

## STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ FAME V LETECKÉM PETROLEJI

JAROSLAV KÁŇA<sup>a</sup>, JOSEF CHUDOBA<sup>b</sup>, PAVEL ŠIMÁČEK<sup>a</sup> a MILAN POSPÍŠIL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Fakulta technologie ochrany prostředí, <sup>b</sup> Centrální laboratoře, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice  
jaroslav.kana@vscht.cz

Došlo 15.7.10, přepracováno 12.9.11, přijato 27.10.11.

Klíčová slova: stopové koncentrace FAME, stanovení, letecký petrolej, GC-MS

### Úvod

Přídavek biosložek do motorových paliv s sebou přináší i některé negativní skutečnosti. Jedním z pozorovaných problémů může být kontaminace leteckého petroleje složkami bionafty, tzv. FAME (Fatty Acids Methyl Esters – methyl estery mastných kyselin)<sup>1</sup>. V současné době je letecký petrolej považován za bezpečný, neobsahuje-li vyšší koncentraci FAME než 5 mg kg<sup>-1</sup>. Ke kontaminaci petroleje FAME může dojít během přepravy a/nebo skladování.

Ve světě byl již zaznamenán případ, kdy došlo k významné kontaminaci leteckého petroleje složkami FAME z motorové nafty s obsahem biosložky, jež byla přepravována potrubím před leteckým petrolejem<sup>2</sup>. Petrolej, který byl kontaminovaný FAME, už nebylo následně možné použít jako palivo pro letadla. V současné době je v přípravě dohoda s výrobcí leteckých motorů, aby byl přijatelný i letecký petrolej s obsahem FAME až 100 mg kg<sup>-1</sup> paliva<sup>3</sup>. S ohledem na tyto skutečnosti je nutné vytvořit dostatečně citlivou, rychlou a spolehlivou metodu pro stanovení stopových koncentrací FAME v leteckých palivech.

V této práci je popsána relativně jednoduchá a rychlá analytická metoda pro stanovení stopových koncentrací FAME v leteckém petroleji JET A-1 pomocí plynové chromatografie ve spojení s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (dále jen GC-MS). Jedná se o rychlé stanovení, které trvá přibližně 15 min. V porovnání se stanovením podle stávajícího předpisu IP PM DY<sup>4</sup> v délce trvání jedné hodiny se tak jedná především o významnou úsporu času. Popisovaný postup používá pro kvantifikaci FAME metodu vnitřního standardu a je vhodný i pro velmi nízké koncentrace FAME v palivu JET A-1 v rozsahu 1–50 mg kg<sup>-1</sup>.

### Experimentální část

Jako referenční letecký petrolej bez obsahu FAME byl použit komerční letecký petrolej, který odpovídal specifikacím pro JET A-1 podle British MoD DEF STAN 91-91/Issue 5 a ASTM D 1655-04a. Pro přídavky FAME do JET A-1 byl použit standardní komerční FAME z produkce firmy Agropodnik a.s. Jihlava odpovídající požadavkům normy ČSN EN 14214. V tab. I je uvedeno několik z celkových více jak 20 parametrů, které norma ČSN EN 14214 sleduje. Pokud FAME odpovídá ČSN EN 14214, tak musí vyhovovat ve všech parametrech a výrobce daného FAME musí být schopen shodu svého produktu s normou doložit (např. certifikovaným laboratorním protokolem). Jako vnitřní standard byl použit 1-brom-*n*-oktadekan pro syntézu z produkce firmy Merck Schuchardt, Německo. Tato látka má vhodné retenční chování (eluuje mimo oblast FAME i mimo petrolej) a i dostatečně specifické hmotnostní spektrum, které se nepochybá FAME a ani uhlovodíkům obsaženým v leteckém petroleji.

Experimentální chromatografická měření byla provedena na přístrojové sestavě GC-MS od firmy Thermo Electron. Jednalo se o plynový chromatograf Focus spojený s kvadrupolovým hmotnostním detektorem DSQ. Plynový chromatograf byl osazen nepolární kapilární kolonou Zebron ZB – 1 MS w/Guardian (5 m ochranná integrovaná kolona + 30 m × 0,25 mm I.D.; tloušťka filmu stacionární fáze 0,25 μm) (Phenomenex, USA). Nosným plynem bylo helium se stupněm čistoty 5.5 (SIAD, ČR).

Byly připraveny a analyzovány kalibrační roztoky FAME v palivu JET A-1 s koncentrací FAME 1, 5, 10 a 50 mg kg<sup>-1</sup> paliva. Obsah vnitřního standardu činil ve všech případech 50 mg kg<sup>-1</sup> vzorku.

#### Tabulka I

Výběr ze sledovaných kvalitativních parametrů FAME dle normy ČSN EN 14214

Parametr	Hodnota [hm.%]
Obsah esterů	min. 96,5
Obsah vody	max. 0,05
Methylester kyseliny linoleové	max. 12,0
Methylestery s více nenasycenými vazbami (>=4 dvojně vazby)	max. 1,0
Obsah methanolu	0,20
Obsah monoglyceridů	0,80
Obsah diglyceridů	0,20
Obsah triglyceridů	0,20
Volný glycerin	0,02
Celkový glycerin	0,25

## Výsledky a diskuse

### Optimalizace teplotního programu pro plynovou chromatografii

Stanovení obsahu FAME v leteckém petroleji vyžaduje chromatograficky oddělit uhlovodíkovou matici vzorku (letecký petrolej), stanovený kontaminant (FAME) a vnitřní standard. Experimentálně bylo zjištěno, že potřebné separace lze dosáhnout vhodně nastaveným teplotním programem ohřevu kolony během stanovení, aniž by celková doba analýzy překročila 15 min. Optimalizované parametry GC separace jsou uvedeny v tab. II.

Na obr. 1 je pro ilustraci znázorněn TIC (TIC – Total Ion Current) GC-MS chromatogram použitého leteckého petroleje JET A-1 s přídavkem FAME a vnitřního standardu 1-brom-*n*-oktadekanu. Toto měření bylo provedeno v módu SCAN.

### Optimalizace hmotnostně-spektrometrické detekce

Obr. 2 (MS mód SCAN) zobrazuje oblast TIC GC-MS chromatogramu, kde eluovaly jednotlivé složky FAME. Jsou zde zřetelné 4 chromatografické píky. Pík 1 s retenčním časem 7,95 min náleží methylesteru kyseliny palmitové, pík 2 (8,78 min) náleží methylesteru kyseliny linoleové, pík 3 (8,83 min) náleží methylesteru kyseliny olejové a pík 4 (8,97 min) náleží methylesteru kyseliny stearové. Obr. 3 dokumentuje podobnost hmotnostních spekter pík 1 (methylester kyseliny palmitové) a 4

(methylester kyseliny stearové) a dvojice spekter pík 2 (methylester kyseliny linoleové) a 3 (methylester kyseliny olejové). Píky 1 a 4 patří methylesterům nasycených mastných kyselin, jejich hmotnostní spektra vykazují viditelnou podobnost (přítomnost intenzivních iontů s  $m/z$  74, 87 a 143). Jednotlivé estery těchto nasycených  $C_{16}$  a  $C_{18}$  mastných kyselin lze od sebe rozlišit podle molekulových iontů s hodnotami  $m/z$  270, resp. 298. Zjevnou podobnost vykazují i hmotnostní spektra pík 2 a 3, tedy nenasyčených  $C_{18}$  mastných kyselin. V příslušných hmotnostních spektrech je zřetelná vyšší fragmentace.

Z obr. 1 je patrné, že vnitřní standard 1-brom-*n*-oktadekan eluuje při použitých chromatografických podmínkách mimo oblast leteckého petroleje a neinterferuje ani s komponentami FAME. Jeho charakteristické hmotnostní spektrum je zobrazeno na obr. 4.

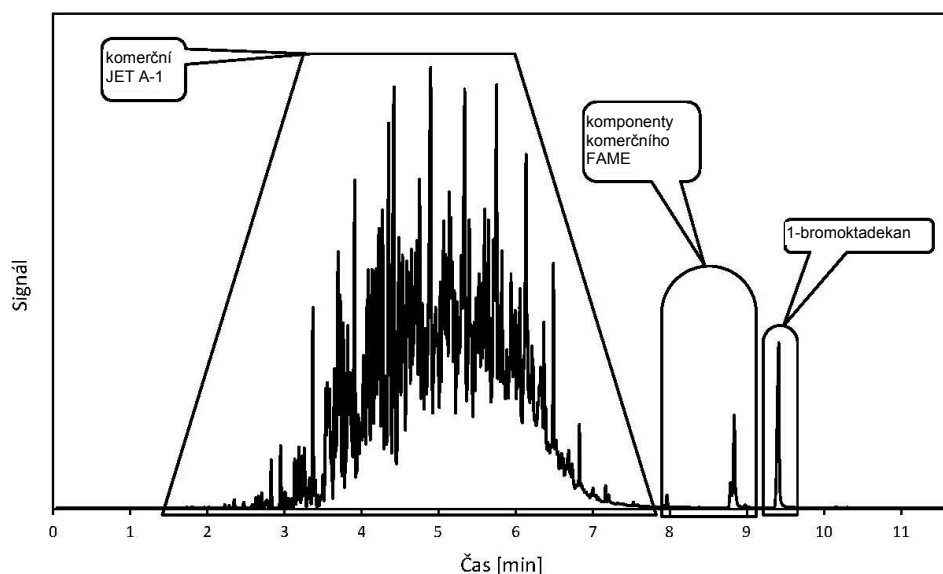
Protože se sledované množství FAME v leteckém petroleji pohybovalo řádově v jednotkách  $\text{mg kg}^{-1}$ , bylo nutné pro analýzy zvolit citlivější režim snímání hmotnostních spekter tzv. SIM (Selected Ion Monitoring) režim. Při tomto módu měření jsou hmotnostním spektrometrem snímány pouze vybrané fragmenty, které jsou charakteristické pro danou sloučeninu. Naopak v SCAN [zobrazeno jako TIC (Total Ion Current) režimu] jsou snímána hmotnostní spektra se všemi fragmenty v celém na pracovním rozsahu hodnot  $m/z$ , v našem případě to byl rozsah  $m/z$  15 až 350 (viz obr. 3 a 4).

Za navržených chromatografických podmínek nedošlo k úplnému rozdělení pík 2 (methylester kyseliny linoleové) a 3 (methylester kyseliny olejové). Toto neúplné

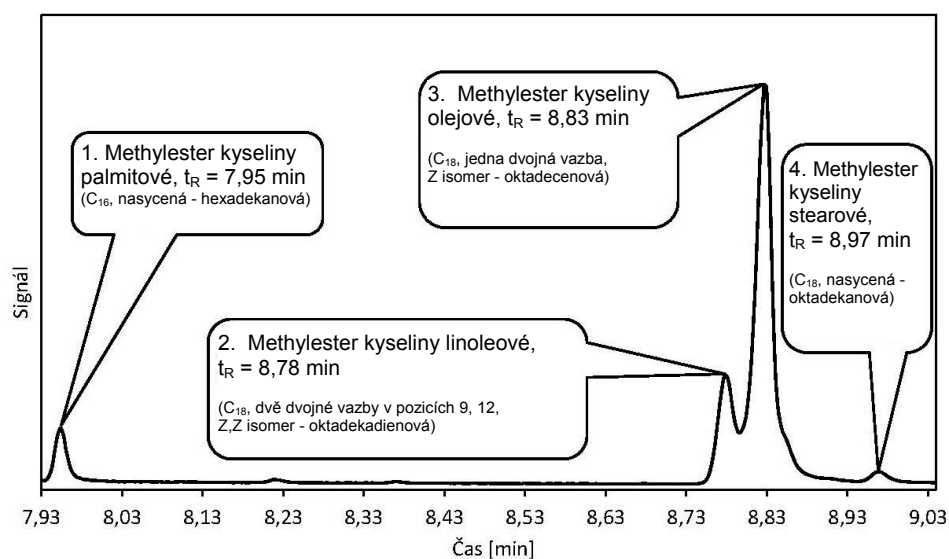
Tabulka II

Parametry GC/MS metody pro stanovení FAME v leteckém petroleji

Parametr	Hodnota
<i>Plynový chromatograf</i>	
Teplota nástřiku	220 °C
Objem nástřiku	0,5 $\mu\text{l}$
Poměr děliče nástřiku	splitless, splitless doba – 1 minuta
Nosný plyn, průtok	helium, 1 ml/min, konstantní průtok
Teplotní program GC separace:	konstantní teplota 30 °C – start – 1 minuta → nárůst 35 °C/min na 235 °C → nárůst 5 °C/min na 240 °C → nárůst 2,5 °C/min na 245 °C → nárůst 50 °C/min na 310 °C → konstantní teplota 310 °C – 0,5 minuty → konec
<i>Hmotnostní spektrometr</i>	
Teplota iontového zdroje	200 °C
Teplota na transfer line	270 °C
Mod měření:	SIM
Časový program detektoru – hodnoty zaznamenávaných $m/z$ fragmentů	0–7,80 min – nefunkční 7,80–8,70 min – $m/z$ 74 + $m/z$ 270 8,70–8,92 min – $m/z$ 264 + $m/z$ 265 8,92–9,20 min – $m/z$ 298 9,20 min – konec analýzy – $m/z$ 135 + $m/z$ 137
Energie elektronů	–70 eV



Obr. 1. Chromatogram leteckého petroleje JET A-1 s přidavkem 0,59 hm.% FAME a 0,85 hm.% 1-brom-*n*-oktadekanu (MS mód SCAN)

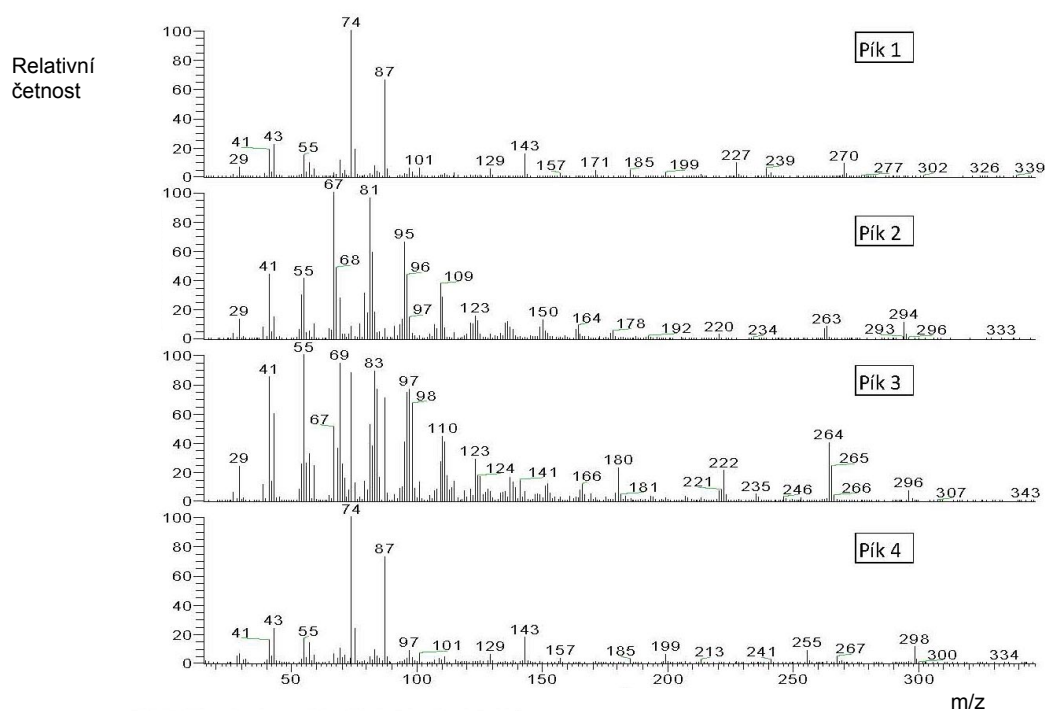


Obr. 2. Chromatogram jednotlivých složek FAME (MS mód SCAN)

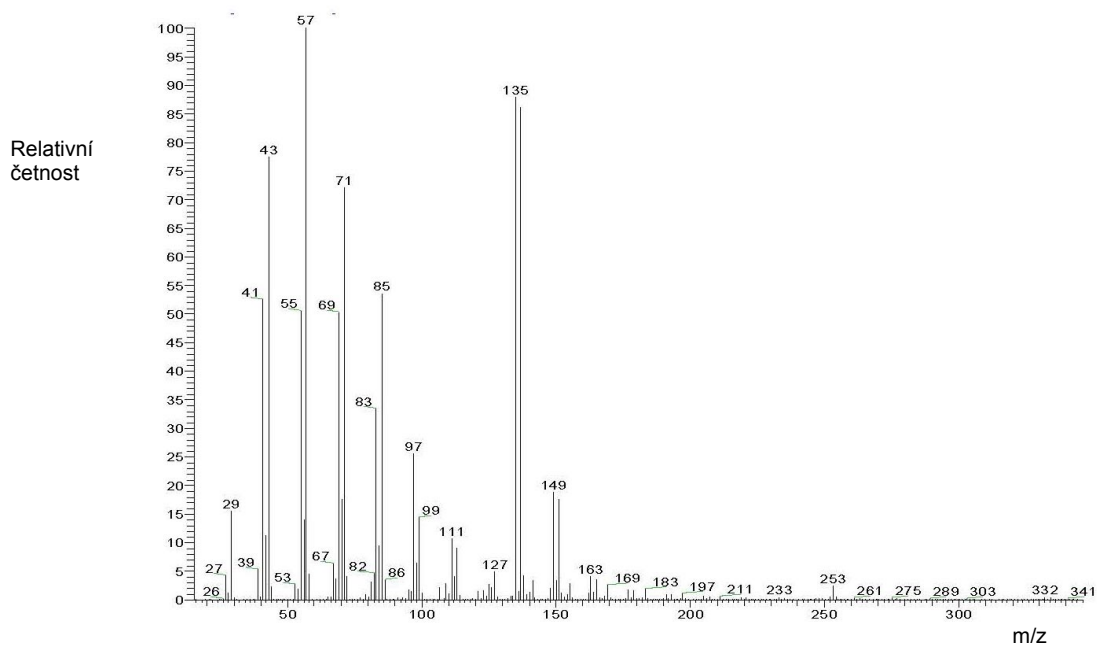
rozdělení je dáno snahou o co nejkratší dobu analýzy a také faktem, že v testech byla použita nepolární kolona. Na polárnější koloně by došlo k lepší separaci jednotlivých komponent FAME. Kdybychom však použili polárnější kolonu, tak bychom se vystavili riziku, že by mohly mnohem blíže k sobě koeluovat aromatické uhlovodíky obsažené v leteckém petroleji, komponenty FAME a i vnitřní

standard. Navíc polárnější kolony nejsou v petrolejářské analytice používány, jelikož nepolární kolony dělí uhlovodíky podle bodu varu a to je v dané oblasti žádaná informace. Na polárních/polárnějších kolonách by se tato distribuce složek podle bodu varu jen obtížně zjišťovala.

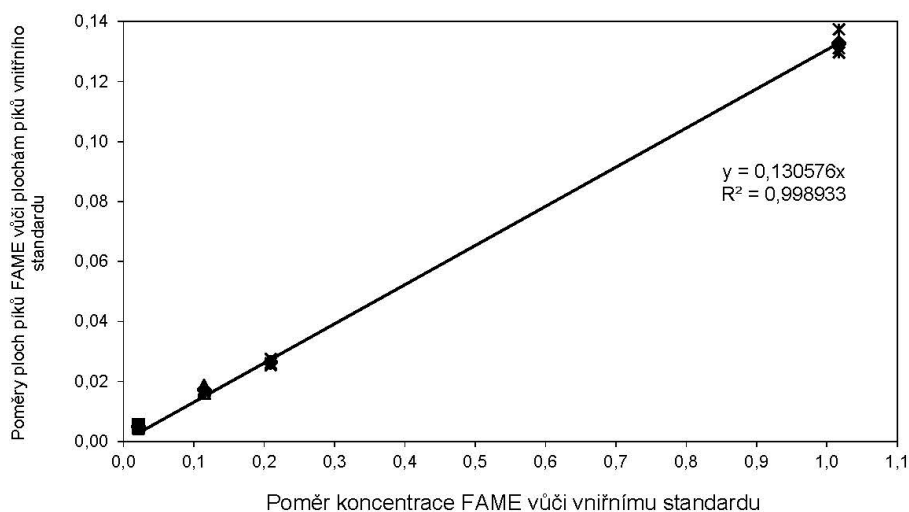
Jelikož hmotnostní spektra těchto dvou methylesterů jsou si podobná, nebylo možné spolehlivě rozdělit částec-



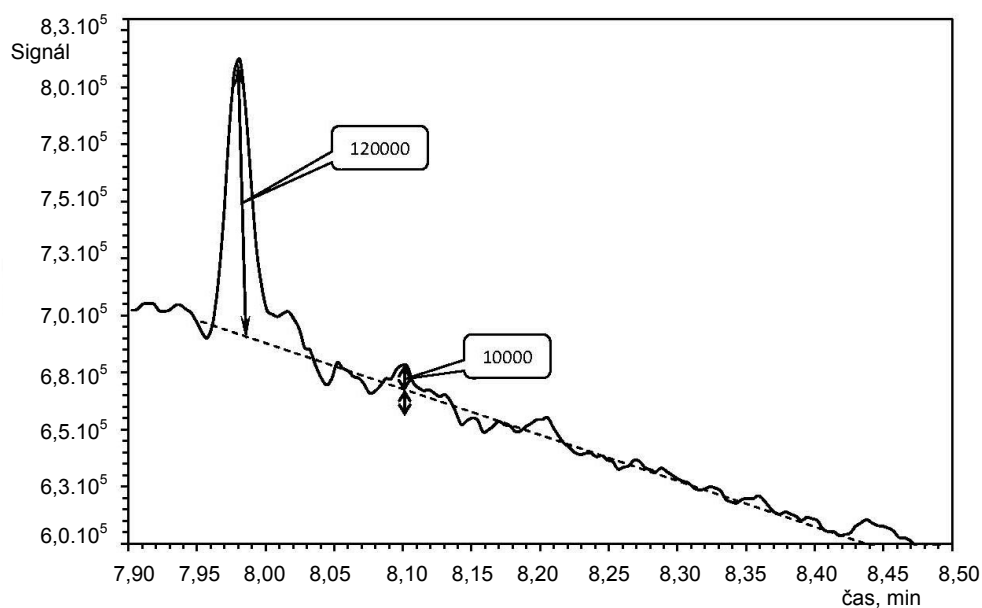
Obr. 3. Hmotnostní spektra jednotlivých složek FAME (pozadí odečtena); Pík 1 – methylester kyseliny palmitové; Pík 2 – methylester kyseliny linoleové; Pík 3 – methylester kyseliny olejové; Pík 4 – methylester kyseliny stearové



Obr. 4. Hmotnostní spektrum vnitřního standardu 1-brom-*n*-oktadekanu (pozadí odečteno)



Obr. 5. Kalibrační přímka pro stanovení stopových koncentrací FAME v JET A-1;  $\blacklozenge$  FAME,  $\square$   $1 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\Delta$   $5 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $\times$   $10 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $*$   $50 \text{ mg kg}^{-1}$ , — lineární regrese



Obr. 6. Poměr signálu a šumu pro hladinu  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  FAME v palivu JET A-1 pro methyl palmitát ( $S/N = 12$ )

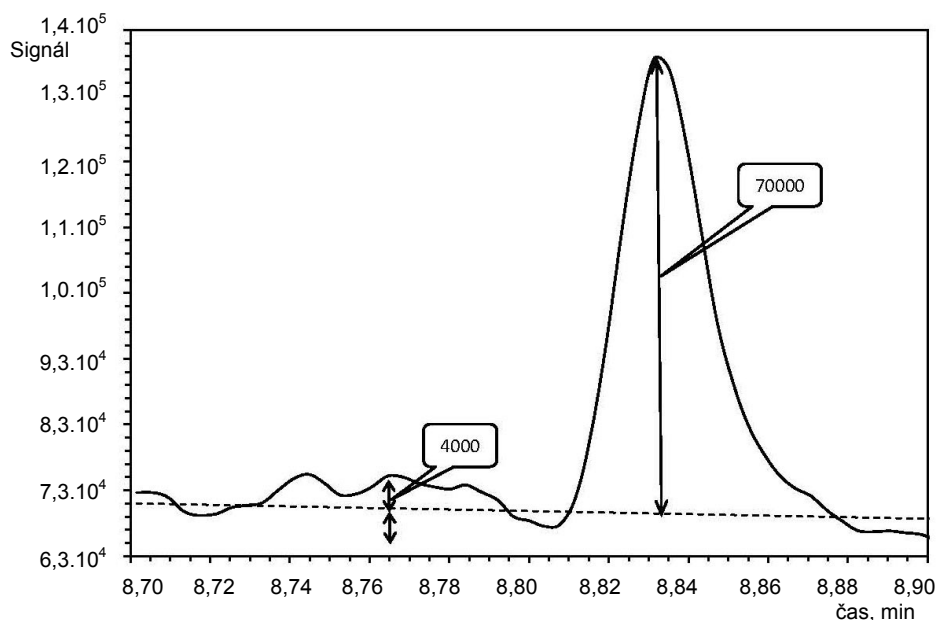
ně se překrývající chromatografické píky pomocí SIM detekce charakteristických iontů. Čtyřnásobným proměření směsi JET A-1 s FAME bylo zjištěno, že poměr mezi plochami píků 2 a 3 je prakticky konstantní, přičemž v průměru plocha píku 2 odpovídá 24,2 % plochy píku 3. Ve výsledných SIM měřeních se proto stanovovala pouze

plocha píku methylesteru kyseliny olejové, a ta byla vynásobena koeficientem 1,242, který zohlednil plochu píku methyl esteru kyseliny linoleové (pík 2).

Stanovovat jen tyto vybrané čtyři methylestery bylo rozhodnuto na základě rozboru provedeného v cit.<sup>4</sup>. V tomto rozboru je uvedené zastoupení jednotlivých mast-

Tabulka III  
Výsledky měření kalibračních roztoků

Měření	Plocha píku [signál×čas]			Σ FAME	Plocha píku vnitřního standardu „VS“	Poměr ploch Σ FAME : „VS“	Směrodat. odchylka	Relativní směrodat. odchylka [%]
	1 (methyl palmitát)	3 (methyl oleát)	4 (methyl stearát)					
1 mg/kg_1	7 001	120 344	423	156 891	36 694 571	$4,267 \cdot 10^{-3}$	$6,93 \cdot 10^{-4}$	14,18
1 mg/kg_2	6 505	149 337	2 085	194 067	40 930 436	$4,741 \cdot 10^{-3}$		
1 mg/kg_3	2 313	66 458	1 208	86 062	15 263 199	$5,639 \cdot 10^{-3}$		
1 mg/kg – průměr						<b><math>4,885 \cdot 10^{-3}</math></b>		
5 mg/kg_1	19 834	497 474	7 674	645 371	40 081 965	$1,610 \cdot 10^{-2}$	$1,249 \cdot 10^{-3}$	7,22
5 mg/kg_2	18 517	514 021	9 869	666 800	38 802 611	$1,718 \cdot 10^{-2}$		
5 mg/kg_3	19 455	434 314	7 836	566 709	30 481 487	$1,859 \cdot 10^{-2}$		
5 mg/kg – průměr						<b><math>1,729 \cdot 10^{-2}</math></b>		
10 mg/kg_1	33 438	694 375	12 020	907 872	35 811 063	$2,535 \cdot 10^{-2}$	$1,121 \cdot 10^{-3}$	4,26
10 mg/kg_2	25 644	565 461	10 151	738 098	28 361 937	$2,602 \cdot 10^{-2}$		
10 mg/kg_3	23 405	493 274	8 026	644 077	23 386 240	$2,754 \cdot 10^{-2}$		
10 mg/kg – průměr						<b><math>2,631 \cdot 10^{-2}</math></b>		
50 mg/kg_1	191 471	3 777 573	64 863	4 948 080	38 164 645	$1,297 \cdot 10^{-1}$	$4,154 \cdot 10^{-3}$	3,13
50 mg/kg_2	187 466	4 351 240	70 381	5 662 087	43 192 904	$1,311 \cdot 10^{-1}$		
50 mg/kg_3	168 553	4 245 183	61 702	5 502 772	40 054 617	$1,374 \cdot 10^{-1}$		
50 mg/kg – průměr						<b><math>1,327 \cdot 10^{-1}</math></b>		



Obr. 7. Poměr signálu a šumu pro hladinu  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  FAME v palivu JET A-1 pro methyl oleát ( $S/N = 17,5$ )

ných kyselin v deseti celosvětově nejvíce pěstovaných olejninách (řepka, slunečnice, sója, olivy aj.). Výběr da-

ných čtyř methylesterů by se nedal použít jen v případě, že by použité FAME bylo vyrobeno z lněného oleje.

## Zpracování kalibračních měření

Pro naměření kalibrační přímky ke zjišťování obsahu FAME v palivu JET A-1 byla připravena série čtyř vzorků s obsahem FAME 1; 5; 10 a 50 mg kg<sup>-1</sup> leteckého paliva. Do každého ze čtyř kalibračních vzorků byl přidán rovněž vnitřní standard 1-brom-*n*-oktadekan v koncentraci 50 mg kg<sup>-1</sup>. Vnitřní standard je u hmotnostně-spektrometrické detekce v praxi běžně využíván k eliminaci jednak případné nestabilní odezvy detektoru mezi jednotlivými měřeními a jednak i nepřesného dávkování vzorku. Kalibrační přímka je uvedena na obr. 5. Opačitelnost měření mezi jednotlivými stanoveními pro sérii kalibračních roztoků shrnuje tab. II.

Z obr. 5 je patrná velice dobrá lineární závislost v rozsahu koncentrací FAME 1 až 50 mg kg<sup>-1</sup> s korelačním koeficientem R<sup>2</sup> vyšším než 0,998. Hodnota „Σ FAME“ v tab. III znamená součet ploch všech jednotlivých komponent FAME (tj. pík 1, 3 a 4), přičemž hodnota píku 3 je v tomto celkovém součtu vynásobena výše popsaným koeficientem 1,242. Z tab. III vyplývá, že relativní chyba stanovení se u hodnoty 1 mg kg<sup>-1</sup> pohybovala okolo 15 %, zatímco u hodnoty 50 mg kg<sup>-1</sup> okolo 4 %.

Na obr. 6 a 7 jsou znázorněny chromatogramy kalibračního roztoku s obsahem FAME 1 mg kg<sup>-1</sup>, ze kterých byl vypočítán poměr signálu k šumu (S/N). Pokud je poměr S/N vyšší než 10, tak je zjištěný signál kvantifikovatelný a výsledná koncentrace analyzované látky je nad mezí stanovitelnosti. Z toho plyne, že hodnota 1 mg kg<sup>-1</sup> FAME v JET A-1 je nad hodnotou limitu stanovitelnosti (LOQ). Pro methyl palmitát byl vypočítán poměr S/N = 12, zatímco pro methyl oleát byla hodnota poměru S/N = 17,5 (viz obr. 6 a 7). Na základě zjištěných hodnot poměrů S/N na hladině 1 mg kg<sup>-1</sup> FAME v palivu JET A-1 lze konstatovat, že popisovaná metoda umožňuje stanovit i takto nízké koncentrace FAME.

## Závěr

V práci byla navržena a odzkoušena časově nenáročná (v porovnání s cit.<sup>5</sup>) analytická metoda stanovení stopových koncentrací FAME v leteckém petroleji JET A-1 pomocí plynové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (GC-MS). Navržený postup využívá měření hmotnostního spektrometru v tzv. SIM režimu, kdy jsou jednotlivé složky FAME detegovány na základě specifických iontů. Analytická metoda využívá při kvantifikaci obsahu FAME vnitřní standard 1-brom-*n*-oktadekan, který eluuje mimo oblast paliva JET A-1 a FAME.

Navrženou analytickou metodou se podařilo spolehlivě stanovit obsah FAME v palivu JET A-1 na úrovni 1 mg kg<sup>-1</sup>. Chyba stanovení při koncentraci FAME v palivu JET A-1 na úrovni 1 mg kg<sup>-1</sup> se pohybuje na hladině 15 %. V případě standardu s koncentrací 50 mg kg<sup>-1</sup> FAME byla chyba stanovení 4 %. Nespornou výhodou vypracované analytické metody je rychlost stanovení – měření trvá méně než 15 min.

*Práce byla vypracována v rámci projektu MŠMT ČR č. MSM 6046137304.*

## LITERATURA

1. Lippay J.: *Konference Reotrib 2010, Velké Losiny, 26.-28. června 2010*, Sborník konference Reotrib 2009 (Černý J., ed.), str. 14 – 22.
2. JIG – Joint Inspection Group: *Bulletin 16: Bulletin 16-BIODIESEL-PQ-INCIDENT.pdf* (Jun. 2008), JIG, 2008. <http://www.jointinspectiongroup.org>, staženo 22. března 2010.
3. JIG – Joint Inspection Group: *Bulletin 26: Preventing FAME Contamination in Jet Fuel - June 2009.pdf* (Jun. 2009), JIG, 2009. <http://www.jointinspectiongroup.org>, staženo 22. března 2010.
4. Agilent Technologies: *Measurement of low levels of FAME in Aviation Fuel by GC-MS, Development of IP Method PM-DY 09* (Jun. 2009), Agilent Technologies, 2009. <http://www.chem.agilent.com>, staženo 24. března 2010.
5. IP 585/10: Determining of fatty acid methyl esters (FAME), derived from bio-diesel fuel, in aviation turbine fuel – GC-MS with selective ion monitoring/scan detection method, technická norma.

**J. Káňa<sup>a</sup>, J. Chudoba<sup>b</sup>, P. Šimáček<sup>a</sup>, and M. Pošpišil<sup>a</sup>** (<sup>a</sup> *Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Faculty of Environmental Technology, Institute of Chemical Technology, Prague,* <sup>b</sup> *Central Laboratories, ICT Prague, Prague*): **Determination of Trace Concentrations of Biodiesel in Aviation Kerosin**

Contamination of the aviation fuel with biodiesel is undesirable even in trace amounts (below 10 mg kg<sup>-1</sup>). A rapid GC-MS method for determination of biodiesel traces (1–50 mg kg<sup>-1</sup>) in aviation kerosin is described.