

Tatjana Tomić, Nikola Šegudović

ISSN 0350-350X

GOMABN 42, 4, 283-291

Stručni rad/Professional paper

UDK 665.753.4.033.25 : 543.635.62 : 543.544.5.068

UDIO POLICIKLIČKIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA U UZORCIMA DIZELSKOG GORIVA HPLC METODOM

Sažetak

Primjenska svojstva dizelskog goriva ovise o odnosu sastava zasićenih i aromatskih ugljikovodika. Zakonska regulativa diktira da se smanjuje udio aromatskih, a posebno policikličkih ugljikovodika. Određivanje pojedinih komponenti iz grupe aromata je složen zadatak pa se analize svode na određivanje grupnog sastava aromata. Pod grupnim sastavom se podrazumijeva udio mono aromata, di aromata te tri i više aromata s tim da se zbroj di aromata i tri i više aromata naziva policiklički aromati. Jedna od najčešće korištenih metoda za ovo određivanje je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnih faza uz stalan sastav pokretne faze i modificiranu silika kolonu (amino silika ili amino/cijano silika).

Ova metoda separira grupe ugljikovodika prema polarnosti odnosno broju aromatskih jezgri tako da je redosljed eluiranja spomenutom metodom: zasićeni, mono aromatski, di aromatski i tri i više aromatski ugljikovodici. Detekcija spomenutih frakcija omogućena je uporabom detektora indeksa loma (RI). U radu su prikazani rezultati dobiveni na 10 uzoraka dizelskog goriva i udio policikličkih ugljikovodika se kreće u području do 6,5% (m/m).

UVOD

Detaljna i pouzdana karakterizacija sastava nafte, teških ostataka i srednjih frakcija je od velike važnosti za optimiranje rafinerijskih procesa, ispitivanje svojstava proizvoda, korelaciju strukture i svojstava, određivanje porijekla nafte te brigu za okoliš. Zbog kompleksnosti kemijskog sastava nafte i frakcija njihova karakterizacija nije jednostavan zadatak.

Tradicionalno, aromati se separiraju iz nafte i frakcija korištenjem različitih kromatografskih metoda adsorpcijom na koloni. Danas je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) najrasprostranjenija analitička metoda za određivanje grupnog sastava nafte i derivata. Određivanje aromata u uzorcima dizelskog goriva propisana je Europskom normom EN 12916/2000 "Derivati nafte-Određivanje sadržaja tipova aromata u srednjim frakcijama-Metoda tekućinske kromatografije (HPLC) visoke djelotvornosti uz detektor indeksa loma". Norma je temeljena na normama iz prethodnih godina IP 391/90 i IP 391/95. Metoda za određivanje aromata koristi HPLC uz više funkcijski povratni ventil. Separacija se provodi na polarnoj ili modificiranoj polarnoj koloni (silika, amino silika ili amino/cijano silika) uz nepolarnu pokretnu fazu (n-heptan) uz korištenje detektora indeksa loma. Kolona ne pokazuje afinitet za zasićene ugljikovodike (alifatski i ciklički), ali pokazuje naglašeni afinitet i selektivnost za aromatske ugljikovodike. Kao rezultat selektivnosti aromati su separirani od zasićenih i međusobno odvojeni jasno izraženim pikovima sukladno broju prstena, tj. kao mono, di i tri i više aromati. Mono aromati se definiraju kao spojevi koji imaju samo jedan aromatski prsten bez obzira na broj i dužinu supstituiranih parafina ili zasićenih prstena (naftena). Di aromati su spojevi koji sadrže dva aromatska prstena koji mogu biti kondenzirani, vezani jednostavnim vezama ili međusobno odvojeni parafinskim lancem ili naftenskim prstenom. Tri i više aromati po istoj definiciji imaju tri ili više aromatskih prstena i u većini separacija koeluiraju s nekim polarnim hetero spojevima. Policiklički aromatski ugljikovodici predstavljaju zbroj sadržaja di i tri i više aromata.

Ekološki zahtjevi su ograničili sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika u dizelskim gorivima na 11% (m/m) (EN 590/99).

Sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika je mjereno na 10 komercijalnih uzoraka eurodizela. Određivanje je provedeno na kromatografu VARIAN 9000 i μ -Bondpak-NH₂ koloni sa n-heptanom kao pokretnoj fazi. Temperatura kolone i injektora je bila 25°C, a detektor je bio na sobnoj temperaturi. Koncentracije pojedinih grupa aromatskih ugljikovodika praćene su odzivom signala diferencijalnog refraktometra, a prikupljanje eksperimentalnih podataka i njihova obrada učinjena je osobnim računalom uz odgovarajuću programsku podršku.

EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni uvjeti:

- injektorski sustav kojim se može injektirati 10 μ l otopine uzorka
- razrjeđivanje uzorka prema potrebi
- filtriranje otopine uzorka kroz filter veličine pora od 0.45 μ m. Filter ima politetrafluoroetilensku (PTFE) membranu i inertan je na ugljikovodična otapala
- sustav kolone koji se sastoji od 3 μ m, 5 μ m ili 10 μ m čestica punila amino silike (ili amino/cijano silike)

- temperaturna kontrola kolone i injektora izvodi se pomoću grijaće peći
- povratni ventil koji se sastoji od automatskog ventila za promjenu smjera protoka otapala (uključuje se manualno, električki ili zračno)
- detektor indeksa loma koji radi u području od 1,3 do 1,6 RI
- kompjutorski sustav kompatibilan s detektorom indeksa loma

Određivanje koncentracije svakog pojedinačnog aromatskog ugljikovodika temelji se na kalibracijskim krivuljama koje su dobivene uporabom cikloheksana (zasićeni), o-ksilena (mono), 1-metilnaftalena (di) i fenantrena (tri+) u odgovarajućim koncentracijskim područjima. Za određivanje rezolucije (zasićeni/monoaromati) i za određivanje vremena aktiviranja povratnog ventila služe sistemski kalibracijski standardi- SCS (cikloheksan, o-ksilen, dibenzotiofen, 9-metil-antracen). Prema normi otopi se oko 1g uzorka u 10 ml n-heptana te se stabilizira i filtrira oko 10 minuta prije injektiranja.

RADNI UVJETI

Kolona	μ- Bondapak NH₂ (Waters), dimenzije kolone - 300mm x 3.9mm, 10μm	
Mobilna faza	n-heptan, HPLC grade, Merck (mobilna faza otplinjava se helijem)	
Protok	0.8 ml/min	
Temperatura	Kolona	25°C
	Injektor	25°C
	Detektor	sobna

VREMENA ZADRŽAVANJA

Sistemski kalibracijski standard, SCS

	Retencijsko vrijeme	Širina na pola visine pika
CIKLOHEKSAN	3.99 min.	6.3
O-KSILEN	5.09 min.	8.0
DIBENZOTIOFEN	9.57 min.	
9-METIL-ANTRACEN	11.08 min.	

Rezolucija **5.4**

(cikloheksan/o-ksilen)

Rezolucija se računa prema slijedećoj jednadžbi:

$$R=2(t_2-t_1) / 1,699(y_1+y_2)$$

gdje je:

t_1 retencijsko vrijeme pika cikloheksana

t_2 retencijsko vrijeme pika o-ksilena

y_1 širina na pola visine pika cikloheksana

y_2 širina na pola visine pika o-ksilena

Vrijeme uključivanja povratnog ventila

9.74 min

Vrijeme trajanja analize

22.5 min

Dobiveni rezultati su pokazali da je sadržaj policikličkih aromata (PCA) niži od dopuštenog maksimuma od 11% (m/m) kod velike većine uzoraka. Sadržaj policikličkih aromata u dizelskom gorivu je dvostruko veći od sadržaja u eurodizel gorivu.

Preciznost izračunata putem ponovljivosti je u granicama očekivanim iz Norme, ali je niža nego u slučaju određivanja mono aromata odnosno ukupnih aromata [2]. Sadržaj tri+ aromata je često oko 0.1% što je granica kvantifikacije metode i osnovni razlog je smanjenoj preciznosti. Dobiveni rezultati također ukazuju da bi se umjesto korištenog RI detektora mogao uvesti osjetljiviji detektor.

Tablica 1: Udjeli aromatskih ugljikovodika u uzorcima eurodizela (% m/m)

OZNAKA UZORKA	Mono aromati %(m/m)	Di-aromati %(m/m)	Tri i više aromati %(m/m)	Poliaromati %(m/m)	Ukupni aromati %(m/m)
ED-1	16.9	4.2	0.1	4.3	21.2
ED-2	16.5	5.4	0.2	5.6	22.1
ED-3	20.9	3.3	0.1	3.4	24.3
ED-4	17.8	1.4	-	1.4	19.2
ED-5	16.6	1.8	-	1.8	18.4
ED-6	21.7	1.8	0.1	1.9	23.6
ED-7	16.2	4.1	0.2	4.3	20.5
ED-8	17.2	5.7	0.5	6.2	23.4
ED-9	16.2	5.1	0.5	5.6	21.8
ED-10	15.4	4.8	0.4	5.2	20.6

Zaključak

Navedenom metodom ispitano je 10 komercijalnih uzoraka sakupljenih s benzinskih postaja i na svima je udio policikličkih aromata ispod 11% (m/m) koji zahtijeva

Europska norma EN 590/99. U uzorcima eurodizela udio policikličkih aromata je prepolovljen u odnosu na dizelsko gorivo, a sadržaj tri i više aromata je u nekim uzorcima 0.1% (m/m) što je granica za kvantitativno određivanje tri i više aromata.

Kako bi se povećala preciznost određivanja tri i više aromata metoda sugerira rad s koncentriranijim uzorcima pri određivanju policikličkih aromata, što s kromatografskog stajališta nije potpuno ispravno. Mogući izlaz za određivanje udjela policikličkih aromata u nižim iznosima, bila bi uporaba osjetljivijih detektora (UV/DAD, fluorescentni detektor).

THE SHARE OF POLICYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN DIESEL FUEL SAMPLES USING THE HPLC METHOD

Abstract

Applicative properties of diesel fuel depend on the composition ratio between saturated and aromatic hydrocarbons. Legal regulations dictate that the share of aromatic hydrocarbons be reduced, and especially that of the polycyclic hydrocarbons. Determination of individual components from the group of aromatics is a complex task which is why the analyses are reduced to the determination of group aromatics composition. Under group composition we refer to the share of mono aromatics, di aromatics and three and over aromatics, the sum of di and three and over aromatics being called polycyclic aromatics.

One of the most commonly used methods for the said determination is the high efficiency liquid chromatography of normal phases with a constant composition of the mobile phase and modified silica column (amino silica or amino/cyano silica). The method separates groups of hydrocarbons according to polarity i.e. the number of aromatic rings, so that the order of elution using the said method is as follows: saturated, mono aromatic, di aromatic and three and more aromatic hydrocarbons. Detection of the said fractions is enabled using the refractive index detector (RI). The paper presents the results obtained on 10 samples of diesel fuel and the share of polycyclic hydrocarbons ranges in the area up to 6.5% (m/m).

INTRODUCTION

Detailed and reliable characterization of the composition of oil, heavy residues and medium distillate fractions is of extreme importance for the optimization of refinery processes, testing of product properties, correlation of structure and properties, determination of crude oil origin and environmental concern. Due to the complexity of the chemical composition of petroleum fractions, their characterization is no easy task.

Traditionally, aromatics are separated from petroleum fractions using various chromatographic methods through adsorption on a column. Today high efficiency liquid chromatography (HPLC) is the most widespread analytical method for the determination of group composition of crude oil and derivatives. Determination of aromatics in samples of diesel fuel has been prescribed by the European standard EN 12916/2000 "Oil Derivatives – Determination of Aromatic Types Composition in Medium Fractions-High Efficiency Liquid Chromatography Method (HPLC) Using the Fraction Index Detector". The standard is based on standards from previous years IP 391/90 and IP 391/95. The method for determining aromatics uses HPLC with multifunctional return valve. Separation is performed on a polar or modified polar column (silica, amino silica or amino/cyano silica) with non-polar mobile phase (n-heptane) with the use of refractive index detector. The column shows affinity for saturated hydrocarbons (aliphatic and cyclic), but it also shows pronounced affinity and selectivity for aromatic hydrocarbons. As a result of selectivity, aromatics are separated from those saturated and mutually separated by clearly pronounced peaks in keeping with the number of rings, i.e. as mono, di and three and over aromatics. Mono aromatics are defined as compounds that have only one aromatic ring without regard to the number and length of substituted paraffins or saturated rings (naphthenes). Di aromatics are compounds which contain two aromatic rings that may be condensed, bonded by simple bonds or mutually separated by paraffinic chain or naphthenic ring. Three and over aromatics according to the same definition have three or more aromatic rings and in most separations coeluate with some polar hetero compounds. Polycyclic aromatic hydrocarbons represent the sum of the content of di and three and more aromatics.

Environmental requirements have limited the content of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel fuels to 11% (m/m) (EN 590/99).

The content of polycyclic aromatic hydrocarbons has been measured on 10 commercial samples of Eurodiesel. Determination has been performed on the VARIAN 9000 chromatograph and μ -Bondpak-NH₂ column with n-heptane as the mobile phase. The temperature of the column and that of the injector was 25°C, while the detector was at room temperature. The concentrations of individual groups of aromatic hydrocarbons were accompanied by the response of the differential refractometer signal, while the collection of experimental data and their processing was performed using personal computer with the adequate software.

THE EXPERIMENTAL PART

Experimental conditions:

- injector system capable of injecting 10µl of sample solution
- dilution of sample if necessary
- filtering of the sample solution through the filtre with the pore size of 0.45µm. The filtre has a polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane and is inert to hydrocarbon solvents
- the column system consisting of 3µm, 5µm or 10µm of particles of the amino silica (or amino/cyano silica) fill
- temperature control of column and injector is performed using heater
- return valve consisting of automatic valve for changing the direction of solvent flow (switched manually, electrically or pneumatic activation)
- refractive index detector operating in the area from 1.3 to 1.6 RI
- computer system compatible with the refractive index detector

Determination of concentration of each individual aromatic hydrocarbon is based on calibration curves obtained through the use of cyclohexane (saturated), o-xylene (mono), 1-methylnaphthalene (di) and phenantrene (tri+) in corresponding concentration areas. For determining resolution (saturated/monoaromatics) and for determining the time of activation of return valve there are systemic calibration standards-SCS (cyclohexane, o-xylene, dibenzotiofene, 9-methyl-antracene). According to the standard, around 1g of sample is diluted in 10 ml of n-heptane; then stabilized and filtered at around 10 minutes before injection.

The results obtained have shown that the content of PAH is lower than the permitted maximum of 11% (m/m) at large samples amount. PAH content in diesel fuel is twice higher than in Eurodiesel fuel.

OPERATING CONDITIONS

Column	µ- Bondapak NH₂ (Waters), column dimensions - 300mm x 3.9mm, 10µm	
Mobile phase	n-heptane, HPLC grade, Merck (mobile phase is being flushed using helium)	
Flow	0.8 ml/min	
Temperature	Column	25°C
	Injector	25°C
	Detector	room

RETENTION TIME

System calibration standard, SCS

	Retention time	Width at half peak height
CYCLOHEXANE	3.99 min.	6.3
O-XYLENE	5.09 min.	8.0
DIBENZOTIOPHENE	9.57 min.	
9-METHYL-ANTRACENE	11.08 min.	

Resolution **5.4**

(cyclohexane/o-xylene)

The resolution is calculated according to the following equation:

$$R=2(t_2-t_1) / 1,699(y_1+y_2)$$

where:

 t_1 retention time of cyclohexane peak t_2 retention time of o-xylene peak y_1 width at half the height of cyclohexane peak y_2 width at half the height of o-xylene peak

Switch-on time of return valve

9.74 min

Analysis duration time

22.5 min

Table 1: Shares of (% m/m) aromatic hydrocarbons in samples of Eurodiesel

SAMPLE LABEL	Mono aromatics % (m/m)	Di-aromatics % (m/m)	Three and over aromatics % (m/m)	Polyaromatics % (m/m)	Total aromatics % (m/m)
ED-1	16.9	4.2	0.1	4.3	21.2
ED-2	16.5	5.4	0.2	5.6	22.1
ED-3	20.9	3.3	0.1	3.4	24.3
ED-4	17.8	1.4	-	1.4	19.2
ED-5	16.6	1.8	-	1.8	18.4
ED-6	21.7	1.8	0.1	1.9	23.6
ED-7	16.2	4.1	0.2	4.3	20.5
ED-8	17.2	5.7	0.5	6.2	23.4
ED-9	16.2	5.1	0.5	5.6	21.8
ED-10	15.4	4.8	0.4	5.2	20.6

The accuracy calculated using repeatability method is within the limits expected from the Standard, but lower than in the case of determining mono aromatics i.e. total aromatics [2]. The content of three+ aromatic is often around 0.1% which is the limit of method quantification and the basic cause of reduced accuracy. The results obtained also show that instead of the utilized RI detector one could introduce some detector with higher sensitivity.

Conclusion

Using the method described, we have tested around 10 commercial samples collected from gasoline stations and established that at all of them the share of polycyclic aromatics is below 11% (m/m) required by the European standard EN 590/99. In samples of Eurodiesel, the share of polycyclic aromatics has been half of the amount of that in diesel fuel and the content of three and more aromatics is in same samples 0.1% (m/m) which is the limit for quantitative determination of three and more aromatics.

In order to increase the accuracy of determining three and more aromatics, the method suggests the handling of more concentrated samples while determining polycyclic aromatics, which is from the chromatographic point of view not entirely correct. A possible solution for determining the share of polycyclic aromatics in lower volumes would be the use of more sensitive detectors (UV/DAD, fluorescent detector).

Literatura / References:

1. EN 12916:2000 Derivati nafte-Određivanje sadržaja tipova aromata u srednjim frakcijama-Metoda tekućinske kromatografije (HPLC) visoke djelotvornosti uz detektor indeksa loma
2. N. Šegudović, T. Tomić, L. Škrobonja, Lj. Kontić; Local Round Robin Test for Determination of Aromatics in Diesel Fuels by HPLC; *Journal of Separation Science* (prihvaćeno za tisak)

ključne riječi:	key words:
665.753.4.033.25 sadržaj policikličkih aromatskih ugljikovodika u dizelskom gorivu	polycyclic aromatic hydrocarbons content in diesel fuel
543.635.62 određivanje policikličkih aromatskih ugljikovodika	polycyclic aromatic hidrocarbons PCAH
543.544.5.068 tekuća kromatografija visoke razlučivosti	high performance liquid chromatography HPLC

Autori / Authors:

Tatjana Tomić, Nikola Šegudović, INA-Industrija nafte d.d., SSRII, Zagreb

Primljeno / Received:

04.7.2003.