

Tatjana Tomić, Nada Uzorinac Nasipak

ISSN 0350-350X
GOMABN 54, 2, 94-100
Izvorni znanstveni rad

RAZVOJ METODE ODREĐIVANJA PLAVE BOJE U PLINSKIM ULJIMA VEZANIM SUSTAVOM NP-HPLC/DAD

Sažetak

U zemljama EU provodi se markiranje i bojanje goriva kako bi se razlikovala goriva različitih poreznih razreda. Fiskalni marker prisutan u gorivu ne mijenja boju goriva i određuje se referentnom metodom Europske unije za određivanje euromarkera (Solvent Yellow 124) u plinskom ulju (metoda tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti, HPLC uz UV/DAD detekciju)¹. Dodavanjem plave boje gorivu mijenja se značajno boja te je moguće trenutačno razlikovanje od boje čistog goriva.

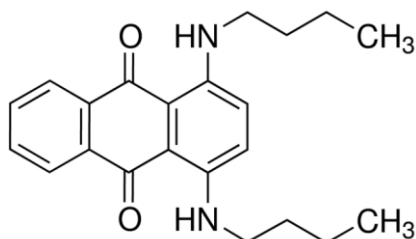
U laboratoriju se sadržaj markera SY 124 analizira u loživom ulju ekstra lakom i plavom dizelu tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti. Određivanje sadržaja i količine plave boje u uzorcima plavog dizela koji se koristi u poljoprivredi, ribolovu i akvakulturi tekućinskom kromatografijom interesantno je s istraživačkog aspekta i s aspekta budućeg mogućeg praćenja zakonske regulative. U radu je opisan razvoj metode određivanja plave boje Solvent Blue 35 u uzorcima plavog dizela simultano uz određivanje euromarkera te problemi i izazovi pri kvantifikaciji.

Ključne riječi: plava boja SB 35; HPLC; goriva

1. Uvod

Prema Zakonu o trošarinama oporezivi su proizvodi energenti koji se koriste kao pogonsko gorivo ili kao gorivo za grijanje i električna energija. Na visinu stopa poreza utječe namjena proizvoda i ekološki razlozi². Plinsko ulje plavi dizel koji se koristi u poljoprivredi, ribolovu i akvakulturi ima visinu trošarine 0,0 što ga svrstava u energente sa smanjenom stopom poreza. Da bi se spriječila zlouporaba i nenamjensko korištenje ovog goriva, ono se boji prikladnom bojom i označava indikatorom (fiskalnim markerom). Dok je euromarker ujednačen na razini EU (Solvent Yellow 124, u daljnjem tekstu SY 124), zemlje članice EU koriste svoje vlastite pojedinačne sustave razlikovanja uzoraka bojenjem. U EU česta je upotreba plave boje Solvent Blue 35 (SB 35), slika 1. Ta je boja komercijalno dostupna i pod sljedećim sinonimima: Sudan Blue II, Oil Blue 35, Blue 2N, Blue B i Oil Blue B. Prema Pravilniku o primjeni zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje

obojana plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu, ribogojstvu i akvakulturi, u RH se za označavanje plavog dizela koristi plava boja C.I. Solvent Blue 35³.



Slika 1: 1,4-bis(butilamino)antracene-9,10-dione (IUPAC nomenklatura)

Cilj rada bio je razvoj tekućinske kromatografske metode (HPLC) istovremenog određivanja SB 35 i euromarkera SY 124 u uzorcima plavog dizela uz detekciju na UV/DAD detektoru koji ima mogućnost istovremenog praćenja kromatograma na više valnih duljina. Tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) odjeljuju se, identificiraju i kvantificiraju kemijski sastojci složenih smjesa na čvrstom nosaču (kromatografskoj koloni) uz pokretnu fazu kojom komponente putuju kroz kolonu do detektora. Nepokretna faza selektivno zadržava sastojke smjese te dolazi do njihovog razdvajanja.

2. Eksperimentalni dio

2.1 HPLC metoda

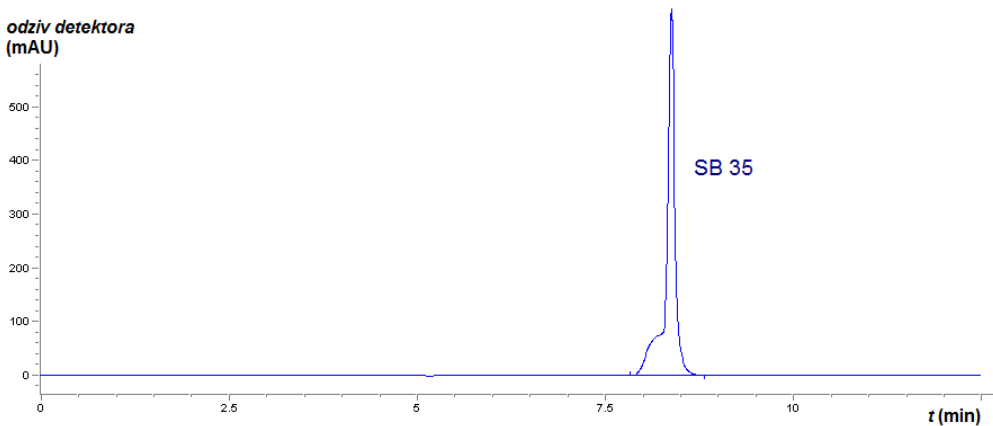
HPLC ispitivanja izvedena su na tekućinskom kromatografu tvrtke Agilent 1100, modularnom instrumentu koji se sastoji od visokotlačne pumpe, automatskog injektora, separacijske kolone punjene silika gelom (Lichrosorb SI 60, 5 μ m, 25x0,4 cm), UV/DAD detektora te računalne jedinice s programom za sakupljanje i obradu podataka. Kao pokretna faza korištena je smjesa toluen/etil acetat, 98:2 (% v/v) (proizvođač Claro Prom d.o.o.), kromatografske čistoće. Mjerna valna duljina određivanja bila je 650 nm, a određena je prema maksimumu apsorbancije ispitivanog sastojka. Mjerenja su izvođena i na 450 nm, valnoj duljini na kojoj se prati prisutnost SY 124. Radni uvjeti dani su u tablici 1.

Tablica 1: Radni uvjeti

Sastav pokretne faze	98 vol. % toluen 2 vol. % etil acetat
Brzina protoka	0,5 mL/min
Sastav nepokretne faze	silika gel
Vrijeme trajanja analize	20 min
Mjerna valna duljina	650 nm
Temperatura kolone	30 °C

2.2 Priprema uzorka

Uzorak plinskog ulja prije analize filtrira se kroz filtar veličine pora od 0,45 μm kako bi se uklonila moguća kruta onečišćenja. Uzorak se zatim injektira u kromatografsku kolonu te se simultano prati odziv na dvije valne duljine: 650 nm (SB 35) i 450 nm (SY 124). Nakon stabiliziranja instrumenta i postizanja radnih uvjeta snimljen je kromatogram SB 35 standarda kako bi se vidjelo koje je vrijeme zadržavanja SB 35 na kromatografskoj koloni. Nađeno je da je vrijeme zadržavanja SB 35 pri ovim kromatografskim uvjetima 8,4 minute (slika 2).



Slika 2: Kromatogram SB 35 standarda

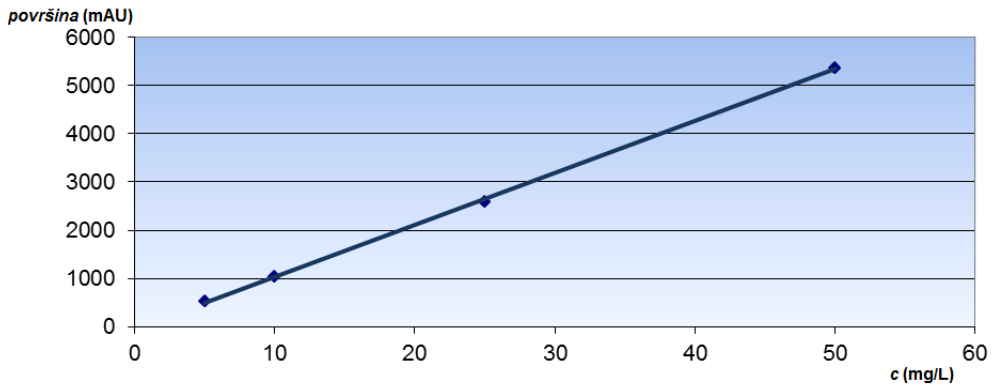
2.3 Umjeravanje

Umjeravanje je izvedeno metodom vanjskog standarda. Primarna standardna otopina (c (SB 35) = 50 mg/L) pripravljena je otapanjem standarda SB 35 (98 %) (Sigma-Aldrich) u ksilenu. Primarna standardna otopina razrijeđena je tako da su dobivene četiri kalibracijske otopine (tablica 2).

Tablica 2: Kalibracijske razine

Kalibracijska razina	c (SB 35) / mg/L
1	5
2	10
3	25
4	50

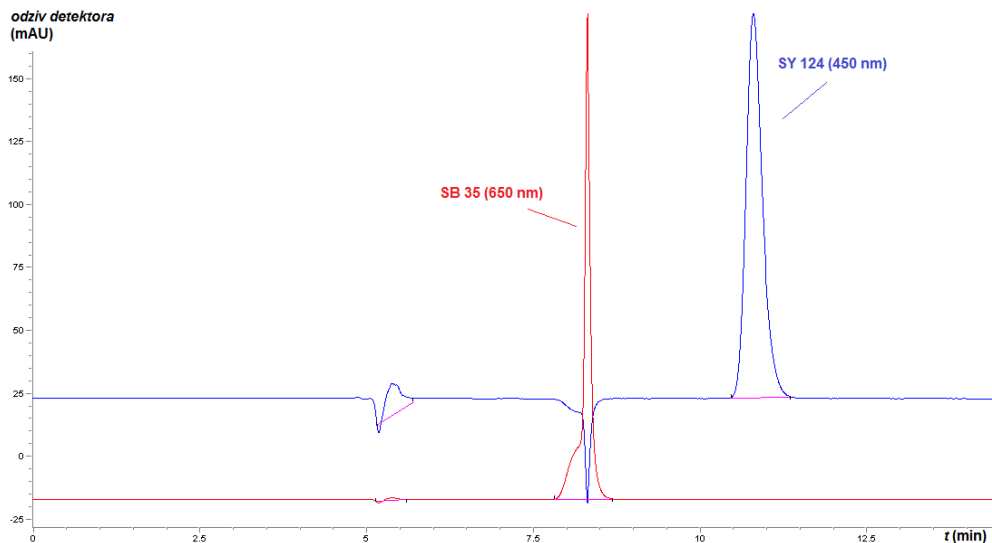
Široko područje koncentracija uzeto je zato jer je praćenjem europske legislative ustanovljeno da sadržaji boje ovisno o državi variraju od 5 mg/L pa sve do 25 mg/L. Određena je jednadžba umjernog pravca, $y = 107,85 x - 43,56$ uz koeficijent determinacije $r^2 = 0,9997$ (slika 3).



Slika 3: Kalibracijska krivulja

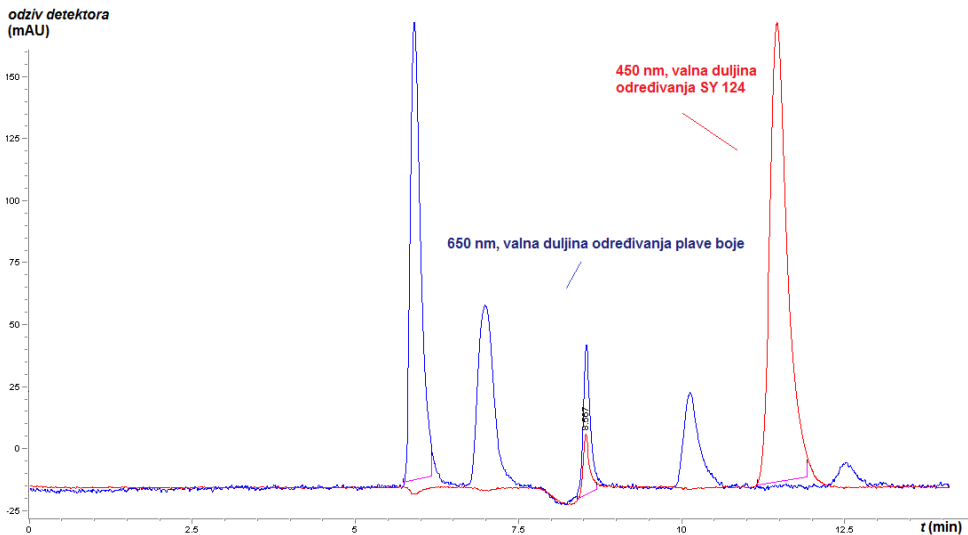
3. Rezultati i rasprava

Kako je cilj rada bio razviti kromatografsku metodu koja će omogućiti istovremeno određivanje euromarkera SY 124 i plave boje SB 35, snimljeni su kromatogrami pripremljene smjese standarda (slika 4). Plava boja ima maksimum apsorpcije na 650 nm, dok SY 124 ima maksimum na 450 nm. Usporedbom kromatograma sa slike 4 snimljenih na različitim valnim duljinama vidljivo je da je moguće istovremeno praćenje prisutnosti boje i euromarkera.

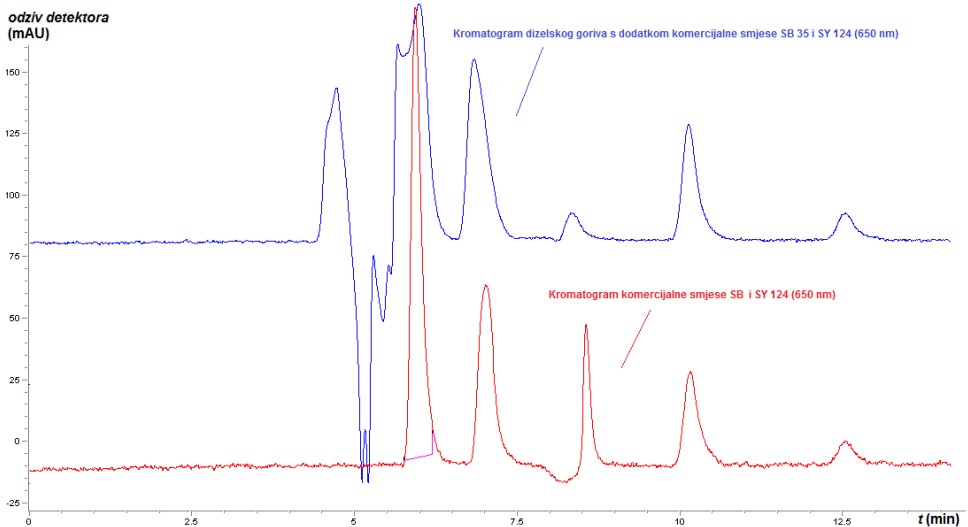


Slika 4: Kromatogram smjese standarda SB 35 i SY 124 na valnim duljinama apsorpcijskih maksimuma standarda.

Usporedbom kromatograma komercijalne smjese koja sadrži plavu boju SB 35 i SY 124 potvrđena je mogućnost simultanog određivanja zbog apsorpcijskih maksimuma na različitim valnim duljinama (slika 5).



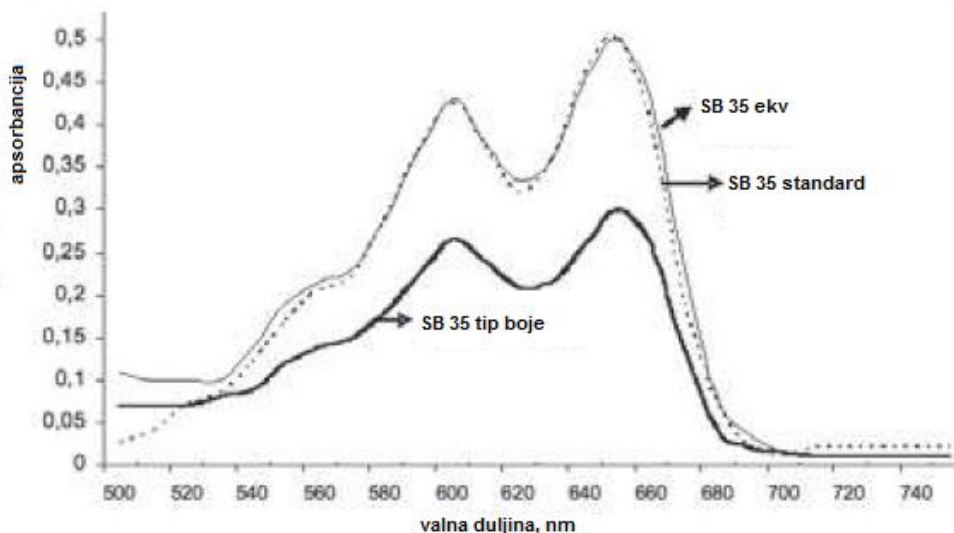
Slika 5: Usporedba kromatograma komercijalnog uzorka smjese SB 35 i SY 124 snimljenog na različitim valnim duljinama (650 nm za određivanje plave boje i 450 nm za određivanja SY 124)



Slika 6: Usporedba kromatograma dizelskog goriva s dodatkom komercijalne smjese SB 35 i SY 124 i kromatograma komercijalne smjese (650 nm)

Ispitana je mogućnost određivanja komercijalne smjese plave boje i euromarkera dodanih u dizelska goriva. Kromatogrami su praćeni na 650 nm (slika 6). Kromatogram goriva s dodatkom komercijalne smjese ima maksimume na jednakim vremenima zadržavanja kao i čista komercijalna smjesa uz razliku da su na kromatogramu dizela s dodatkom komercijalne smjese prisutni pikovi na početku kromatograma koji odgovaraju pikovima samog dizela.

Analizom kromatograma komercijalne smjese koja sadrži plavu boju SB 35 i SY 124 ustanovljeno je da se pri valnoj duljini detekcije plave boje (650 nm) pojavljuje više pikova indicirajući da se ne radi o jednoj komponenti već da je boja višekomponentna smjesa. Proizvođači takve boje nazivaju SB 35 tip boje, a one su često smjese nekoliko komponenata i koriste se kao zamjena za čistu boju. Spektralne karakteristike takvih zamjena gotovo su identične onima čiste SB 35 boje omogućavajući izbor jednakih apsorpcijskih maksimuma valnih duljina i kvalitativno određivanje boje u konačnom proizvodu u koji se boja umješava. Problem nastaje kada je potrebno odrediti točan sadržaj čiste SB 35 boje u uzorku goriva jer dolazi do mjerne pogreške i nepravilne interpretacije što se može reflektirati na problem određivanja pravilnog poreznog razreda proizvoda. Ovisno o tome koristi li se pri bojanju proizvoda čista SB 35 boja ili SB 35 tip boje rezultati određivanja sadržaja u proizvodu će odstupati. Na slici 7 prikazana je usporedba spektara SB 35 čiste komponente i SB 35 tipa boje te se vidi značajna razlika u apsorpciji ⁴.



Slika 7: Usporedba spektara SB 35 tipa plave boje, SB 35 ekvivalenta i SB 35 standarda

4. Zaključak

Iz navedenih ispitivanja može se zaključiti da je moguće u uzorcima plinskih ulja simultano ispitivanje plave boje SB 35 i euromarkera SY 124 tekućinskom kromatografijom uz detekciju na UV/DAD detektoru koji ima mogućnost istovremenog praćenja više valnih duljina s obzirom da komponente imaju različite maksimume valnih duljina. Problem leži u činjenici da kod komercijalno prisutnih SB 35 tipova boje i SY 124, boja nije čista komponenta već smjesa te zbog toga kvantitativno određivanje sadržaja boje SB 35 s dovoljnom točnošću nije moguće. Sve dok se na razini EU ne regulira upotreba SB 35 plave boje za označavanje goriva postojat će problem pri točnom određivanju sadržaja boje u gorivu HPLC tehnikom bez dodatne složene pripreme uzoraka.

Literatura

1. Harmonizirana referentna metoda Europske unije za dokazivanje Euromarkera (Solvent Yellow 124) u plinskom ulju
2. Zakon o trošarinama, NN 22/13
3. Pravilnik o primjeni zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojano plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu, ribogojstvu i akvakulturi, NN 156/13
4. Czarnocka J., Zborowska U., Kesik A., *Chemik*, **65**, 3, 200-203, 2011.

Autori

dr. sc. Tatjana Tomić, Nada Uzorinac Nasipak, ing.
INA Industrija nafte d.d., Centralni ispitni laboratorij, Lovinčićeva 4, Zagreb, Hrvatska
E-adresa: tatjana.tomic@ina.hr

Primljeno

2.12.2014.

Prihvaćeno

2.1.2015.