

Zygmunt Burnus  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Badania jakościowe paliw oxydiesel techniką chromatografii gazowej z systemem detekcji (O-FID)

### Wstęp

Po okresie światowego kryzysu paliwowego, który miał miejsce w latach 70. XX wieku, rozpoczęto badania nad pozyskiwaniem paliw ze źródeł odnawialnych. W paliwach do silników z zapłonem samoczynnym zaczęto stosować dodatek estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME), które ze względu na zawartość tlenu w ich cząsteczkach, poprawiają proces spalania paliwa i zmniejszają emisję szkodliwych substancji do środowiska naturalnego. Zazwyczaj estry metylowe kwasów tłuszczowych stosowane są w obecnych na rynku europejskim paliwach do silników Diesla w ilości nieprzekraczającej 5% (V/V).

W latach 80. XX wieku w USA przeprowadzono badania, które wykazały możliwość zastosowania etanolu także jako dodatku tlenowego do olejów napędowych i użycia takich mieszanin w charakterze paliwa do silników z zapłonem samoczynnym. Powstałe w ten sposób paliwo,

nazwane E-dieslem (*lub oxydieslem lub diesoholem*), nie spotkało się jednak z zainteresowaniem producentów, z uwagi na dość wysoki w tym okresie koszt produkcji etanolu [4].

Wraz z poprawą sytuacji ekonomicznej na świecie, zwiększeniem produkcji etanolu (lata 90. XX wieku), obniżeniem kosztów jego produkcji, a także ogólnoświatową tendencją do ograniczania emisji spalin oraz wykorzystania odnawialnych źródeł energii, pojawiło się zainteresowanie mieszaninami etanolu i oleju napędowego. Dodatki poprawiające stabilność mieszanin etanolu z olejem napędowym opracowały trzy firmy:

- Pure Energy Corporation (PEC) z Nowego Jorku (USA),
- AAE Technologies (z Wielkiej Brytanii),
- GE Betz – oddział firmy General Electric (z USA) [4].

### Badania olejów napędowych zawierających etanol (E-diesel)

Od 1980 roku przeprowadzono szereg badań mających na celu obiektywną ocenę parametrów użytkowych paliw do silników wysokoprężnych zawierających etanol z dodatkami stabilizującymi. Największą ich liczbę odnotowano w latach 1999–2001.

Najlepsze wyniki uzyskano dla dodatku wyprodukowanego przez firmę Pure Energy Corporation – zwłaszcza w zakresie właściwości rozruchowych silnika w niskich temperaturach. Opracowany dodatek umożliwił wprowadzenie etanolu do paliwa do silników z zapłonem samoczynnym w ilości do 15%, bez rozwarstwiania się paliwa. Powstałe w ten sposób paliwo nazwano oxydiesel (obecnie firma używa nazwy E-diesel) [7].

Przeprowadzone pod kątem zapewnienia odpowiednich parametrów użytkowych badania silnikowe tego rodzaju paliw – ze wszystkimi trzema dostępnymi dodatkami stabilizującymi – wykazały obniżenie wartości energetycznej paliwa o około 2% na każde 5% dodanego etanolu [22]. Jednocześnie wraz ze wzrostem stężenia etanolu w mieszaninie stwierdzono proporcjonalne obniżanie się liczby cetanowej paliwa. Dążąc do poprawy tego parametru zaproponowano wprowadzenie dodatków typu azotany oktylowe, które – dodane w ilości odpowiedniej do zawartości etanolu w mieszaninie – eliminowały to zjawisko [17].

Podczas badań parametrów pracy silnika wysokoprężnego, przy dodatku do 15% etanolu do oleju napędowego

stwierdzono obniżenie mocy o wartość od 7 do 10%, przy jednoczesnym zwiększeniu zużycia paliwa od 4 do 5% [5, 6, 8].

W trakcie badań składu spalin emitowanych z silnika wysokoprężnego zasilanego paliwem E-diesel zaobserwowano z kolei obniżenie zadymienia spalin i emisji cząstek stałych, w porównaniu z typowym olejem napędowym. Natomiast w zakresie zawartości tlenku węgla, węglowodorów oraz tlenków azotu, w spalinach nie stwierdzono ukierunkowanych zmian. Niektóre z badań wykazały obniżenie emisji wymienionych składników, inne – jej podwyższenie [8, 18, 20]. Oczywistym efektem dodatku etanolu (wraz z wolnym od siarki dodatkiem stabilizującym) do oleju napędowego było obniżenie zawartości siarki w paliwie, co w efekcie spowodowało obniżenie emisji tlenków siarki [10].

Przeprowadzono również badanie biodegradowalności paliwa E-diesel, zawierającego 15% etanolu i 5% dodatku PEC. Stwierdzono, że ulega ono biodegradacji w stopniu o 70% wyższym niż typowy olej napędowy [19].

Do oceny bezpieczeństwa przechowywania, transportu i dystrybucji mogą posłużyć wspomniane wcześniej testy przeprowadzone w Illinois i Chicago (USA), podczas wykonywania których nie odnotowano żadnych poważnych problemów [10].

Na podstawie danych dostępnych w literaturze przedmiotu – pomimo wskazania w niej wielu pozytywnych efektów zastosowania etanolu w mieszaninie z olejem napędowym (jako paliwa do silników Diesla) – nie można jednoznacznie stwierdzić, że paliwo typu E-diesel będzie obecnie powszechnie stosowane.

Z jednej strony, jako komponent benzyny silnikowej coraz częściej stosuje się etanol – co stwarza możliwość rozszerzenia zastosowania tego alkoholu jako składnika

oleju napędowego. Ponadto może to przynieść korzyści w postaci częściowego uniezależnienia od dostaw ropy naftowej i zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych, poprzez dodatek do oleju napędowego odnawialnego źródła energii. Co więcej, zwiększona produkcja etanolu wpłynęłaby również pozytywnie na rozwój rolnictwa.

Z drugiej jednak strony, aby paliwo mogło być szeroko stosowane konieczne jest rozwiązanie problemów z temperaturą zapłonu, lepkością paliwa i jego zużyciem. Niezbędne wydaje się również przeprowadzenie szczegółowych badań w zakresie emisji spalin oraz wykonanie długoterminowych badań silnikowych.

W 2002 roku w Zakładzie Techniki Bojowej Wydziału Wojsk Zmechanizowanych Wyższej Szkoły Oficerskiej we Wrocławiu przebadano (w niewielkim zakresie) paliwa z dodatkiem etanolu, wraz z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych (pod nazwą bioxdiesel). Badania nie wykazały jednak negatywnych skutków stosowania tego typu paliwa w silnikach z zapłonem samoczynnym.

Z kolei w 2007 roku w Zakładzie Paliw i Procesów Katalitycznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie przeprowadzono badania nad opracowaniem technologii wytwarzania oleju napędowego zawierającego do 20% (m/m) etanolu. W ich efekcie uzyskano mieszaniny paliw typu E-diesel stabilne do temperatury  $-25^{\circ}\text{C}$ . Zdaniem autorów przywołanych badań, uzyskane paliwo było przydatne do zastosowania w silnikach wysokoprężnych [21].

Obecnie nie istnieje żadna znormalizowana metoda oznaczania tlenowych związków organicznych w paliwach o zakresie temperatur wrzenia odpowiadających olejowi napędowemu. Nieliczne źródła literaturowe [3, 9] potwierdzają jednak, że możliwe jest oznaczanie tlenowych związków organicznych w takiej matrycy przy zastosowaniu chromatografii gazowej (O-FID).

### Metody badań tlenowych związków organicznych

Obowiązujące procedury, które opisują oznaczanie tlenowych związków organicznych, dotyczą jedynie benzyn silnikowych i obejmują trzy metody wykorzystujące technikę chromatografii gazowej:

- PN-EN 1601:2001 – dotyczącą oznaczania tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej (O-FID) [13],
- PN-EN 13132:2005 – opisującą oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej z przełączaniem kolumny [11],

- PN-EN 22854:2008 – określającą zawartości grup węglowodorów i związków tlenowych metodą wielowymiarowej chromatografii gazowej [14].

Metody stosowane według PN-EN 1601:2001, PN-EN 13132:2005 oraz PN-EN 22854:2008 zostały opisane w rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 25 marca 2010 roku w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych [16].

Z uwagi na fakt, że normy amerykańskie: ASTM D 5599 *Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline by Gas Chromatography and Oxygen Selective Flame Ionization Detection* oraz ASTM D 4815

*Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, DIPE, tertiary-Amyl Alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography* (dotycząca oznaczania tlenowych związków organicznych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem zaworu wstecznego) są zbliżone w treści do polskich norm PN-EN 1601 oraz PN-EN 22854 – w niniejszej pracy dokonano jedynie przeglądu norm europejskich, które znajdują zastosowanie w warunkach polskich.

Metoda według normy PN-EN 13132:2005 wykorzystuje do chromatografii gazowej zestaw dwóch kolumn kapilarnych, umieszczonych w jednym termostacie. Jedna z zastosowanych kolumn, z fazą tris-cyjanoetoksypropanową, nie nadaje się do pracy w temperaturach powyżej 120°C – koniecznych przy analizowaniu frakcji naftowych z zakresu temperatur wrzenia oleju napędowego; stąd ogranicza ona zakres stosowania metody PN-EN 13132:2005 jedynie do frakcji z zakresu wrzenia benzyny silnikowej.

Tablica 1. Porównanie parametrów metod oznaczania tlenowych związków organicznych wykorzystujących technikę chromatografii gazowej

Lp.	Warunki	Metoda według PN-EN 1601:2001 [13]	Metoda według PN-EN 13132:2005 [11]	Metoda według PN-EN 22854:2008 [14]
1.	Rodzaj badanego produktu	Benzyna silnikowa o temperaturze końca destylacji maks. 220°C	Benzyna silnikowa o temperaturze końca destylacji maks. 220°C	Benzyna silnikowa o temperaturze końca destylacji maks. 215°C
2.	Zakres metody dla związków tlenowych	od 0,17 do 15,0% (m/m)	od 0,17 do 15,0% (m/m)	od 0,8 do 15,0% (V/V)
3.	Dozownik	<i>Split</i> , 1:70	<i>Split</i> , 1:80	<i>Split</i> , nie podano
4.	Objętość dozy	0,6 µl	0,5 µl	0,1 µl
5.	Wzorzec wewnętrzny	Wymieniona lista 15 związków tlenowych; najczęściej stosowany keton etylowo-metylowy	Wymieniona lista 15 związków tlenowych; najczęściej stosowany keton etylowo-metylowy	Brak
6.	Przygotowanie wstępne próbki	Dodanie do próbki odpowiedniej ilości wzorca wewnętrznego	Dodanie do próbki odpowiedniej ilości wzorca wewnętrznego	Oznaczenie bezpośrednie po przeniesieniu schłodzonej próbki do fiolki
7.	Program temperaturowy termostatu	Izoterma początkowa 45°C (5 min) Przyrost (8°C/min) do 150°C	Izoterma początkowa 40°C (9 min) Przyrost (5°C/min) do 120°C	Nie podano
8.	Kolumna chromatograficzna/pułapki	Kolumna: 30 m × 0,25 mm × 0,5 µm faza DBWAX lub metylosilikon lub glikol polietylenowy	Kolumna 1: 50 m × 0,25 mm × 0,4 µm faza tris-cyjanoetoksypropan Kolumna 2: 25 m × 0,25 mm × 0,4 µm faza metylosilikon Dodatkowo układ przełączania kolumn – tzw. sprzęgło Deansa	Kolumna 1: 0,3 m × 2 mm, faza siarczanowa (Chromosorb 750) Kolumna 2: 2,7 m × 2 mm, faza 30% OV 275 (Chromosorb PAW) Kolumna 3: 15 m × 0,53 mm, 5 µm faza OV 101 Kolumna 4: 1,7 m × 1,7 mm, 3% sita molekularne 13X z Chromosorbem 750 Kolumna 5: 0,3 m × 3 mm, faza siarczanowa (Chromosorb 750) Kolumna 6: 0,9 m × 2 mm, Porapak P, Pułapka: 0,3 m × 3 mm, 8% soli srebra na żelu krzemionkowym Katalizator uwodornienia: 5 cm × 1,7 mm, 2% Pt na tlenku glinu Dodatkowo układ sześciu zaworów przełączających
9.	Detektor	System konwertujący związki tlenowe do tlenku węgla i redukujący do metanu, zakończony detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID	Płomieniowo-jonizacyjny FID	Płomieniowo-jonizacyjny FID
10.	Temperatura detektora	350°C	250°C	Nie podano

Sposób wykonania oznaczenia opisany w normie PN-EN 22854:2008 gwarantuje rozdział węglowodorów i związków tlenowych, poprzez zastosowanie zestawu kolumn i pułapek wraz z zaworami przełączającymi. Fazy użyte do wypełnienia kolumn i pułapek mogą pracować w wyższych temperaturach, jednakże układ może działać prawidłowo jedynie dla frakcji benzynowych o temperaturze końca destylacji do około 215°C. Przyczyną tego problemu jest znacznie większa złożoność składu chemicznego frakcji naftowych o zakresie wrzenia oleju napędowego, w porównaniu z benzynami silnikowymi. Obecne w oleju napędowym węglowodory, o ilości atomów węgla w cząsteczce od 10 do 24, nie tylko posiadają wiele izomerów, ale mają znacznie wyższe temperatury wrzenia od węglowodorów zawartych w benzynie silnikowej. Prawdopodobnie byłoby możliwe oznaczanie tylko etanolu w oleju napędowym, jednak bez pewności, że wraz z nim nie byłyby eluowane inne węglowodory zawarte w próbce. Złożoność układu czasowego i temperaturowego omawianej metody skutkuje problemami analitycznymi z nakładaniem się pików węglowodorów i związków tlenowych, co zostało opisane w normie PN-EN 22854:2008 w załączniku B. Można zatem stwierdzić, że selektywność omawianego układu nie jest wystarczająca do oznaczania tlenowych związków organicznych w matrycy typu oleju napędowego.

Metoda według normy PN-EN 1601:2001, wykorzystująca chromatograf gazowy z systemem detekcji O-FID, stwarza możliwość analizowania frakcji oleju napędowego pod kątem zawartości tlenowych związków organicznych. Z uwagi na zastosowanie kolumny z fazą stacjonarną DBWAX, posiadającą bardzo dobrą rozdzielczość względem substancji polarnych – w tym tlenowych związków organicznych – z dopuszczalną temperaturą pracy kolumny przekraczającą 240°C, idealnie nadaje się ona do analizy szerokiej gamy polarnych związków chemicznych. Sama kolumna kapilarna tego typu nie jest w stanie wydzielić związków tlenowych z matrycy węglowodorowej, zatem w tym celu w metodzie według

PN-EN 1601:2001 zastosowano układ, w którym zachodzi konwersja związków tlenowych, przy jednoczesnej eliminacji lotnych składników węglowodorowych – co sprawia, że umożliwia on selektywne oznaczanie związków tlenowych (detekcja O-FID). Ten sposób obróbki rozdzielanych składników eliminuje wszelkie problemy z węglowodorową matrycą próbki i predysponuje analizowaną metodę do prac badawczych z zakresu oznaczania nieznanymi tlenowymi związkami organicznymi w złożonych matrycach węglowodorowych.

Chromatografia gazowa z systemem detekcji O-FID została szczegółowo opisana w wielu pracach – pierwsze publikacje na ten temat pojawiły się już w latach 80. XX wieku [18]. Opis aparatury zawarto również w jednym z ostatnich artykułów autora [21]. Działanie zastosowanego układu chromatografu gazowego z systemem O-FID polega na rozdzieleniu próbki na kolumnie o polarnej fazie stacjonarnej, a następnie katalitycznej destrukcji tlenowych związków organicznych – eluowanych z kolumny do wodoru, tlenku węgla i węgla. Powstały w atmosferze wodoru tlenek jest następnie poddawany (w reaktorze niklowym) katalitycznemu uwodornieniu do metanu, po czym otrzymany metan jest spalany i wykrywany w detektorze płomieniowo-jonizacyjnym. Wszystkie węglowodory obecne w próbce ulegają krakingowi katalitycznemu do węgla i wodoru, nie mając tym samym wpływu na wyniki oznaczeń tlenowych związków organicznych. W efekcie tego, na chromatogramie rejestrowanym przy pracy z detektorem FID widoczne są jedynie piki odpowiadające czasom retencji związków organicznych zawierających tlen [3], a ich intensywność jest proporcjonalna do zawartości związku i ilości atomów tlenu w jego cząsteczce.

Nieliczne źródła literaturowe [3, 9] opisują wykorzystanie układu O-FID (opisanego w normie PN-EN 1601:2001) między innymi do charakteryzowania i kontroli jakości olejów roślinnych, na podstawie oznaczania w nich charakterystycznych związków tlenowych, jak również do badania związków tlenowych we frakcjach węglowodorowych o zakresie wrzenia 100–350°C.

### Metodyka badań

Opracowanie metody oznaczania tlenowych związków organicznych w paliwach typu E-diesel z zastosowaniem techniki chromatografii gazowej nastąpiło przy użyciu chromatografu gazowego Thermo Electron Corporation – TRACE GC ULTRA, z układem O-FID.

W wyniku wstępnych prób stwierdzono, że w badanych próbkach przemysłowych laboratoryjnych paliw typu

E-diesel i oleju napędowego obecne są jedynie etanol i estry metylowe kwasów tłuszczowych. Z tego też względu próbki do badań sporządzone zostały poprzez zastosowanie substancji wzorcowych – tlenowych związków organicznych: etanolu i estrów metylowych kwasów tłuszczowych oraz bazowego oleju napędowego i benzyny silnikowej, nie zawierających związków tlenowych.



Do badań przyjęto następujące warunki pracy chromatografu gazowego (O-FID):

- program temperaturowy termostatu:
  - izoterma początkowa: 40°C przez 5 minut,
  - przyrost temperatury: do 48°C, z szybkością 4°C/min,
  - przyrost temperatury: do 240°C, z szybkością 30°C/min,
  - izoterma końcowa: 240°C przez 17 minut,
- ciśnienie gazu nośnego: 100 kPa,

- czas analizy: 30m4s,
- temperatura dozownika *split*: 250°C,
- współczynnik podziału strumienia w dozowniku: 1:115,
- temperatura reaktora krakingu katalitycznego: 1190°C,
- temperatura reaktora katalitycznego uwodornienia i detektora FID: 350°C.

Objętość próbki dozowanej na kolumnę ustalono na 0,1 µl.

### Część doświadczalna

Przed przystąpieniem do sporządzenia krzywych wzorcowych sprawdzono zastosowane rozpuszczalniki: olej napędowy bez FAME oraz benzynę bazową wolną od tlenowych związków organicznych. Analizę wymienionych substancji przeprowadzono w warunkach wykonywania oznaczeń. Na uzyskanych chromatogramach zbadano obszar retencji pików etanolu i estrów metyloowych kwasów tłuszczowych; w efekcie czego nie stwierdzono widocznych pików w przedmiotowych obszarach.

Wybór metody analizy z wzorcem wewnętrznym został podyktowany przede wszystkim potrzebą wyeliminowania wpływów matrycy na parametry rozdziału, a także zależności odpowiedzi detektora od składu eluowanego związku oraz uwzględnienia możliwych różnic w dozowanej ilości próbki, spowodowanych wysokim współczynnikiem podziału strumienia (*split*).

Podczas opracowywania metody zdecydowano się na zastosowanie dwóch wzorców wewnętrznych:

- wzorec wewnętrzny nr 1: keton etylo-metylowy – do oznaczania etanolu i innych lekkich związków tlenowych,
- wzorec wewnętrzny nr 2: heptadekanian metylu – do oznaczania estrów metyloowych kwasów tłuszczowych FAME.

O wyborze ketonu etylo-metylowego przesądziła jego temperatura wrzenia, zbliżona do temperatury wrzenia etanolu oraz fakt pomijania go w prowadzonych dotychczas w INiG badaniach nad próbkami paliw. Heptadekanian metylu jest estrem metylowym kwasu heptadekanowego, o siedemnastu atomach węgla w cząsteczce, który zwykle nie występuje w przyrodzie – co sprawia, że ma można go wykorzystać jako

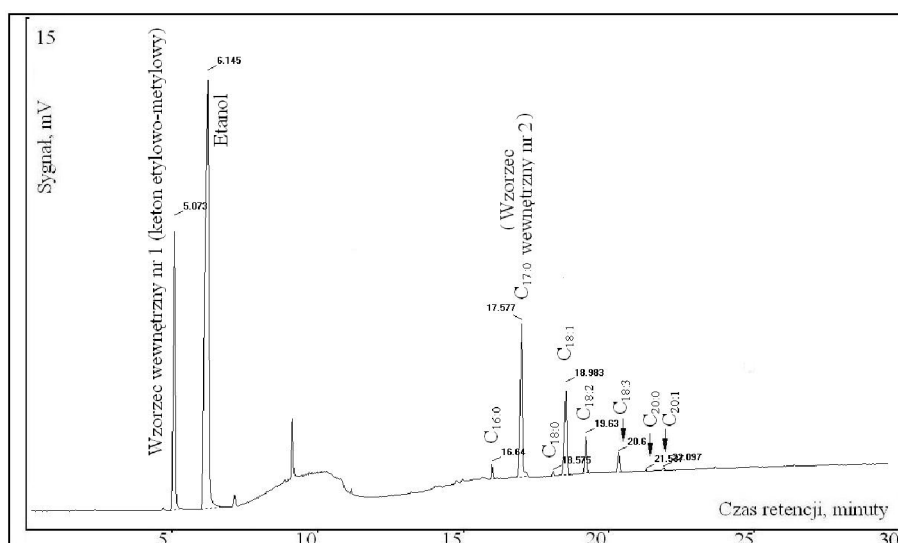
wzorca wewnętrznego do oznaczania zawartości estrów metyloowych kwasów tłuszczowych, zawierających głównie kwasy C<sub>18</sub>.

W celu ustalenia: czasów retencji pików etanolu, estrów metyloowych kwasów tłuszczowych i wzorców wewnętrznych, przygotowano roztwór zawierający wszystkie wymienione związki i wykonano jego analizę w opisanych powyżej warunkach. Uzyskane czasy retencji wyniosły odpowiednio:

- keton etylo-metylowy (wzorec wewnętrzny nr 1): 5m1s,
- etanol: 6m1s,
- heptadekanian metylu (wzorec wewnętrzny nr 2): 17m6s,
- estry metyloowe kwasów tłuszczowych: C<sub>16:0</sub>: 16m6s; C<sub>18:0</sub>: 18m6s; C<sub>18:1</sub>: 19m0s; C<sub>18:2</sub>: 19m6s; C<sub>18:3</sub>: 20m7s; C<sub>20:0</sub>: 21m5s; C<sub>20:1</sub>: 22m1s.

Chromatogram z analizy przedstawiono na rysunku 1.

Na chromatogramie widoczne są piki estrów metyloowych kwasów tłuszczowych o ilości do 20 atomów węgla w cząsteczce. Stanowi to około 98,5% wszystkich estrów



Rys. 1. Chromatogram z analizy związków tlenowych w oleju napędowym

metylowych obecnych w typowym FAME. Estry obecne w próbce w ilości poniżej 0,2% (*m/m*) nie są wykrywane. W przypadku oznaczania etanolu – granica jego wykrywalności jest zbliżona do możliwej do uzyskania według normy PN-EN 1601 [13].

Jak wykazano powyżej, zastosowana metoda może służyć do oznaczenia składu estrów metylowych kwasów tłuszczowych w matrycy oleju napędowego, co daje przesłanki do określenia rodzaju oleju roślinnego, z którego pochodzą wprowadzone do paliwa komponenty tlenowe. Możliwe jest to dzięki znajomości typowego składu kwasów tłuszczowych, charakterystycznego dla większości dostępnych olejów roślinnych. Dotychczas oznaczenie tego typu wymagało etapu wydzielenia estrów z oleju napędowego. Opracowana metoda może być zatem stosowana jako szybszy, alternatywny sposób oznaczania

składu estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym.

Sporządzono krzywe wzorcowe dla etanolu (rysunek 2) i estrów metylowych kwasów tłuszczowych (rysunek 3), w szerokim zakresie stężeń. W obu przypadkach uzyskano wysokie wartości współczynników korelacji liniowej ( $R^2 = 0,9999$ ) – co świadczy o liniowości odpowiedzi układu O-FID w zależności od zawartości etanolu oraz estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Uzyskane krzywe wzorcowe przedstawiono na rysunku 2.

Celem określenia powtarzalności metody, w zakresie jej stosowania przeanalizowano szereg próbek przemysłowych, laboratoryjnych i wzorcowych, pod kątem zawartości etanolu i estrów metylowych kwasów tłuszczowych. Dla każdej próbki wykonywano serię oznaczeń. Obliczono odchylenie standardowe dla wartości

średniej, a następnie oszacowano powtarzalność zgodnie z normą ASTM E 691, według poniższego wzoru [1]:

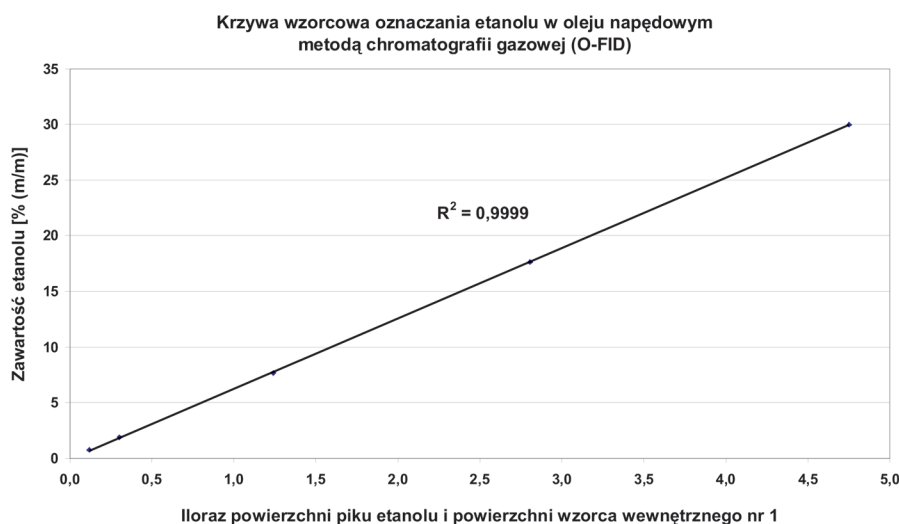
$$r_{obl} = s \times 2,8 \quad (1)$$

gdzie:

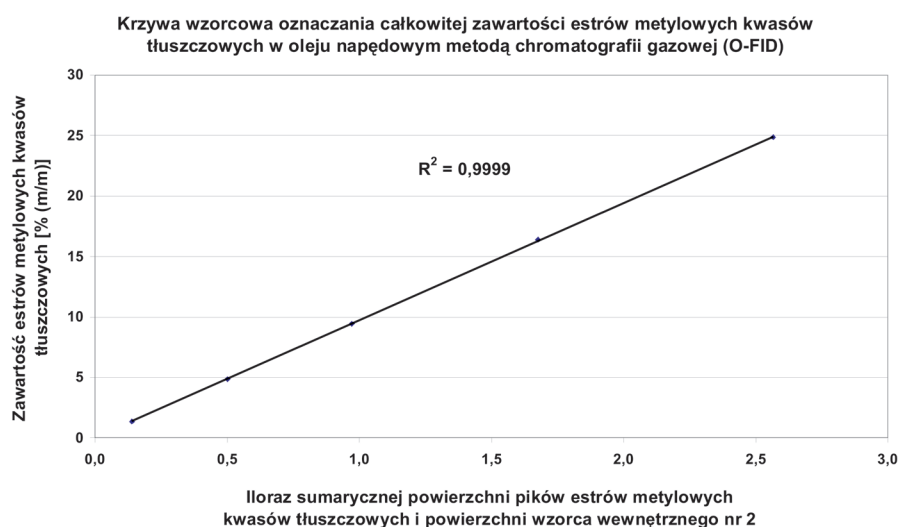
*s* – odchylenie standardowe.

Nie stwierdzono zależności liniowej powtarzalności oznaczeń od zawartości; zarówno w przypadku oznaczania etanolu, jak i estrów metylowych kwasów tłuszczowych. W całym zakresie metody wartość powtarzalności wyniosła 7,9% wyniku oznaczenia dla etanolu i 7,1% wyniku oznaczenia dla estrów metylowych kwasów tłuszczowych.

Przy zastosowaniu próbki handlowego oleju napędowego sprawdzono wyniki uzyskiwane opracowaną metodą, poprzez ich porównanie z wynikami uzyskanymi metodą znormalizowaną, wykorzystującą spektrometrię w podczerwieni do oznaczania zawartości FAME w oleju napędowym (według PN-EN 14078:2006 [12]). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 2.



Rys. 2. Krzywa wzorcowa oznaczania etanolu w oleju napędowym



Rys. 3. Krzywa wzorcowa oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym

Tablica 2. Sprawdzenie metody oznaczania FAME, poprzez jej porównanie z metodą według PN-EN 14078

Próbka	Wynik oznaczenia FAME według opracowanej metody [% (m/m)]	Wynik oznaczenia FAME według metody PN-EN 14078 [% (m/m)]	Różnica między wynikami [% (m/m)]	Powtarzalność opracowanej metody [% (m/m)]	Odtwarzalność metody PN-EN 14078 [% (m/m)]
Próbka 665/09	4,91	5,03	0,12	0,35	0,9

Dla zbadanej próbki rzeczywistej wartość uzyskana opracowaną metodą jest zgodna z wynikiem uzyskanym według PN-EN 14078 – w granicach wyznaczonej powtarzalności metody, a także odtwarzalności metody PN-EN 14078.

Granica wykrywalności to najmniejsza zmierzona zawartość oznaczanego składnika próbki, na podstawie której można wnioskować o obecności takiego składnika z wystarczającą pewnością statystyczną. Granica wykrywalności liczbowo odpowiada wartości trzech odchyłeń standardowych  $s_p$  średniej z serii oznaczeń w dolnym zakresie krzywej wzorcowej:

$$\text{LOD (Limit of Detection)} = 3 \times s_p$$

stąd granica wykrywalności dla etanolu wynosi:

$$\text{LOD}_E = 0,04\% (m/m),$$

a w przypadku estrów metyloowych kwasów tłuszczowych:

$$\text{LOD}_F = 0,08\% (m/m).$$

Granica oznaczalności to najmniejsza zawartość oznaczanego składnika próbki, która może być oznaczona ilościowo z wystarczającą pewnością statystyczną. Jeżeli dokładność i precyzja są stałe w zakresie stężeń zbliżonych do granicy wykrywalności, to granica oznaczalności liczbowo odpowiada wartości sześciu odchyłeń standardowych średniej z serii oznaczeń ślepej próby:

$$\text{LOQ (Limit of Quantification)} = 6 \times s_p$$

Granice oznaczalności dla etanolu ustalono na poziomie 0,8% (m/m). Obliczona wartość granicy oznaczalności dla estrów metyloowych kwasów tłuszczowych wyniosła 0,20% (m/m). Należy przy tym zauważyć, że badania prowadzono dla stężeń FAME wyższych niż 1,40% (m/m), stąd wartość tę przyjęto jako granicę stosowalności opracowanej metody.

### Określenie modelu pomiaru i wyznaczenie niepewności złożonej

Na niepewność opracowanej metody składają się niepewności cząstkowe – wynikające z: czystości zastosowanych materiałów wzorcowych, przygotowania roztworów wzorcowych, dokładności wyznaczenia współczynników równania regresji, przygotowania próbki, powtarzalności wykonywanych oznaczeń oraz błędu integracji pików na chromatogramie.

W celu określenia czynników wpływających na wynik oznaczenia sprawdzono dokładność wszystkich pomiarów, które wykonywano przygotowując roztwory wzorcowe; podczas przygotowywania próbki oraz wykonywania oznaczenia. Następnie obliczono niepewności cząstkowe względne dla każdego z czynników, przy czym wszystkie pomiary charakteryzowały się rozkładem prostokątnym, a zatem niepewność wyrażała się następującym wzorem:

$$u(c) = a / \sqrt{3} \quad (2)$$

gdzie:

$u(c)$  – niepewność cząstkowa,

$a$  – dokładność przyrządu pomiarowego.

Następnie, jako model pomiaru, zapisano równania określające pomiar stężenia etanolu i estrów metyloowych kwasów tłuszczowych w oleju napędowym.

Równanie wykorzystywane jako model pomiaru przy oznaczaniu etanolu można zapisać w następujący sposób:

$$C_E = (W_E \cdot a + b) \quad (3)$$

gdzie:

$C_E$  – zawartość etanolu [% (m/m)],

$W_E$  – iloraz powierzchni pików etanolu i powierzchni pików wzorca wewnętrznego nr 1,

$a$  – współczynnik kierunkowy krzywej wzorcowej etanolu,

$b$  – współczynnik przesunięcia krzywej wzorcowej etanolu.

Stąd, niepewność wynikająca z określenia wielkości zawartych w równaniu pomiaru wyraża się wzorem:

$$u(C_E) = \sqrt{[W_E \cdot u(a)]^2 + u^2(b)} \quad (4)$$

gdzie:

$u(a)$  – niepewność wyznaczenia współczynnika kierunkowego krzywej wzorcowej oznaczania etanolu,

$u(b)$  – niepewność wyznaczenia współczynnika przesunięcia krzywej wzorcowej oznaczania etanolu.

Niepewność względna, związana z dokładnością ważenia podczas sporządzania roztworów wzorcowych etanolu, przyjmie postać:

$$u_w(m) = \sum_{i=1}^6 \frac{u(m_i)}{m_i} \quad (5)$$

Niepewność związana z czystością materiałów wzorcowych do sporządzenia roztworów wzorcowych wynosi:

$$u_w^2(P) = \frac{u(P_1)}{P_1} + \frac{u(P_3)}{P_3} \quad (6)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania etanolu, po uwzględnieniu niepewności związanych z powtarzalnością metody i przygotowaniem próbki, przyjmie ostatecznie postać:

$$u(E) = E \cdot \sqrt{\left[ \frac{u^2(C_E)}{C_E^2} \right] + \left[ \sum_1^6 \frac{u^2(m_i)}{m_i^2} \right] + \left[ \frac{u^2(P_1)}{P_1^2} + \frac{u^2(P_3)}{P_3^2} \right] + \left[ \sum_1^2 \frac{u^2(V_i)}{V_i^2} \right] + u_w^2(r)} \quad (7)$$

Następnie obliczono niepewność oznaczania etanolu:

$$u(E) = E \cdot \sqrt{\left[ \frac{0,059^2}{7,79^2} \right] + 4,291 \cdot 10^{-5} + 9,764 \cdot 10^{-6} + \left[ \frac{0,00144^2}{0,20^2} + \frac{0,00058^2}{0,02^2} \right] + \left[ \frac{0,845^2}{29,95^2} \right]}$$

Niepewność złożona oznaczania etanolu wyniosła:

$$u(F) = F \times 0,084 \quad (8)$$

W przypadku oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych model pomiaru można zapisać w postaci równania (9):

$$C_F = (W_F \cdot a + b) \cdot W_{WZ} \quad (9)$$

gdzie:

$C_F$  – zawartość estrów metylowych kwasów tłuszczowych [% (m/m)],

$W_F$  – iloraz sumarycznej powierzchni pików FAME i powierzchni pików wzorca wewnętrznego nr 2,

$a$  – współczynnik kierunkowy krzywej wzorcowej FAME,

$b$  – współczynnik przesunięcia krzywej wzorcowej FAME,

$W_{WZ}$  – iloraz stężenia wzorca wewnętrznego nr 2 (użytego do przygotowania próbki) i jego stężenia zastosowanego podczas sporządzania krzywej wzorcowej.

Na niepewność wyznaczenia współczynnika  $W_{WZ}$  składają się niepewności związane z wagowym przygotowaniem roztworu wzorca wewnętrznego nr 2.

$$u(W_{WZ}) = 2 \cdot (u(m_{12}) + u(m_{13}))$$

Tym samym, niepewność wynikająca z określenia wielkości zawartych w modelu pomiaru wyraża się wzorem:

$$u(C_F) = \sqrt{[W_F \cdot u(a)]^2 + u^2(b) + u^2(W_{WZ})} \quad (10)$$

gdzie:

$u(a)$  – niepewność wyznaczenia współczynnika kierunkowego krzywej wzorcowej oznaczania etanolu,

$u(b)$  – niepewność wyznaczenia współczynnika przesunięcia krzywej wzorcowej oznaczania etanolu.

Niepewność względna, związana z dokładnością ważenia podczas sporządzania roztworów wzorcowych etanolu, przyjmie postać:

$$u_w(m) = \frac{u(m_1)}{m_1} + \sum_7^{11} \frac{u(m_i)}{m_i} \quad (11)$$

Niepewność związana z czystością materiałów wzorcowych do sporządzenia roztworów wzorcowych wynosi:

$$u_w^2(P) = \frac{u(P_2)}{P_2} + \frac{u(P_4)}{P_4} \quad (12)$$

Równanie wyrażające niepewność oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych – po uwzględnieniu niepewności związanej z powtarzalnością metody i przygotowaniem próbki oraz dokładnością odczytu powierzchni – przyjmie ostateczną postać:

$$u(F) = F \cdot \sqrt{\left[ \frac{u^2(C_F)}{C_F^2} \right] + \left[ \sum_1^6 \frac{u^2(m_i)}{m_i^2} \right] + \left[ \frac{u^2(P_2)}{P_2^2} + \frac{u^2(P_4)}{P_4^2} \right] + \left[ \sum_1^3 \frac{u^2(V_i)}{mV^2} \right] + u_w^2(r) + u_w^2(D_2)} \quad (13)$$

Następnie obliczono niepewność oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych:

$$u(F) = F \cdot \sqrt{\left[ \frac{0,072^2}{9,45^2} \right] + 3,625 \cdot 10^{-5} + 2,101 \cdot 10^{-4} + \left[ \frac{0,00144^2}{0,20^2} + \frac{0,00058^2}{0,02^2} + \frac{0,00144^2}{0,10^2} \right] + \left[ \frac{0,316^2}{12,38^2} \right] + \left[ \frac{4,041^2}{8500^2} \right]}$$

Niepewność złożona oznaczania estrów metylowych kwasów tłuszczowych wynosi zatem:

$$u(F) = F \times 0,090 \quad (14)$$



## Podsumowanie

Do przeprowadzenia badań paliw typu E-diesel i olejów napędowych, pod kątem zawartości tlenowych związków organicznych, zasadne wydaje się zastosowanie techniki chromatografii gazowej z systemem detekcji O-FID. Omówiona w niniejszej pracy metoda wykorzystująca technikę O-FID eliminuje problem matrycy węglowodorowej i jej wpływ na uzyskiwane wyniki oznaczeń, który może wystąpić w przypadku metod wykorzystujących standardowy detektor FID. Może ona również posłużyć do określenia składu estrów metylowych kwasów tłuszczowych stosowanych jako dodatek do oleju napędowego i jednocześnie udzielić

informacji o rodzaju oleju roślinnego, z którego uzyskano estry metylowe, stanowiące komponent oleju napędowego. Opracowana metoda nadaje się także do prowadzenia prac eksperckich, pozwala bowiem wykryć obecność – innych niż określone w normach – nieznanach tlenowych związków organicznych, które są zawarte w badanej próbce i eluowane z kolumny w opisanych warunkach. Pojawienie się nieznanego pików na chromatogramie jest w tym przypadku sygnałem obecności niezidentyfikowanych tlenowych związków organicznych w próbce, przy czym wyeliminowany zostaje wpływ matrycy węglowodorowej na postać chromatografu.

Artykuł nadesłano do Redakcji 11.06.2010 r. Przyjęto do druku 23.06.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

## Literatura

- [1] ASTM E 691-2005: *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*.
- [2] Burnus Z.: *Porównanie zastosowania metod chromatografii gazowej: ze sprzęgłem Deansa oraz O-FID, w oznaczaniu tlenowych związków organicznych w benzynach silnikowych pochodzących z fałszerstw*. Nafta-Gaz, 7, s. 571–576, 2009.
- [3] Frohne J.Ch.: *Ein sauerstoffspezifischer gaschromatographischer Detektor – O-FID*. Erdol und Kohle, Bd. 37, Heft 3, marzec 1984.
- [4] Hansen A.C., Zhang Q., Lyne P.W.L.: *Ethanol-diesel fuel blends – a review*. Bioresource Technology, 96, s. 277–285, 2005.
- [5] Hansen A.C., Hornbaker R.H., Zhang Q., Lyne P.W.L.: *On-farm evaluation of diesel fuel oxygenated with ethanol*. ASAE Paper no. 01-6173, 2001.
- [6] Hansen A.C., Mendoza M., Zhang Q., Reid J.F.: *Evaluation of oxydiesel as a fuel for direct-injection compression-ignition engines*. Final report for Illinois Department of Commerce and Community Affairs, Contract IDCCA 96-32434.
- [7] <http://www.oxydiesel.com/oxyindex.html>
- [8] Kass M.D., Thomas J.F., Storey J.M., Domingo N., Wade J., Kenreck G.: *Emissions from 5.9 liter diesel engine fueled with ethanol diesel blends*. 2001-01-2018 SAE technical paper.
- [9] Lakszner K., Szepty L., Torok I., Csapo-Barthos E.: *Quality Control and Classification of Camomilla Oils with the Oxygen-Sensitive Flame-Ionization Detector*. Chromatographia, vol. 30, no. 1/2, sierpień 1990.
- [10] Marek N., Evanoff J.: *The use of ethanol blended diesel fuel in unmodified, compression, ignition engines: an interim case study*. Proceedings of the Air and Waste Management Association 94<sup>th</sup> Annual Conference and Exhibition, Orlando, Florida, 2001.
- [11] PN-EN 13132:2005: *Ciekle przetwory naftowe, Benzyna bezolowiowa, Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej z przelączaniem kolumny*.
- [12] PN-EN 14078:2006: *Ciekle przetwory naftowe, Oznaczanie zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w średnich destylatach, Metoda spektroskopii w podczerwieni*.
- [13] PN-EN 1601:2001: *Ciekle przetwory naftowe, Benzyna bezolowiowa, Oznaczanie tlenowych związków organicznych i całkowitej zawartości organicznie związanego tlenu metodą chromatografii gazowej (O-FID)*.
- [14] PN-EN 22854:2008: *Ciekle przetwory naftowe, Oznaczanie zawartości grup węglodorów i związków tlenowych w benzynie, Metoda wielowymiarowej chromatografii gazowej*.
- [15] PN-EN 590:2009: *Paliwa do pojazdów samochodowych, Oleje napędowe – Wymagania i metody badań*.
- [16] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 marca 2010 r. w sprawie metod badania jakości paliw ciekłych, Dz.U. Nr 55, poz. 332.
- [17] Schaefer A.J., Hardenberg H.O.: *Ignition improvers for ethanol fuels*. 1981.
- [18] Shaus J.E., McPartlin P., Cole R.L., Poola R.B., Sekar R.: *Effect of ethanol fuel additive on diesel emissions*. Report by Argonne National Laboratory for Illinois Department of Commerce and Community Affairs and US Department of Energy, 2000.
- [19] Speidel H.K., Ahmed I.: *Biodegradability characteristics of current and newly-developed alternative fuels*. SAE Technical Paper 1999-01-3518, 1999.
- [20] Spreen K.: *Evaluation of oxygenated diesel fuels*. Final report for Pure Energy Corporation, Southwest Research Institute, San Antonio, USA, 1999.
- [21] Steinmec F., Kaczmarczyk A., Baranik M.: *Opracowanie technologii wytwarzania oleju napędowego zawierającego do 20% (m/m) etanolu w warunkach laboratoryjnych*. Dokumentacja ITN/4116, 2007.
- [22] Wrage K.E., Goering C.E.: *Technical feasibility of diesohol*. Transportation ASAE 23(6), s. 1338–1343, 1980.



Mgr inż. Zygmunt BURNUS – absolwent Wydziału Chemicznego Politechniki Krakowskiej. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analizy Pionu Technologii Nafty INiG w Krakowie. Specjalność: analityka produktów naftowych z wykorzystaniem chromatografii gazowej.