

Perspektywy techniki chromatografii gazowej z detekcją światła ultrafioletowego w próżni GC-VUV w badaniach paliw następnych generacji

Perspectives of the gas chromatography technique with ultraviolet light detection in vacuum GC-VUV in testing next-generation fuels

Zygmunt Burnus, Agnieszka Wieczorek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Technika chromatografii gazowej z detekcją światła ultrafioletowego w próżni (GC-VUV) stanowi połączenie chromatografii gazowej z popularnym w laboratoriach badawczych rodzajem spektrofotometrii, jaką jest spektrometria światła ultrafioletowego (UV). Ostatnie 10 lat badań naukowych wskazuje na duży potencjał techniki GC-VUV w zastępowaniu obecnych standardowych metod badania paliw i biopaliw w Polsce. W przypadku badania benzyny silnikowej pod kątem wymagań zawartych w specyfikacji europejskiej i w krajowych aktach prawnych są to: zawartość grup węglowodorów i tlenowych związków organicznych oraz zawartość benzenu. W przypadku badania oleju napędowego na zgodność ze specyfikacją zastąpione przez GC-VUV mogą być w przyszłości metody badania: zawartości grup węglowodorów aromatycznych (mono-, di- i poliaromatycznych), w tym wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), czy też estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME). Potencjał układu chromatografu gazowego GC-VUV jest widoczny w szeregu metod opublikowanych norm amerykańskich ASTM. Metoda według normy ASTM D8071-21 doczekała się już odpowiednika w zbiorze norm europejskich, jako projekt normy prEN 18015:2024. Została ona pozytywnie zatwierdzona w ramach Europejskiego Komitetu Normalizacyjnego (CEN) i wpisana do projektu nowej specyfikacji dla benzyny silnikowej prEN 228:2024. W zakresie metod niestandardowych można w publikacjach naukowych znaleźć wiele zastosowań chromatografii GC-VUV w perspektywnych obszarach badawczych, które mogą być realizowane w przyszłych badaniach. Wykazano również możliwość wykorzystania tej techniki na rynku polskim, m.in. w kryminalistyce, a szczególnie do wykrywania skażenia środowiska naturalnego. Może się ona sprawdzić również w przemyśle spożywczym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Wykazano perspektywę jej zastosowania w badaniach nowego typu paliw z uwagi na otwarte uzupełnianie biblioteki widm UV o nowe substancje oraz wyposażenie w zaawansowane mechanizmy dekonwolucji wykrywające również niezidentyfikowane związki w mieszaninie.

Słowa kluczowe: chromatografia, detektor światła ultrafioletowego w próżni, VUV, GC-VUV, benzyna, olej napędowy, paliwo lotnicze.

ABSTRACT: Gas chromatography with ultraviolet light detection in a vacuum (GC-VUV) combines gas chromatography with a type of spectrophotometry widely used in research laboratories – UV (ultraviolet) spectrophotometry. Over the past 10 years, scientific research has demonstrated the considerable potential of GC-VUV as a replacement for current standard methods of fuel and biofuel testing methods in Poland. In the case of motor gasoline testing for compliance with the European specifications, GC-VUV can be used to determine the content of hydrocarbon groups, oxygenated organic compounds, and benzene. For diesel fuel testing, GC-VUV may in the future replace methods for determining the content of aromatic hydrocarbons (mono-, di-, and polyaromatic), including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and fatty acid methyl esters (FAME). The potential of the GC-VUV chromatography system is evident in a range of methods in published American ASTM standards. The method specified in ASTM D8071-21 already has a European counterpart in the form of draft standard prEN 18015:2024. It has been positively approved by the European Committee for Standardization (CEN) and incorporated into the draft of the new specification for motor gasoline, prEN 228:2024. In the area of non-standard methods, scientific publications offer numerous applications of GC-VUV chromatography as promising research areas that could be implemented in future studies. The potential for this technique in the Polish market has also been demonstrated, including in forensic science, particularly for detecting environmental contamination. Furthermore, GC-VUV may be applicable in the food, cosmetics, and pharmaceutical industries. Its utility in studying new fuel types is supported by its ability to add new substances to the UV spectral library and by advanced deconvolution mechanisms, which enable the detection of unidentified compounds in mixtures.

Key words: chromatography, vacuum ultraviolet light detector, VUV, GC-VUV, petrol, diesel oil, aviation fuel.

Autor do korespondencji: Z. Burnus, e-mail: zygmunt.burnus@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 18.02.2025 r. Zatwierdzono do druku: 08.09.2025 r.

Wstęp

Rozwój odnawialnych źródeł energii to jeden z celów polityki energetycznej Unii Europejskiej. Energia uzyskiwana ze źródeł odnawialnych jest jednym z najważniejszych czynników koniecznych do redukcji emisji gazów cieplarnianych i wypełnienia unijnych deklaracji. Wzrost ilości energii wytworzonej w sposób zrównoważony ze źródeł odnawialnych ma wpływ na rodzaj komponentów paliw na europejskich rynkach.

Widoczna jest tendencja do zwiększania udziału etanolu i biowęglowodorów w benzynach silnikowych, natomiast w olejach napędowych – udziału FAME. Planowane jest również wprowadzanie do paliw silnikowych komponentów pochodzących z procesów pirolizy oraz z procesów uwodornienia olejów roślinnych oraz przetwarzania biomasy i odpadów komunalnych (HVO/XTL).

Do tej pory zaawansowane systemy detekcji w ramach technik chromatograficznych, takie jak spektrometria mas MS w układach od pojedynczego do potrójnego kwadrupola czy też detektory specyficzne, jak np. detektor wychwytu elektronów (ECD), wydawały się wystarczające do sprostania najbardziej skomplikowanym wyzwaniom analitycznym, np. badanie olejów popirolitycznych przy użyciu chromatografii gazowej z detekcją mas (GC/MS) (Burnus i Markowski, 2022). Podczas wykonywanego w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym od roku 2012 oznaczania składów grupowych olejów napędowych i średnich frakcji naftowych z zastosowaniem układu GC/MS (Mazur-Badura i Krasodomska, 2012) okazało się, że zastosowanie spektrometrii mas w tego typu badaniach było utrudnione. Problem stanowiło zbyt duże zróżnicowanie współczynników odpowiedzi spektrometru mas (MS) dla substancji organicznych. Taka sytuacja występowała w przypadku olejów napędowych i średnich destylatów z uwagi na ogromną liczbę izomerów związków organicznych w mieszaninie, o liczbie atomów węgla w cząsteczce od 13 do 24.

Podejście grupowe do oznaczania składników próbki techniką MS podlega wielu zmiennym, mającym duży wpływ na wyniki końcowe.

Ze wstępnych informacji podawanych w literaturze oraz podstaw teoretycznych metody wynika, że technika GC-VUV ma możliwość podejścia grupowego do wzorcowania układu chromatograficznego, a zatem oznaczania złożonych składów skomplikowanych mieszanin związków organicznych. Może ona posłużyć do rozwiązywania różnych zadań analitycznych, takich jak np. wyznaczanie składu grupowego frakcji węglowodorowych i innych związków organicznych o zakresie temperatury wrzenia średnich frakcji naftowych.

Początki zastosowania GC-UV i GC-VUV w badaniach naukowych

Stosowanie detektora UV jako systemu detekcji w chromatografii gazowej rozpoczęło się w latach 60. XX wieku, kiedy powstała pierwsza publikacja z tej tematyki (rok 1962) (Kaye, 1962). Do lat 90. ubiegłego wieku układ ten nie był popularnym rozwiązaniem ze względu na ograniczony zakres związków organicznych możliwych do wykrywania i oznaczania ilościowego. Początkowo układy detektorów UV do chromatografii gazowej miały ograniczony zakres skanowanej długości fali promieniowania UV z uwagi na brak zastosowania próżni i nie było możliwe rozszerzenie dolnej granicy zakresu skanowania poniżej 190 nm. Nie można było zatem przy użyciu tego rozwiązania wykrywać i oznaczać ilościowo takich substancji jak węglowodory nasycone (*n*-parafinowe i izoparafinowe). W związku z tym, prace z lat 90. obejmowały zastosowanie chromatografii GC-UV głównie do badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Hackett i in., 1995).

Problem ograniczonej stosowalności techniki GC-UV został rozwiązany w roku 2014, kiedy zaprezentowano układ detektora próżniowego światła ultrafioletowego „VGA-100 VUV Detector” (VUV Analytics), który umożliwiał skanowanie długości fali promieniowania UV już od 120 nm, obejmując również oznaczanie węglowodorów nasyconych i nienasyconych. W kolejnych latach powstało wiele publikacji naukowych i amerykańskich norm ASTM obejmujących ten rodzaj chromatografii.

Zasada działania GC-UV i GC-VUV

Układ GC-VUV składa się z typowego chromatografu gazowego GC wyposażonego w dozownik podziałowy *split/splitless* i kolumnę chromatograficzną z fazą o niskiej polarności (metylopolisiloksan) i długości 30 m. Zalecany przez VUV Analytics przyrost temperatury wynosi od 7°C/min do 15°C/min, dla uzyskania jak najlepszego rozdzielania chromatograficznego pomiędzy pikami. Przy złożonej matrycy próbki, takiej jak benzyna silnikowa czy też olej napędowy, zastosowana kolumna nie umożliwia uzyskania pełnego rozdzielania pomiędzy pikami. Układ detektora VUV generuje widma UV na całym obszarze chromatogramu. Dzięki mechanizmowi dekonwolucji możliwe jest rozdzielanie pików współeluujących aż do 3 substancji w danym jednostkowym przedziale czasu (najczęściej 1/75 sekundy). Dekonwolucja w tym przypadku polega na ciągłym porównywaniu przez algorytm obliczeniowy widma UV (dla danego czasu) z biblioteką widm substancji oraz widm dla mieszanin substancji uzyskanych metodą obliczeniową według zasady absorpcji addytywnej i prawa

Lamberta–Beera. Prawo Lamberta–Beera wykorzystane przez układ obliczeniowy VUV opisane jest następującym wzorem (Lipiec i Szmal, 1976):

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (1)$$

gdzie:

A – absorbancja,

ε – molowy współczynnik ekstynkcji (absorpcji) [$M \cdot cm^{-1}$],

l – grubość warstwy [cm],

c – stężenie molowe [$mol \cdot dm^{-3}$].

Absorbancja (A) odpowiada stosunkowi logarytmu natężenia promieniowania padającego (I_0) do natężenia promieniowania przepuszczonego (I). Układ obliczeniowy automatycznie oddziela w ten sposób widma „czyste” pojedynczych substancji od zdekonwolowanych widm mieszanin dwóch i więcej substancji. Obliczane są współczynniki odpowiedzi (K) specyficzne dla danej grupy związków organicznych. Układ daje możliwość analizy chromatogramu w określonych odstępach czasu, w zależności od złożoności próbki. Obliczenie wyników polega na ocenie w zdekonwolowanych obszarach odpowiedzi grup związków organicznych i kilku indywidualnych składników. Procentowe stężenia masowe można uzyskać z obszarów odpowiedzi przy użyciu względnych współczynników odpowiedzi (RRF) w zależności od klasy danego związku lub pojedynczej substancji. Objętościowe stężenia procentowe są obliczane ze stężeń masowych z zastosowaniem wartości gęstości opartych na pojedynczym składniku lub klasie oraz liczbie atomów węgla. Obliczenia procentu masy i objętości są zautomatyzowane, a względne współczynniki odpowiedzi RRF i gęstości są funkcją czasu retencji w statycznej bibliotece bazy danych.

Metody znormalizowane stosujące GC-VUV

W latach 2019–2023 w zbiorze norm ASTM ukazały się nowe metody obejmujące wykorzystanie techniki chromatografii gazowej z detekcją absorpcji światła ultrafioletowego w próżni (GC-VUV), które wymieniono poniżej:

- ASTM D8071-21. Metoda opisana w tej normie obejmuje oznaczanie zawartości grup węglowodorów i tlenowych związków organicznych w benzynie silnikowej przy zastosowaniu chromatografii GC-VUV. Poza możliwością oznaczania prostego składu grupowego (węglowodory nasycone, olefiny, węglowodory aromatyczne), jak w przypadku metody ze wskaźnikiem fluorescencyjnym (FIA), umożliwia ona dodatkowo analizę większej liczby grup związków organicznych: parafin, izoparafin, olefin, naftenów, aromatów oraz analizę pojedynczych związków, takich jak: metanol, etanol, benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, naftalen, metylnaftaleny. Granica oznaczalności

w tej metodzie dla grup związków to 0,6% (np. nafteny), natomiast dla pojedynczych związków – 0,02% (np. naftalen). Podano, że metodę można również zastosować do innych matryc, innych zakresów stężeń i innych związków organicznych.

- ASTM D8267-19a. W tej normie podano opis procedury oznaczania całkowitej zawartości grup węglowodorów aromatycznych (w tym jedno- i dwupierścieniowych) w paliwach do turbinowych silników lotniczych (Jet A-1). Oznaczenie służy do badania zgodności z wymaganiami stawianymi przez przemysł i regulacje obligatoryjne. Zakres metody zaczyna się w przypadku węglowodorów monoaromatycznych od 0,49% (V/V), a węglowodorów diaromatycznych – od 0,027% (V/V). Metoda ma zastosowanie do próbek o temperaturze wrzenia nieprzekraczającej 300°C, stąd nie jest możliwe wykrywanie węglowodorów triaromatycznych.
- ASTM D8368-21. Kolejna metoda dotyczy badania oleju napędowego pod kątem zawartości grup węglowodorów nasyconych, aromatycznych i FAME. W metodzie służącej do oceny zarówno oleju napędowego, jak i strumieni rafineryjnych jako substancje możliwe do oznaczania wymieniono: węglowodory nasycone (od 64% do 99,5% (V/V)), aromatyczne, w tym monoaromatyczne (od 0,5% (V/V)), dipierścieniowe, tripierścieniowe i wielopierścieniowe (od 0,03% (V/V)), oraz FAME (od 2% do 20% (V/V)). W przypadku tej metody testy wykonano również dla paliw typu HVO/XTL, a górna granica zakresu temperatury wrzenia badanych próbek wyniosła 450°C.
- ASTM D8369-21. W przypadku tej normy zastosowano znacznie dłuższą kolumnę (60 m) w porównaniu z powyższymi trzema metodami (30 m), przez co umożliwia ona tzw. szczegółową analizę węglowodorów (ang. *detailed hydrocarbon analysis*, DHA) benzyn silnikowych i strumieni rafineryjnych. Zakres stosowania metody obejmuje próbki o temperaturze wrzenia do 225°C i badać można następujące produkty: benzyny ciężkie, reformaty, alkilaty, benzyny z fluidalnego krakingu katalitycznego, LPG, alkohole i etery. Weryfikacja substancji następuje poprzez czas retencji i porównanie z biblioteką widm VUV. Możliwe jest oznaczanie innych substancji, takich jak: tlenowe związki organiczne oraz – przy zastosowaniu biblioteki widm VUV – nietypowe związki tlenowe inne niż wymienione w normie, a także związki siarki, azotu i inne. Jako silną cechę badawczą należy podać rozdzielanie substancji nie-nasyconych (olefin) na: monoolefiny, diolefiny skoniugowane i nieskoniugowane oraz olefiny cykliczne, co jest praktycznie nieosiągalne innymi technikami analitycznymi.
- ASTM D8519-23. Ta metoda wydaje się szczególnie interesująca z uwagi na szeroki zakres stosowania, aż do 545°C

górną temperaturę wrzenia badanej próbki (629°C przy modyfikacji metody podanej w załączniku X3). Metoda dotyczy oznaczania zawartości grup węglowodorów w olejach procesowych po pirolizie tworzyw sztucznych, takich jak: polietylen i polipropylen. Do badanych grup wg tej metody należy zaliczyć węglowodory: nasycone, olefiny, styreny, aromaty i poliaromaty. Zakres metody jest szczególnie interesujący w przypadku oznaczania zawartości olefin – wynosi od 1% do 80% (m/m). Poziom zawartości olefin powyżej 20% (m/m), a szczególnie cięższych diolefin, może sprawiać, że analiza szczegółowej zawartości węglowodorów na kolumnie o długości 100 m zgodnie z metodą ASTM D 6730 może być niemożliwa do wykonania. Metoda ASTM D8519-23, poza rozwiązaniem problemów z oznaczaniem zawartości olefin, otwiera również drogę do badania produktów nietypowych (olejów procesowych pochodzących z pirolizy opon, lub pirolizy biomasy).

W Unii Europejskiej nastąpił widoczny wzrost zainteresowania i liczby prac z wykorzystaniem metod stosujących pomiar absorpcji światła ultrafioletowego w próżni jako rodzaj detekcji w chromatografii gazowej. W ostatnich latach w ramach normalizacyjnych grup roboczych przy CEN, szczególnie w grupie CEN/TC 19/WG 9 *Metody chromatograficzne badania produktów naftowych*, powstał już projekt normy europejskiej prPN-EN 18015:2024 opisujący oznaczanie składu grupowego benzyn silnikowych i zawartości tlenowych związków organicznych. Wspomniany projekt zawiera również dokładny opis zasady działania układu GC-VUV. Metoda opisana w projekcie normy prPN-EN 18015:2024 może zastąpić metodę chromatografii wielowymiarowej (PN-EN ISO 22854:2021-10) poprzez jednoczesne oznaczanie składu grupowego benzyn silnikowych oraz tlenowych związków organicznych.

Do opisanej wcześniej metodyki według normy ASTM D8368-21 planowane jest stworzenie normy europejskiej EN. Umożliwia ona oznaczanie węglowodorów nasyconych oraz grup węglowodorów aromatycznych, w tym WWA, jak również FAME. Może z tego względu zastąpić aż dwie metodyki dotyczące badania średnich destylatów: według PN-EN 12916:2024-08E, opisującą oznaczanie zawartości grup węglowodorów aromatycznych, oraz metodykę według normy PN-EN 14078:2014-06, dotyczącą oznaczania zawartości FAME.

W USA metodyka oznaczania grup węglowodorów według ASTM D8519-23 w odpadowych olejach procesowych pochodzących z pirolizy tworzyw sztucznych jest już szeroko wykorzystywana z uwagi na rosnące na rynku światowym zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne z recyklingu, związane z regulacjami krajowymi i regionalnymi zwiększającymi udział surowców odnawialnych. W Polsce większość olejów z pirolizy tworzyw sztucznych jest obecnie wytwarzana z przeznaczeniem jako surowiec do repolimeryzacji, głównie na eksport.

Dyrektywa 2023/2413/WE, dotycząca promowania energii ze źródeł odnawialnych, nakazuje zwiększenie do 45% udziału tej energii do roku 2030, a światowi producenci produktów spożywczych i środków czystości (np. Coca-Cola) deklarują udział 50% energii odnawialnej do roku 2030. Zwiększa się również lista światowych producentów olejów procesowych po pirolizie tworzyw sztucznych, obejmująca: USA, Kanadę, Chiny, Japonię, Indie, Wielką Brytanię, Holandię, Szwajcarię, Francję, Niemcy i inne.

Kolejna metoda opisana w normie ASTM D8519-23 daje możliwość rozdzielenia próbki na grupy węglowodorów w zależności od rosnącej liczby atomów węgla w cząsteczce z podaniem zawartości w % (m/m) lub % (V/V). Takie informacje nie są osiągalne dla chromatografii typu: symulowana destylacja (SIMDIS) czy też szczegółowa analiza węglowodorów (DHA), GC-MS lub magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), a nawet dwuwymiarowa chromatografia gazowa ze spektrometrią mas z jonizacją w polu (GCxGC-FIMS). Pomimo podawania informacji o zakresie wrzenia i strukturze – metody te nie umożliwiają uzyskania dokładnych wyników ilościowych składu grupowego dla tak ciężkiego produktu. GC-VUV identyfikuje poszczególne klasy związków, rozróżniając również węglowodory nienasycone, w tym: dieny, dieny skoniugowane całkowite i dieny skoniugowane od C₅ do C₈. Metodę testowano względem ASTM D 1319 (FIA), uzyskując zgodność pomiędzy wynikami dla 300 próbek olejów popirolitycznych o różnym charakterze, zarówno nisko- jak i wysokoolefinowych.

Z przedstawionych powyżej informacji podanych w normach dotyczących badań z wykorzystaniem chromatografii GC-VUV wynika, że może ona w przyszłości zastąpić szereg technik analitycznych o wyższym stopniu skomplikowania lub bardziej kosztownych czy pracochłonnych, a co bardziej istotne – ma szansę dalszego rozwoju o nowe typy matrycy i związków do oznaczania. Otwarcie na rozwój nowych metod badań w oparciu o technikę GC-VUV czyni ją szczególnie interesującą dla laboratoriów wykonujących badania niestandardowe.

Metody GC-VUV podane przez producenta VUV Analytics

Producent detektora próżniowego VUV VGA-100 (VUV Analytics) oferuje różne gotowe aplikacje dostosowane do wybranych produktów i konkretnych norm wykonawczych. Spośród bardziej interesujących aplikacji zaprojektowanych specjalnie do konkretnego zastosowania należy wymienić oznaczanie zawartości grup węglowodorów nasyconych, aromatycznych (również WWA) i FAME w oleju napędowym (Hackett i in., 1995), zgodnie z normą ASTM D8368-21.

Producent wskazał w tej aplikacji przewagę nad innymi metodami ASTM, z uwagi na kierowanie rozwiązań głównie na rynek amerykański. Metoda ta zastępuje oznaczenia węglowodorów aromatycznych według norm ASTM D 1319 (FIA), ASTM D 5186 (SFC), ASTM D 6591 (HPLC) oraz oznaczanie FAME według ASTM D 7371 (FTIR-ATR-PLS). Do przewagi tej metody nad innymi metodami należy zaliczyć generowanie chromatogramów dla różnych długości fali w ramach jednego oznaczenia oraz szybką identyfikację pojedynczych substancji, które uwidocznione są jako żółte linie pików na chromatogramie. W przypadku detektora masowego możliwy jest wybór jonów dla wybranego typu związków (np. diaromaty $m/z = 128$), ale nie jest wykonalne podejście grupowe (charakterystyka całej grupy związków). Powodem są znaczące różnice we współczynnikach odpowiedzi detektora MS dla substancji zbliżonych do siebie masą cząsteczkową. W przypadku detektora GC-VUV układ obliczeniowy dopasowuje każdy wycinek chromatogramu z biblioteką widm VUV, dobierając odpowiednio współczynnik obliczeniowy. Zostało to potwierdzone przez producenta poprzez wielokrotną organizację badań porównawczych z innymi metodami (np. FIA). Poza podawaniem wyników dla poszczególnych grup związków – możliwe jest automatyczne obliczenie wyników w rozdzieleniu na poszczególne liczby atomów węgla w cząsteczce.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że w przypadku oznaczenia FAME w oleju napędowym według normy PN-EN 14078:2014-06 (spektrometria w podczerwieni FT-IR) nie jest możliwe stwierdzenie rodzaju estrów metylowych kwasów tłuszczowych obecnych w próbce bez wykonania dodatkowego oznaczenia inną, pracochłonną metodą (PN-EN 14331:2007). Brak informacji o składzie FAME zawartych w próbce oleju napędowego może wpływać na niedoszacowanie lub przeszacowanie wyników uzyskanych metodą spektrometrii w podczerwieni w przypadku zastosowania jej do produkcji FAME olejów takich jak palmowy czy kokosowy lub tłuszczów zwierzęcych czy też zużytych olejów posmażalniczych (UCO). Chromatografia GC-VUV poprzez rozdzielenie FAME na poszczególne grupy estrów o zróżnicowanej liczbie atomów węgla w cząsteczce i dobór współczynnika odpowiedzi podaje dokładne wyniki sumarycznej zawartości FAME niezależnie od ich składu. Do dodatkowych zalet układu w tej aplikacji należy zaliczyć czas analizy, wynoszący 25 minut.

Kolejna interesująca nota aplikacyjna producenta detektora VUV dotyczy oznaczania śladów wody w rozpuszczalnikach takich jak acetonitryl (VUV Analytics). Producent podaje możliwość uzyskania szczególnie niskich poziomów oznaczalności wody przy użyciu detektora wielokanałowego GC-VUV. Poziom oznaczalności wody (od 0,5 mg/kg, liniowość wykazano w zakresie od 0,25 mg/kg do 100 mg/kg) umożliwia zastąpienie metody Karla Fishera dla szeregu próbek ciekłych.

Bardziej wartościowa informacja w opisywanej pracy dotyczy skanowania w szerokim zakresie długości fali od 125 nm do 1050 nm, przy jednoczesnym oznaczaniu wielu różnych związków, nie tylko organicznych, dzięki detektorowi wielokanałowemu LUMA VUV. W opracowaniu (VUV Analytics) przedstawiono jednoczesne oznaczanie tlenu, wody, związków organicznych azotu i chloru oraz węglowodorów aromatycznych. Użyta w tym przypadku kolumna z fazą RTX-Volatile Amine o długości 60 m i grubości filmu 5 μm , nie dałaby jednak możliwości badania substancji o wyższych temperaturach wrzenia niż około 150°C (pochodne ksylenu). Dobór kolumny chromatograficznej o długości 30 m i grubości filmu fazy stacjonarnej do maksymalnie 0,5 μm wydaje się bardziej odpowiedni do szerokiego zastosowania zestawu chromatograficznego GC-VUV.

W przypadku innej aplikacji (VUV Analytics), służącej do badania śladowych zawartości jednej z nitrozoamin – NDMA – w produktach farmaceutycznych (NDMA to substancja mutagenna i potencjalnie rakotwórcza), zastosowano analogiczną kolumnę jak w poprzedniej aplikacji. Oznaczanie nitrozoamin to szczególne wyzwanie dla systemów detekcji i kolumn w układach chromatograficznych z uwagi na poziomy zawartości rzędu $\mu\text{g/kg}$ (ppb) lub nawet ng/kg (ppt). Nitrozoaminy charakteryzują się również niską stabilnością termiczną. Stosując detektor wielokanałowy LUMA VUV, udało się producentowi tego rozwiązania osiągnąć poziom oznaczania 15 $\mu\text{g/kg}$ (ppb) przy czasie retencji 4,0 minuty. Poziom ten jest wystarczający do oceny większości zanieczyszczeń produktów farmaceutycznych. Układ daje możliwość oznaczania związków organicznych z danej grupy przy wysokiej czułości oznaczania.

Badania naukowe z zastosowaniem GC-VUV

Spośród metod wykorzystujących chromatografię gazową z systemem próżniowym ultrafioletu (VUV) należy wymienić pracę Garcíi-Cicourela i Janssena (2019). Opisano w niej oznaczanie tzw. MOAH (węglowodorów aromatycznych olejów mineralnych). Termin ten jest stosowany w badaniu wysoko oczyszczonych olejów mineralnych stosowanych w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i kosmetycznym. Stąd wymagany był niski poziom oznaczalności dla węglowodorów aromatycznych. Autorzy pracy opracowali metodę oznaczania tych substancji opartą na chromatografii GC-VUV, uzyskując poziom oznaczania 0,13% sumarycznej ich zawartości, co okazało się wystarczające do oceny większości produktów poza specjalnymi, szczególnie oczyszczonymi. Kolumna użyta w pracy była typową, uniwersalną kolumną stosowaną bardzo szeroko w chromatografii, o wymiarach 15 m $\times$ 0,32 mm

i średnicy wewnętrznej 0,1 mm z filmem DB-5HT o grubości 0,1 μm . Termostat chromatografu programowano w zakresie od 60°C do 350°C. Poprzez wybór zakresu skanowania możliwe było uzyskanie selektywności dla MOAH względem pozostałych węglowodorów dla oleju mineralnego o końcowej temperaturze wrzenia 580°C. Końcowa temperatura wrzenia jest odpowiednia do wielu badań do tej pory niewykonanych techniką GC-VUV, biorąc pod uwagę początkowe limitowanie tej wartości przez producenta do około 400°C. Autorzy podkreślili zgodność wyników MOAH z innymi, bardziej czasochłonnymi technikami (chromatografia cieczowa/gazowa NPLC-GC-FID i ekstrakcja do fazy stałej/chromatografia gazowa SPE-GC-FID). Dodatkową zaletą metody był brak konieczności przygotowania próbek do badań – przy bezpośrednim wprowadzaniu próbki do aparatu i czasie analizy 25 minut. Ustawiona szybkość skanowania VUV wyniosła 100 Hz.

W innej interesującej pracy Garcíi-Cicourela z zespołem (García-Cicourel i in., 2019) do techniki GC-VUV zaimplementowano etap przygotowania próbki do analizy MOAH w olejach mineralnych z wykorzystaniem chromatografii cieczowej, uzyskując dodatkowe informacje o próbce. Praca polegała na ocenie możliwości zastosowania metody łączonej, wykorzystującej chromatografię cieczową z fazą stacjonarną zawierającą srebro w połączeniu z chromatografią gazową (AgLC $\times$ GC) w trybie *off-line* – z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (FID) oraz detekcją ultrafioletową w próżni (VUV) – do analizy MOAH. Dane z detektorów posłużyły do stworzenia chromatogramów dwuwymiarowych za pomocą oprogramowania Matlab. Wykazano lepszą rozdzielczość między grupami związków MOSH i MOAH w porównaniu z metodami tradycyjnymi LC-GC *online*. Zastosowanie faz stacjonarnych na bazie srebra w pierwszym etapie rozdziału umożliwia rozdział grupowy oleju mineralnego według stopnia aromatyczności (alifatyczne, monoaromatyczne i poliaromatyczne), a wykorzystanie detekcji VUV pozwala na podanie dodatkowych informacji strukturalnych o grupach związków organicznych obecnych w próbce. Zdaniem autorów informacje te będą przydatne do lepszej optymalizacji procesów oczyszczania przy przygotowywaniu olejów białych wolnych od aromatów. Praca potwierdza wysoką wartość badawczą chromatografii gazowej GC-VUV, szczególnie przy zastosowaniu odpowiedniej kolumny do chromatografii cieczowej jako etapu wstępnego przygotowania próbki. Faza stacjonarna na bazie srebra w kolumnie do chromatografii cieczowej wydaje się szczególnie interesująca w przyszłościowych badaniach paliw pochodzących z surowców alternatywnych, w tym paliw nowych generacji.

Kolejna praca (Bai i in., 2018) wykazała możliwości GC-VUV w charakteryzowaniu degradacji środowiskowej olejów napędowych na potrzeby kryminalistyki środowiskowej w kontekście oceny skażenia produktami ropopochodnymi. Zaznaczono, że

technika ta stanowiła wsparcie dla metod GC-FID i GCxGC-MS w scharakteryzowaniu różnych biomarkerów w oleju napędowym. Może ona służyć jako szybka alternatywa wobec pozostałych metod badania biomarkerów. Zaznaczono, że w technice GC-VUV nie ustalono tak bogatej bazy związków organicznych dla substancji o zakresie temperatury wrzenia oleju napędowego, jak było to możliwe w przypadku benzyny silnikowej. Stąd nie udało się autorom pozyskać informacji o dodatkowych biomarkerach, poza dimetylnaftalenami i trimetylnaftalenami, które służą innym celom, między innymi identyfikacji pochodzenia ropy i wskaźnika przeobrażenia materii organicznej LOM. W przypadku tej pracy szczególnie widoczna jest przewaga GC-VUV w badaniu substancji o wyższych temperaturach wrzenia, blisko temperatury końca wrzenia oleju napędowego, z uwagi na dużą liczbę struktur izomerycznych w tym zakresie i pokazanie koelucji poprzez mechanizmy dekonwolucji widma UV. W artykule zaproponowano również, że w celu poszukiwania nowych biomarkerów wskazane byłoby poprawienie rozdziału poprzez zastosowanie wstępnego rozdziału techniką chromatografii cieczowej z fazą np. jak w poprzedniej pozycji literaturowej.

Chromatografia GC-VUV nadaje się również do rozróżniania izomerów, nawet bardzo podobnych pod względem struktury chemicznej, substancji niedozwolonych, oferując wsparcie dla analityki kryminalistycznej. Przykładem może być praca Robersona i Goodpastera (2019), w której opisano rozróżnianie fenetylamin, w tym niedozwolonej amfetaminy od dopuszczalnej w farmacji pseudoeufedryny. Ciekawą informacją i potwierdzeniem informacji wstępnych od producentów sprzętu VUV, w tym przypadku dla zastosowanego modelu VGA-101, było uzyskanie poziomu czułości dla analizowanych substancji na poziomie detektora masowego typu pojedynczego kwadrupola pracującego w trybie TIC (ang. *total ion current*). Czułość zastosowanego układu VUV daje zatem możliwości wykrywania odpowiednie do większości zastosowań badawczych w zakresie poszukiwania śladowych zawartości substancji, przewyższając czułością najczęściej stosowany w chromatografii gazowej detektor płomieniowo-jonizacyjny (FID). Detektor płomieniowo-jonizacyjny ma wiele zalet, do których należy łatwość wzorcowania i zbliżone współczynniki odpowiedzi dla węglowodorów i związków o podobnym składzie pierwiastkowym (szczególnie % węgla). Detektor VUV wykazuje jednak przewagę nad detektorem FID pod względem umożliwienia badania również substancji nieorganicznych. Dodatkowo potwierdza identyfikację substancji poprzez porównanie z biblioteką widm VUV, bez konieczności osobnego oznaczenia za pomocą GC/MS. Cechuje go przy tym łatwość wzorcowania dla pojedynczych związków i również grup związków koeluuujących w warunkach badania, czego nie zapewnia detektor FID.

W innej interesującej pracy (Kranenburg i in., 2019) wskazano również na łatwe rozróżnianie izomerów ortogonalnych substancji z czterech grup substancji niedozwolonych o różnym stopniu skomplikowania struktury i różnej masie cząsteczkowej. Zaznaczono, że biblioteki widm VUV mogą być uzupełniane o nowe substancje, co jest szczególnie cenne w laboratoriach kryminalistycznych. Technika GC/VUV w porównaniu z chromatografią GC/MS posiada przewagę prostoty wykonania i niewielkiej wrażliwości na zanieczyszczenie detektora VUV.

Podobnie Kranenburg i in. (2021) ocenili również zastosowanie chromatografii GC-VUV do badania substancji niedozwolonych w kryminalistyce. Różnica względem dwóch poprzednich prac polegała na ocenie układu dekonwolucji pików pod względem wykrywania nowych związków organicznych w badanych próbkach. Testując układ pod względem usuwania z bazy widm UV wybranych związków organicznych, mechanizm dekonwolucji z dużą pewnością wykrywał koelucję substancji niezidentyfikowanych. Wskazano przy tym na wysoką wartość tej techniki przy podążaniu za zmianami substancji niedozwolonych pojawiających się w obrocie.

Cruse i Goodpaster (2021b) opisali z kolei zastosowanie chromatografii gazowej GC-VUV do badania substancji wybuchowych takich jak: triazotan glicerolu, diazotan glikolu etylenowego czy też tetraazotan pentaerytrytolu. Co interesujące, przy zastosowaniu typowej kolumny chromatograficznej o długości 15 m z fazą Rtx-5 o grubości 0,25 μm możliwe było nie tylko wykrywanie tych substancji poprzez charakterystyczne widma UV. Przedstawiono również możliwość określenia produktów rozkładu tych substancji: tlenku azotu (NO), tlenku węgla (CO), formaldehydu H_2CO oraz innych niezidentyfikowanych substancji, dla których można było określić widma UV. Autorzy pracy, modyfikując temperaturę linii transferowej i celki pomiarowej oraz przepływ gazu nośnego, oceniali również poprzez dokładne wyznaczenie temperatury rozkładu wybrane właściwości termodynamiczne każdego z materiałów wybuchowych. Typowo wyznaczenie takich cech wymaga połączenia termograwimetru (TGA) ze spektrometrem mas (MS). Co ciekawe, widma UV w warunkach termicznego rozkładu tych substancji pozwalały na znacznie lepsze ich rozróżnienie. W badaniach niektórych substancji można zatem optymalizować temperatury w detektorze VUV dla uzyskania jak najlepszych parametrów detekcji i selektywności. W omawianej pracy wykazano jednak przede wszystkim kolejną metodę (TGA/MS), która może być zastąpiona przez omawianą chromatografię gazową ze spektrometrią VUV.

W kolejnej pracy dotyczącej wykorzystania GC-VUV do badania materiałów wybuchowych (Cruse i Goodpaster, 2021a) wykazano, poza możliwością prawidłowego wykrywania rodzaju substancji wybuchowych dla materiałów czystych, również

jej zastosowanie do próbek pyłu pobranego z gruzowiska po eksplozji. Autorzy pracy we współpracy z departamentem policji w Indianie (USA) (ang. *Indiana State Police (ISP) Bomb Squad*) wykryli przy zastosowaniu chromatografu GC-VUV nie tylko substancję, z której wykonany był materiał wybuchowy (rodzaj tworzywa sztucznego), ale również wszystkie związki organiczne, które były zastosowane w użytych materiałach wybuchowych. Autorzy pracy stwierdzili, że technika GC-VUV jest równie wartościowa jak GC/MS do badania substancji wybuchowych, przy czym wskazano na przewagę wysokoczułych mechanizmów dekonwolucji w zastosowanym oprogramowaniu do obsługi chromatografu GC-VUV.

W innej pracy (Mandviwala i in., 2024) oceniono zastosowanie GC-VUV do oceny produktów gazowych i ciekłych fluidalnego krakingu parowego polietyleny. Kolumna użyta do analizy gazów w zakresie liczby atomów węgla w cząsteczce $\text{C}_3\text{--C}_8$ miała długość 25 m i posiadała fazę CP-Sil5 CB o grubości 1,2 μm , natomiast kolumna użyta do analizy produktów ciekłych w zakresie $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ miała długość 30 m i fazę ZB-1HT o grubości 0,1 μm . Opracowaną metodę porównano ze standardowymi technikami chromatograficznymi GC-FID i GC-TCD, uzyskując porównywalne wyniki, które wykazywały wysoką zgodność dla próbek ciekłych. Dzięki technice GC-VUV możliwe było ocenienie w próbkach związków organicznych w zakresie $\text{C}_4\text{--C}_{18}$. Jako dużą przewagę GC-VUV względem innych technik wskazano czas analizy, który wyniósł 26 minut – względem 180 minut w standardowych metodach badania tego typu produktów.

Istnieją przykłady wykorzystania chromatografii gazowej GC-VUV do łatwego wyznaczania współczynnika podziału K_p pomiędzy fazą ciekłą a gazową dla układu analizatora fazy nadpowierzchniowej *headspace*. Przykładem może być praca Varony-Torresa i Schuga (2023), w której opisano wyznaczanie współczynnika podziału dla substancji stanowiących zanieczyszczenia środowiskowe w cieczach jonowych. Dzięki zastosowaniu GC-VUV i prawa Lamberta–Beera wykazano brak konieczności wzorcowania układu *headspace* tradycyjnymi technikami, ze względu na ich zgodność z wynikami wzorcowania uzyskanymi automatycznie w GC-VUV. Technika GC-VUV może być zatem pomocna w wyznaczaniu parametrów takich jak stałe fizyczne dla urządzeń pomocniczych w chromatografii, przy znacznym uproszczeniu i skróceniu czasu wzorcowania.

Szczególnie interesująca wydaje się praca Bella i in. (2023), w której szeroko opisano zastosowanie chromatografii GCxGC-VUV do rozdzielania izomerów C_8H_{18} . Autorzy pracy wykonali badanie 18 izomerów strukturalnych C_8H_{18} przy zastosowaniu GCxGC-VUV. Chromatografia GCxGC posłużyła do poprawy rozdzielania pomiędzy poszczególnymi pikami w próbce rzeczywistej w zależności od liczby atomów węgla w cząsteczce.

Autorzy wskazali na wyraźną przewagę rozdziału pomiędzy izomerami jedynie na podstawie widma UV. Widma izomerów niewiele różniących się, nawet o jedno przesunięcie podstawnika grupy metylowej CH_3 , np. pary 2,2-dimetyloheksanu od 2,3-dimetyloheksanu, charakteryzowały się wysoką powtarzalnością oraz rozróżnialnością i pozwalały na identyfikację każdego ze związków organicznych. Takich możliwości nie oferuje spektrometria mas MS, szczególnie gdy sygnał dla danej substancji jest niski. W przypadku detektora VUV stwierdzono, że już od poziomu 0,4% (m/m) możliwe jest rozróżnienie pomiędzy izomerami C_8H_{18} w układzie automatycznym dekonwolucji, a ze wspomaganiami okiem ludzkim już od 0,2% (m/m). Zaznaczono, że wykorzystanie algorytmu dekonwolucji staje się szczególnie utrudnione wraz ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce powyżej 8, natomiast jako istotną kwestię wskazano rejestrację i wprowadzanie do bazy widm UV dla nowych związków. Autorzy wspominają przy tym o szczególnej wartości omawianej techniki przy ocenie nowych produktów, w tym paliw alternatywnych. GC-VUV wymaga jednak doświadczonego personelu charakteryzującego się znajomością badanego obiektu. W przypadku próbek nietypowych konieczne jest zastosowanie zestawu zróżnicowanych materiałów wzorcowych, co umożliwia ocenę nowych, nietypowych mieszanin związków organicznych.

Należy zaznaczyć, że chromatografia GC-VUV jest z powodzeniem stosowana do analizy pestycydów, czego przykładem może być praca Fan i in. (2015). W pracy tej przebadano 38 pestycydów. Wskazano na szczególną wartość metodyki przy rozdziale izomerów pestycydów, które z uwagi na skomplikowaną matrycę są trudne do rozróżnienia nawet technikami dedykowanymi, takimi jak GC-MS/MS, LC-MS/MS. W wielu przypadkach widma MS/MS nie różnią się wówczas dla izomerów strukturalnych. W takim przypadku wskazane byłoby zastosowanie wysokorozdzielczej spektrometrii mas HRMS (ang. *high resolution mass spectrometry*), która charakteryzuje się szczególnie wysokim stopniem skomplikowania oraz innym niż GC-VUV zakresem cenowym aparatu (kilka mln PLN). Niektóre z pestycydów ulegają również degradacji w źródle jonów MS w sposób uniemożliwiający ich oznaczenie (np. N-trihalometylo-tio-fungicydy). W zastosowanym przez autorów omawianej pracy układzie GC-VUV możliwe było prawidłowe oznaczenie wszystkich 38 pestycydów, w tym izomerów strukturalnych takich jak izomery heksachlorocykloheksanu (HCH).

Podsumowanie

Podsumowując, przegląd perspektywicznych badań naukowych techniki GC-VUV wskazuje na jej wysoki potencjał

w badaniach szerokiego spektrum produktów. Wykazano możliwości m.in.:

- badania węglowodorów aromatycznych olejów mineralnych – niskie poziomy – od 0,13% (m/m), ocena do temperatury końca wrzenia 550°C , ze znaczną poprawą rozdzielczości przy użyciu kolumny (Ag);
- badania pozostałości po degradacji środowiskowej ON w kryminalistyce środowiskowej;
- badania izomerów substancji niedozwolonych, w tym wykrywania nowych substancji;
- badania materiałów wybuchowych i pozostałości tych materiałów w pyłe (gruz po eksplozji);
- badania właściwości termodynamicznych substancji;
- szybszej analizy (26 min) produktów gazowych i ciekłych z krakingu parowego;
- wyznaczania parametrów fizycznych – np. współczynników podziału;
- rozdziału izomerów niemożliwych do rozdzielania techniką MS, np. C_8H_{18} ;
- badania izomerów pestycydów, z przewagą nad GC-MS/MS i LC-MS/MS.

Zidentyfikowano szereg metod znormalizowanych badania benzyny silnikowej, oleju napędowego oraz olejów procesowych po pirolizie tworzyw sztucznych przy zastosowaniu techniki GC-VUV. Dotyczyły one oznaczania zarówno pojedynczych składników, np. benzenu, toluenu, etanolu, *i*-butanolu, jak i całych grup związków organicznych, np. węglowodorów aromatycznych, FAME czy też węglowodorów olefinowych.

Gotowe aplikacje przygotowane przez producenta VUV Analytics obejmowały zarówno metody znormalizowane przy wykorzystaniu typowego modelu detektora VGA-100, jak i nieznormalizowane o wysokiej czułości dzięki zastosowaniu wariantu wielokanałowego detektora VUV LUMA, umożliwiającego skanowanie w szerokim zakresie długości fali promieniowania UV – np. badania śladowych zawartości wilgoci w rozpuszczalnikach czy też niskich poziomów nitrozoamin w produktach spożywczych.

W wyniku przeglądu pozycji literaturowych zidentyfikowano wiele przykładów wykorzystania chromatografii gazowej z detekcją absorpcji światła ultrafioletowego w próżni GC-VUV, takich jak np. oznaczanie śladowych zawartości węglowodorów aromatycznych w olejach mineralnych. Przykład ten uwidocznił bardzo szeroki zakres temperatury wrzenia próbek możliwych do badania, aż do około 550°C . Bardzo cenną cechą omawianego układu jest szybkie oznaczanie szczegółowego składu produktów z krakingu parowego tworzyw sztucznych. Uwidocznił przy tym również zastosowania w kryminalistyce: ocenę skutków eksplozji, substancji niedozwolonych, pozostałości oleju napędowego i jego degradacji w środowisku. Inne ciekawe pozycje literaturowe

dotyczą rozdziału izomerów substancji, trudnych do rozdzielania innymi technikami, w tym izomerów oktanu C_8H_{18} , oraz mieszanin pestycydów. Ostatnią grupą pozycji były te, które dotyczyły wyznaczania parametrów termodynamicznych substancji lub parametrów fizycznych układów pomocniczych w chromatografii.

Układ chromatografu gazowego z detekcją absorpcji światła ultrafioletowego w próżni GC-VUV ma następujące zalety w wymienionych poniżej zastosowaniach. W zastosowaniach „standardowych”, obejmujących możliwość zastąpienia obecnie stosowanych norm (np. oznaczanie grup węglowodorów i tlenowych związków organicznych w benzynach silnikowych czy też zawartości grup węglowodorów aromatycznych i FAME w olejach napędowych) chromatografia GC-VUV znacznie ogranicza koszty utrzymania aparatury, a szczególnie wzorcowania, dodatkowo znacznie przyspiesza badania standardowe (poza oznaczaniem benzenu w benzynie silnikowej metodą spektrometrii IR).

Bardzo ważną zaletą przy oznaczaniu FAME w oleju napędowym jest brak wrażliwości GC-VUV na skład kwasów tłuszczowych FAME. W przypadku obecnie stosowanej metody spektrometrii IR według PN-EN 14078 nietypowy skład FAME może mieć wpływ na uzyskiwane wyniki. W przypadku GC-VUV każdorazowo oznaczane są poszczególne składniki FAME, które mogą wskazać na użycie nietypowego rodzaju oleju lub tłuszczu (np. z oleju palmowego, kokosowego, UCO). Dodatkowo możliwość zastosowania tego samego układu GC-VUV bez konieczności wymiany kolumny do wykonywania oznaczeń różnymi metodami znormalizowanymi ogranicza koszty aparaturowe. Chromatografia GC-VUV umożliwia rozszerzenie obszarów działalności laboratoriów na rynku europejskim o badania, które są już wykonywane w USA, czego przykładem jest np. oznaczenie składu grupowego olejów procesowych po pirolizie tworzyw sztucznych, nieosiągalne standardowymi technikami GC-FID czy też GC/MS.

Wykrywanie przez detektor VUV nowych substancji, które są ukryte w nierozdzielonych pikach chromatograficznych, do tej pory wykorzystywane w kryminalistyce, jest szczególnie cenne w badaniach nowego typu paliw, w tym paliw alternatywnych i paliw nowych generacji, i mogłoby dać szansę na zidentyfikowanie substancji charakterystycznych (biomarkerów) dla nowego typu paliw wprowadzanych do paliw konwencjonalnych.

Układ chromatografu gazowego z detekcją absorpcji światła ultrafioletowego w próżni GC-VUV umożliwia rozdział bardzo zbliżonych do siebie izomerów, co może umożliwić rozwiązywanie problemów nieosiągalnych techniką GC/MS. Układ GC-VUV podaje przy tym dokładne wyniki ilościowe bez konieczności pracochłonnego wzorcowania w układzie klasycznym. Jednoczesne badanie substancji o zróżnicowanym

charakterze (nieorganicznych i organicznych, w tym węglowodorów i związków heteroorganicznych) przy użyciu układu detektora VUV stwarza możliwość zaoferowania kompleksowych, nowych rozwiązań dla klientów zewnętrznych. Istotne przy tym jest znaczne odciążenie personelu technicznego. Zdaniem autorów do najważniejszych obserwacji w technice GC-VUV należy zaliczyć możliwość wprowadzania nowych substancji do bazy widm UV w układzie komputerowym, co sprawia, że w przypadku doświadczonych laboratoriów badawczych będzie to potężne narzędzie rozwojowe.

W związku z powyższymi obserwacjami technika chromatografii gazowej z detekcją absorpcji światła ultrafioletowego w próżni GC-VUV wydaje się szczególnie perspektywiczna w badaniach paliw nowych generacji – z uwagi na oprogramowanie do obsługi układu GC-VUV otwarte na wprowadzanie nowych substancji.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Możliwości wykorzystania techniki GC-VUV w badaniu paliw nowych generacji*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0065/TA/2024, nr archiwalny: DK-4100-0065/2024.

Literatura

- Bai L., Smuts J.P., Schenk J., Cochran J., Schug K.A., 2018. Comparison of GC-VUV, GC-FID, and comprehensive two-dimensional GC-MS for the characterization of weathered and unweathered diesel fuels. *Fuel*, 214: 521–527. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.053.
- Bell C.D., Feldhausen J., Spieles A.J., Boehm R.C., Heyne J.S., 2023. Limits of identification using VUV spectroscopy applied to C_8H_{18} isomers isolated by GC×GC. *Talanta*, 258: 124451. DOI: 10.1016/j.talanta.2023.124451.
- Burnus Z., Markowski J., 2022. Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej. *Nafta-Gaz*, 78(1): 64–79. DOI: 10.18668/NG.2022.01.07.
- Cruse C.A., Goodpaster J.V., 2021a. Optimization of gas chromatography/vacuum ultraviolet (GC/VUV) spectroscopy for explosive compounds and application to post-blast Derbis. *Forensic Chemistry*, 26: 100362. DOI: 10.1016/j.forc.2021.100362.
- Cruse C.A., Goodpaster J.V., 2021b. Thermal and spectroscopic analysis of nitrated compounds and their break-down products using gas chromatography/vacuum UV spectroscopy (GC/VUV). *Analytica Chimica Acta*, 1143: 117–123. DOI: 10.1016/j.aca.2020.11.041.
- Fan H., Smuts J., Walsh P., Harrison D., Schug K.A., 2015. Gas chromatography–vacuum ultraviolet spectroscopy for multiclass pesticide identification. *Journal of Chromatography A*, 1389: 120–127. DOI: 10.1016/j.chroma.2015.02.035.
- García-Cicourel A.R., Janssen H.-G., 2019. Direct analysis of aromatic hydrocarbons in purified mineral oils for foods and cosmetics applications using gas chromatography with vacuum ultraviolet detection. *Journal of Chromatography A*, 1590 (2019) 113–120. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.01.015.
- García-Cicourel A.R., van de Veldea B., Verduina J., Janssen H.-G., 2019. Comprehensive off-line silver chase liquid chromatography × gas chromatography with flame ionization and vacuum ultraviolet detection for the detailed characterization of mineral oil aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 1607: 460391. DOI: 10.1016/j.chroma.2019.460391.

- Hackett M., Wang H., Miller G.C., Bornhop D.J., 1995. Ultraviolet-visible detection for capillary gas chromatography and combined ultraviolet-mass spectrometry using a remote flow cell. *Journal of Chromatography A*, 695(2): 243–257. DOI: 10.1016/0021-9673(94)01105-N.
- Kaye W., 1962. Far-Ultraviolet Spectroscopic Detection of Gas Chromatograph Effluent. *Analytical Chemistry*, 34: 287.
- Kranenburg R.F., García-Cicourel A.R., Kukurin C., Janssen H.-G., Schoenmakers P.J., van Asten A.C., 2019. Distinguishing drug isomers in the forensic laboratory: GC-VUV in addition to GC-MS for orthogonal selectivity and the use of library match scores as a new source of information. *Forensic Science International*, 302: 109900. DOI: 10.1016/j.forsciint.2019.109900.
- Kranenburg R.F., Lukken C.K., Schoenmaker B.J., van Asten A.C., 2021. Spotting isomer mixtures in forensic illicit drug casework with GC-VUV using automated coelution detection and spectral deconvolution. *Journal of Chromatography B*, 1173: 122675. DOI: 10.1016/j.jchromb.2021.122675.
- Lipiec T., Szmal S., 1976. Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej. *PZWL, Warszawa*.
- Mandviwala Ch., Franco R.F., Gogolev I., González-Arias J., Vilches T.B., Vela I.C., Thunman H., Seemann M., 2024. Method development and evaluation of product gas mixture from a semi-industrial scale fluidized bed steam cracker with GC-VUV. *Fuel Processing Technology*, 253: 108030. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.108030.
- Mazur-Badura X., Krasodomski M., 2012. Charakterystyka składu strukturalno-grupowego olejów napędowych i średnich frakcji naftowych z zastosowaniem GC/MS. *Nafta-Gaz*, 68(7): 438–445.
- Roberson Z.R., Goodpaster J.V., 2019. Differentiation of structurally similar phenethylamines via gaschromatography-vacuum ultraviolet spectroscopy (GC-VUV). *Forensic Chemistry*, 15: 100172. DOI: 10.1016/j.forc.2019.100172.
- Varona-Torres E., Schug K.A., 2023. Thermodynamic characterization of interactions between environmental contaminants and room temperature ionic liquids using static headspace gas chromatography with vacuum ultraviolet detection. *Analytica Chimica Acta*, 1264: 341236. DOI: 10.1016/j.aca.2023.341236.
- VUV Analytics. <<https://vuvanalytics.com>> (dostęp: 17.12.2024).
- Compounds in Automotive Spark-Ignition Engine Fuel Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8267-19a Standard Test Method for Determination of Total Aromatic, Monoaromatic and Diaromatic Content of Aviation Turbine Fuels Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8368-21 Standard Test Method for Determination of Totals of Saturate, Aromatic, Polyaromatic and Fatty Acid Methyl Esters (FAME) Content of Diesel Fuel Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- ASTM D8369-21 Standard Test Method for Detailed Hydrocarbon Analysis by High Resolution Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy (GC-VUV).
- ASTM D8519-23 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbon Types in Waste Plastic Process Oil Using Gas Chromatography with Vacuum Ultraviolet Absorption Spectroscopy Detection (GC-VUV).
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2023/2413/WE z dnia 18 października 2023 r. zmieniająca dyrektywę (UE) 2018/2001, rozporządzenie (UE) 2018/1999 i dyrektywę 98/70/WE w odniesieniu do promowania energii ze źródeł odnawialnych oraz uchylająca dyrektywę Rady (UE) 2015/652.
- PN-EN 12916:2024-08E Przetwory naftowe. Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach. Metoda wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła.
- PN-EN 14078:2014-06 Ciekłe przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) w średnich destylatach. Metoda spektrometrii w podczerwieni.
- PN-EN 14331:2007 Ciekłe przetwory naftowe. Wydzielanie i charakterystyka estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) ze średnich destylatów. Metoda chromatografii cieczowej (LC)/chromatografii gazowej (GC).
- PN-EN ISO 22854:2021-10 Ciekłe przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości grup węglowodorów i związków tlenowych w benzynie do silników samochodowych i w paliwie etanolowym (E85) do pojazdów samochodowych. Metoda wielowymiarowej chromatografii gazowej.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASTM D 1319 Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption.
- ASTM D 5186 Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels By Supercritical Fluid Chromatography.
- ASTM D 6591 Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon Types in Middle Distillates. High Performance Liquid Chromatography Method with Refractive Index Detection.
- ASTM D 7371 Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method).
- ASTM D6730-21 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100-Metre Capillary (with Precolumn) High-Resolution Gas Chromatography.
- ASTM D8071-21 Standard Test Method for Determination of Hydrocarbon Group Types and Select Hydrocarbon and Oxygenate



Dr inż. Zygmunt BURNUS
Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: zygmunt.burnus@inig.pl



Mgr Agnieszka WIECZOREK
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych, kierownik Laboratorium Analiz Instrumentalnych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.wieczorek@inig.pl