakt, že zloženie ropných frakcií v životnom prostredí sa účinkom biodegradácie mení s časom. V predchádzajúcej práci sme uviedli príklad, v ktorom odozva FID značne závisela od skupinového zloženia ropných frakcií⁵. V tejto práci sa vyššie vriace ropné destilačné frakcie analyzovali klasickou kapilárnou plynovou chromatografiou. Výsledky sa ďalej porovnali so separáciou vo veľmi krátkych klasických kapilárnych kolónach za podmienok rýchlej chromatografie. Na kalibráciu metódy GC-FID sa využila analytická krivka a jej kombinácia s metódou zmesného vnútorného štandardu.

Experimentálna časť

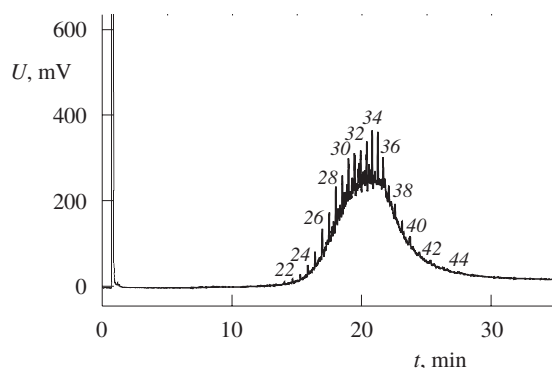
Prístrojová technika

Na separáciu ropných destilačných frakcií v extraktach a modelových vzorkách sa využil plynový chromatograf GC-

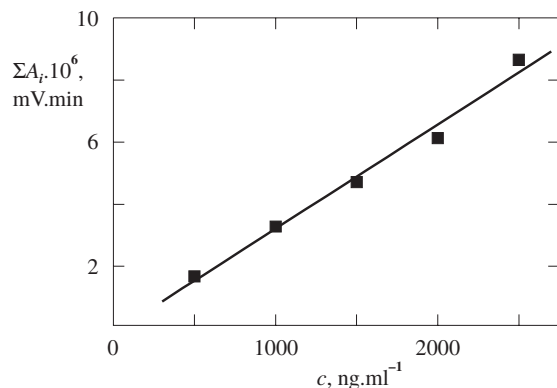
-17 A Vers.3 (Shimadzu, Japonsko) s plameňovo ionizačným detektorom (FID). Vzorky sa do kolóny dávkovali metódou splitless (1 min). Ako nosný plyn sa použilo hélium. Vodík a vzduch sa použili ako prídavné plyny do FID. Injektor sa vyhrial na 320 °C a detektor na 350 °C. Vzorky sa dávkovali 10 μ l striekačkou, prietoková rýchlosť nosného



Obr. 1. Separácia plynového oleja klasickou kapilárnou plynovou chromatografiou v kolóne CP Sil 5 CB (kolóna A); teplotný program: počiatočná teplota 60 °C (5 min), rýchlosť zvyšovania teploty 15 °C.min⁻¹, konečná teplota 310 °C (15 min); odozva detektora U (mV)



Obr. 2. Separácia oleja # 350 (1420 ng) (klasickou kapilárnou plynovou chromatografiou v kolóne CP Sil 5 CB (kolóna A); teplotný program ako pri obr. 1; odozva detektora U (mV)



Obr. 3. Závislosť plochy pre všetky píky (ΣA_i) od koncentrácie c (ng.ml⁻¹) získaná separáciou modelových vzoriek oleja # 350 (500–2500 ng) klasickou kapilárnou chromatografiou

plynu (hélia) sa nastavila v rozsahu od 30–35 cm.s⁻¹ pre klasickú a 300–350 cm.s⁻¹ pre rýchlu kapilárnu plynovú chromatografiu.

Na spracovanie signálu FID, zaznamenávanie, uchovávanie a vyhodnotenie chromatografických záznamov sa využil program Peak 96 a integračný program HP Chem 3365 (Hewlett-Packard, Avondale, USA)².

Chromatografické kolóny

Kolóna A: Kremenná kolóna CP Sil 5 CB, 25 m × 0,32 mm I.D., 0,12 μ m hrúbka filmu poly(dimetylsiloxán)ovej fázy.

Kolóna B: WCOT Ultimetal CP-SIL PAH CB, 45 cm × 0,5 mm I.D., 0,12 μ m hrúbka filmu poly(dimetylsiloxán)ovej fázy.

Kolóny poskytla firma Chrompack International, Middelburg, Holandsko.

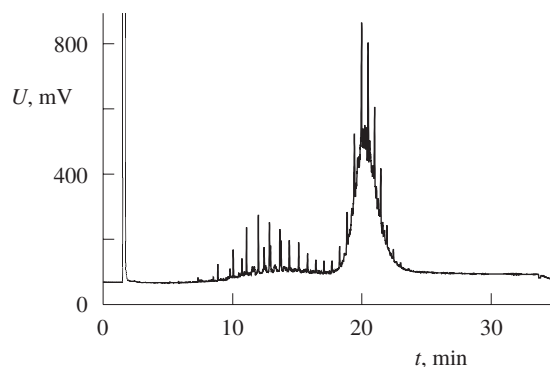
Vzorky

Ropné destilačné frakcie (plynový olej, oleje # 350 a 635) a zmesi *n*-alkánov sa získali zo Sloznaftu a.s., Bratislava. Plynový olej sa rozpustil v *n*-hexáne. Roztoky ostatných ropných frakcií sa pripravili rozpustením návažkov v toluéne.

Výsledky a diskusia

Na obr. 1 a 2 sú uvedené chromatogramy získané separáciou 1000 ng plynového oleja (obr. 1) a 1420 ng oleja # 350 (obr. 2) v kapilárnej kolóne za podmienok klasickej kapilárnej plynovej chromatografie. Číslice na týchto obrázkoch označujú počet uhlíkových atómov v *n*-alkánoch, ktoré sa identifikovali elučnými časmi nameranými separáciou olejov a referenčných *n*-alkánov za rovnakých podmienok.

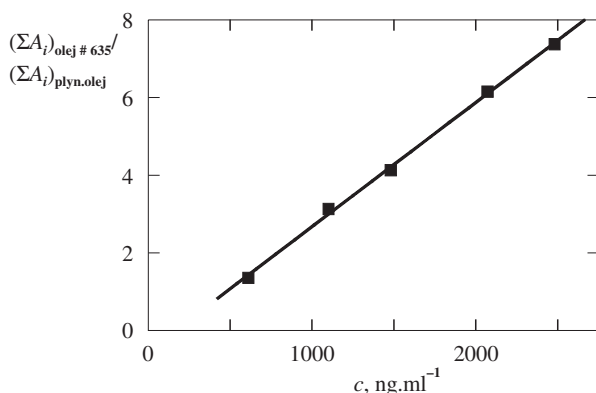
Na obr. 3 je kalibračná krivka (závislosť súčtu plôch pre všetky píky eluujúce medzi 12 až 30 min od dávkovanej množstva) získaná separáciou rôznych hmotností oleja # 350 metódou GC-FID za podmienok klasickej kapilárnej plynovej chromatografie. Regresnou analýzou údajov, ktoré sa použili na zostrojenie kalibračnej čiary, sa zistilo, že závislosť možno popísať rovnicou priamky $\Sigma A_i = -140\,170 + 235,4 x$ (ng)



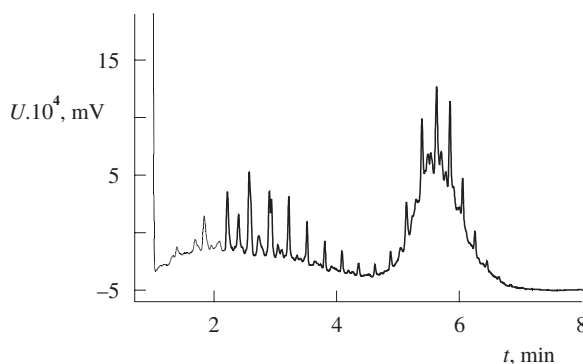
Obr. 4. Separácia zmesi oleja # 635 (2000 ng) a plynového oleja (500 ng) klasickou kapilárnou plynovou chromatografiou v kolóne CP Sil 5 CB (kolóna A); teplotný program ako pri obr. 1; odozva detektora U (mV)

s akceptovateľným korelačným koeficientom $r = 0,9977$). Z absolútneho člena tejto rovnice však vyplýva, že stanovenie je zaťažené značnou systematickou chybou.

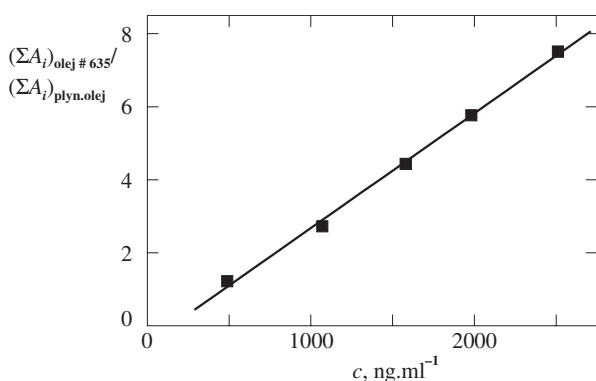
Zistili sme, že výťažnosť extrakcie vyššie vriacich ropných



Obr. 5. Závislosť pomeru plôch pre všetky píky $(\sum A_i)_{olej \# 635} / (\sum A_i)_{plyn.olej}$ od koncentrácie c (ng.ml⁻¹) získaná separáciou modelových vzoriek oleja # 635 (500–2500 ng) a plynového oleja (1000 ng) klasickou kapilárnou chromatografiou



Obr. 6. Separácia zmesi oleja # 635 (2000 ng) a plynového oleja (1000 ng) rýchľou kapilárnou plynovou chromatografiou v kolóne Ultimet CP-SIL PAH CB (kolóna B); teplotný program: počiatočná teplota 50 °C (4 min), rýchlosť zvyšovania teploty 40 °C.min⁻¹, konečná teplota 400 °C (15 min), rýchlosť toku nosného plynu (vodíka) 302 cm.s⁻¹ (SEF = 391), odozva detektora U (mV)



Obr. 7. Závislosť pomeru plôch pre všetky píky $(\sum A_i)_{olej \# 635} / (\sum A_i)_{plyn.olej}$ od koncentrácie c (ng.ml⁻¹) získaná separáciou modelových vzoriek oleja # 635 (500–2500 ng) a plynového oleja (100 ng) rýchľou kapilárnou plynovou chromatografiou

frakcií z vody a pôdy je výhodné hodnotiť prídavkom plynového oleja ako zmesného vnútorného štandardu. Separácia zmesi oleja # 635 (2000 ng) a plynového oleja (1000 ng) klasickou kapilárnou plynovou chromatografiou je na obr. 4.

Z rovnice kalibračnej čiary $(\sum A_i)_{olej \# 635} / (\sum A_i)_{plynový \ olej} = -0,523 + 0,0032 x$ (ng) a korelačného koeficienta ($r = 0,9993$) je zrejmé, že závislosť na obr. 5 je priamková. Porovnaním korelačných koeficientov a absolútnych členov zistených pre čiary na obr. 3 a 5 možno zistiť, že metóda vnútorného štandardu je výhodnejšia, pretože eliminuje problémy s integráciou malých píkov a únikom nulovej línie.

Na obr. 6 je chromatogram získaný separáciou zmesi plynového oleja a oleja # 635 v kapilárnej kolóne za podmienok rýchlej plynovej chromatografie. Porovnaním obrázkov 4 a 6 možno zistiť, že zvýšením rýchlosti nosného plynu a skrátením kolóny sa podarilo trvanie separácie znížiť na tretinu. Z hodnoty zrýchľovacieho faktora (SEF = 391) však vyplýva, že separáciu na obr. 6 by bolo možné charakterizovať ako veľmi rýchlu⁴. Zo vzťahu pre výpočet zrýchľovacieho faktora je však zrejmé, že týmto faktorom možno hodnotiť rýchlosť separácie len za izotermických podmienok, pretože pri programovanom zvyšovaní teploty sa elučný čas zložiek mení tak rýchlosťou toku nosného plynu kolónou ako teplotou kolóny. Vplyv teploty kolóny na elučný čas je však podstatne väčší, pretože rýchlosťou nosného plynu sa elučný čas skraca exponenciálne⁶.

Z porovnania obr. 4 a 6 ďalej vyplýva, že zrýchlením separácie (skrátením kolóny a zrýchlením nosného plynu v kolóne) sa značne znížila separačná účinnosť kolóny. Vyššie vriace ropné frakcie však obsahujú taký počet zložiek, ktoré plynovou chromatografiou v jednej kolóne nemožno rozlíšiť ani v kapilárnych kolónach s najvyššími doteraz publikovanými separačnými účinnosťami. Pretože zrýchlením separácie sa separačná účinnosť zhoršila, možno rýchlu separáciu na obr. 6 použiť len v prípadoch, pri ktorých sa nevyžaduje separácia maximálneho počtu zložiek, ako napríklad pri stanovení stupňa znečistenia životného prostredia, pri ktorom sa meria celková odozva detektora ako súčet plôch píkov extrahovateľných ropných látok $\sum A_i$.

Z rovnice kalibračnej čiary $(\sum A_i)_{olej \# 635} / (\sum A_i)_{plynový \ olej} = -0,470 + 0,00315 x$ (ng) a korelačného koeficienta ($r = 0,9988$) je zrejmé, že závislosť na obr. 7 je priamková. Porovnaním rovníc a korelačných koeficientov zistených pre čiary na obr. 5 a 7 možno zistiť, že obe metódy poskytujú zrovnateľné výsledky.

Záver

Vyššie vriace ropné destilačné frakcie sa analyzovali plynovou chromatografiou s plameňovoionizačným detektorom (CGC-FID) tak klasickou kapilárnou chromatografiou ako aj jej rýchľou modifikáciou. Zistilo sa, že na stanovenie celkového obsahu vyššie vriacich ropných destilačných frakcií v životnom prostredí metódou CGC-FID možno využiť tak kalibračnú krivku ako aj jej kombináciu so zmesným vnútorným štandardom. Zistilo sa, že ako zmesný vnútorný štandard možno využiť plynový olej. Tak klasická kapilárna GC-FID ako aj jej modifikovaná rýchla verzia poskytujú zrovnateľné výsledky napriek tomu, že v rýchlej verzii sa značne zhoršila separačná účinnosť kapilárnej kolóny.

Vďaka autorov patrí Ing. J. Mlynárovi (Shimadzu Slovakia o.z.) za zapožičanie plynového chromatografu GC-17A Vers.3 a J. de Zeeuw (Chrompack International, Middelburg, Holandsko) za poskytnutie kapilárnych kolón. Agentúre VEGA ďakujeme za grant VEGA 1/9127/02.

LITERATÚRA

1. O'Shay T. A., Hoddinott K. B.: *Analysis of Soils Contaminated with Petroleum Constituents*. ASTM, Philadelphia 1994.
2. Dagan S., Amirav A.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7, 737 (1996).
3. Jensen T. S., Arvin E., Svensmark B., Wrang P.: *Soil Sediment Cont.* 9, 549 (2000).
4. Morel G.: *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 63, 269 (1996).
5. Krupčík J., Oswald P., Špánik I., Benická E., Daučík P.: *Chem. Listy* 93, 628 (1999).
6. Grob R. L. (ed.): *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3. vyd. Wiley, New York 1997.

J. Krupčík, P. Oswald, E. Benická, and J. Mydlová (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovak Republic*): **Calibration of the FID Response for High-Boiling Petroleum Fraction Analyses by Classic and Fast Capillary Gas Chromatography**

The results of analysis of high-boiling petroleum fractions by classic capillary gas chromatography with flame ionization detector (CGC-FID) were compared with those obtained in short capillary columns under conditions of fast capillary gas chromatography. For the determination of the high-boiling fractions by CGC-FID, both the calibration curve and its combination with internal standard were proposed. It was confirmed that light gas oil can be used as an internal standard for the analysis of high-boiling petroleum fractions in environmental samples. Both the classic capillary gas chromatography and its modified fast version give comparable results in spite of a significant drop in the column efficiency at the last stage.