

Grzegorz BOCZKAJ^{1*}, Mariusz JASZCZOŁT, Marian KAMIŃSKI²

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny,

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,

ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com^{1*}, mknkj@chem.pg.gda.pl²

Nowe metodyki oznaczania dodatków do paliw z zastosowaniem rozdzielania wielowymiarowego

New procedures for fuel additives determination by multidimensional separation systems

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem metodyki oznaczania wybranych dodatków „myjących” w paliwie diesla. Porównano metodyki jednoetapowe z wykorzystaniem chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) lub spektrometrem mas (GC-MS) oraz wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem UV z matrycą fotodiodową (HPLC-UV-DAD), z metodykami dwuetapowymi, w których do wstępnej izolacji składników dodatku zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową w układzie faz normalnych (NP-HPLC). Frakcję dodatku zbierano z wykorzystaniem elucji normalnej, albo z zastosowaniem przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie (eluent back-flush, EBF). Oznaczeń końcowych dokonywano z zastosowaniem techniki GC-FID oraz GC-MS.

Badania wykazały, że nie ma możliwości oznaczania wybranych do badań typów dodatków z zastosowaniem metodyk jednoetapowych – tj. z zastosowaniem wyłącznie HPLC lub GC. Zastosowanie dwuetapowej procedury pozwala natomiast na uzyskiwanie powtarzalnych wyników oznaczeń, a wartości granicy oznaczalności (LOQ) wynoszą, w zależności od sposobu zbierania frakcji techniką HPLC, od 1,4 - 2,2 ppm (GC-MS w trybie SIM) oraz 9,6-24,0 ppm (GC-FID). W pracy porównano precyzję oraz dokładność, a także przedyskutowano możliwe błędy oznaczeń i niedoskonałości opracowanych metodyk.

Słowa kluczowe: chromatografia cieczowa HPLC, chromatografia gazowa GC, przepływ zwrotny EBF, analityka naftowa, kontrola jakości, dodatki do paliw

Abstract: The paper presents a results of the research in the form of developed procedures for determination of selected “cleaning” additives in diesel fuel. A comparison of one-step procedures, in which the gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) or mass spectrometry (GC-MS) or high performance liquid chromatography with UV diode array detector (HPLC-UV-DAD) is used, to two-step procedures, in which for preliminary isolation of the target compounds of the additives a normal phase high performance liquid chromatography (NP-HPLC) is used. The additive fraction separated by HPLC was collected during normal elution or with the use of eluent back-flush (EBF). A GC-FID or GC-MS technique was used for the quantitative analysis.

The research revealed, that quantitative determination of the additives is impossible with the use of one-step procedures i.e. HPLC or GC. The use of two-step procedures results in repeatable quantitative results. The limit of quantitation (LOQ) is, depending on the fraction collection method by HPLC, from 1,4 to 2,2 ppm (m/m) (GC-MS in SIM mode) and from 9,6 to 24,0 ppm (GC-FID).

A comparison of precision and accuracy, as well as the discussion of predictable errors of quantitative determination and imperfections of developed procedures are described in details.

Key words: *liquid chromatography HPLC, gas chromatography GC, eluent back-flush EBF, petroleum analytics, quality control, fuel additives*

1. Wstęp (Introduction)

Wśród dodatków uszlachetniających do paliw silnikowych ważną rolę odgrywają dodatki „myjące”, antykorozyjne, poprawiające właściwości w zakresie liczby oktanowej lub cetanowej [1], a także – w przypadku paliw do silników Diesla – poprawiających właściwości smarne oraz właściwości niskotemperaturowe. Stosowane są również tzw. depresatory, obniżające tzw. temperaturę zablokowania zimnego filtra. Do paliwa dodatki są wprowadzane jako roztwory w paliwie, albo w jednej z frakcji, lub składników paliwa. Najważniejsze komponenty dodawanego „koncentratu”, to - w zależności od zakresu zastosowania dodatku - aminy, estry kwasu azotowego i alkoholi alifatycznych, oleje specjalne, proste i rozgałęzione alkohole o długości łańcucha od C4 do C14, w tym, 1-heksanol, 2-etylo-1-heksanol lub izopropanol, a także specjalne polimery blokowe, czy związki metaloorganiczne, w tym ditio-alkilo-fosforany cynku [2-4]. Zawartość składników „czynnych” poszczególnych dodatków w paliwie jest niska i wynosi najczęściej od kilku do kilkuset ppm (m/m), co bardzo utrudnia analitykę.

W celu kontroli procesu blendingu, albo kontroli jakości gotowego produktu jest niekiedy potrzebne oznaczenie zawartości wybranych dodatków uszlachetniających w paliwie. Bardzo skomplikowana matryca analityczna, jaką jest benzyna, a zwłaszcza olej napędowy, złożona z wielu grup związków organicznych, stanowi duże utrudnienie dla oznaczania zawartości dodatku w paliwie.

Konieczne jest albo wydzielenie określonego składnika / określonych składników techniką adsorpcji, np. techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) lub ekstrakcji ciecz – ciecz (L/L-E), albo z wykorzystaniem adsorpcyjnej, korzystnie, wysokosprawnej chromatografii cieczowej w normalnych (NP-HPLC) lub odwróconych (RP-HPLC) układach faz, a następnie chromatografii gazowej (GC) lub cieczowej do wykonania oznaczenia końcowego analitu, albo grupy analitów.

W pracy porównano metodyki jedno- i dwuetapowe z zastosowaniem technik łączonych w celu oznaczenia zawartości grupy dodatków zawierających proste i rozgałęzione alkohole, stosowanych jako dodatki myjące do paliwa do silników Diesla.

2. Część ekperymentalna (*Experimental*)

2.1. Materiały (*Materials*)

Wykorzystane substancje wzorcowe (2-etyloheksanol, naftalen, piren; Merck, Niemcy) miały czystość powyżej 99% m/m, a handlowy dodatek myjący posiadał czystość techniczną. Zastosowane w badaniach eluenty – heksan, eter metyloowo-tertbutylowy (Merck, Niemcy) posiadały czystość do HPLC. Gazy stosowane w analizach GC (wodór, powietrze, hel; Linde Gas, Polska) posiadały czystość 5,0 N.

2.2. Aparatura (*Apparatus*)

- Gradientowy chromatograf cieczowy (Merck-Hitachi) wyposażony w czterokanałowy system elucji gradientowej z zaworami proporcjonującymi (tzw. gradient niskociśnieniowy), pompę L-6200, zawór dozujący Rheodyne Rh-7161 z pętlą dozującą 1 ml, termostat, detektor UV - DAD L-3000, detektor refraktometryczny 1037A, oprogramowanie HSM oraz, dodatkowo, w sześciodrogowy dwupołożeniowy zawór V 7226 (Knauer, Niemcy), do zmiany kierunku przepływu fazy ruchomej w kolumnie (back-flush);
- Kolumny HPLC: jedna kolumna 250 x 4 mm Purospher® STAR NH₂ (5 μm) (Merck, Niemcy); dwie kolumny Nucleosil 50-3, 250 x 4 mm (Macherey-Nagel, Niemcy).
- Chromatograf gazowy HP 5890 (Hewlett-Packard, USA) sprzężony ze spektrometrem mas (HP 5972A), z kolumną kapilarną do chromatografii gazowej 60,0 m x 0,25 mm x 0,25 μm DB5 ms (Agilent, USA);
- Chromatograf gazowy Perkin Elmer Autosystem z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), z kolumną kapilarną do chromatografii gazowej 60,0 m x 0,25 mm x 0,25 μm DB5 ms (Agilent, USA).

2.3. Metody postępowania (*Methods*)

2.3.1. Sporządzenie mieszanin wzorcowych (Preparation of standard solutions)

W celu określenia retencji wytypowanych składników dodatku, przygotowano mieszaniny wzorcowe 2-etyloheksanolu oraz naftalenu w heksanie (są to substancje powszechnie stosowane w dodatkach myjących do paliwa do silników Diesla) oraz oryginalnym oleju napędowym, w obu przypadkach stężenie wzorców wynosiło ok. 100 ppm (m/m). W ten sam sposób przygotowano także mieszaniny kalibracyjne do oznaczeń ilościowych w zakresie stężeń od 0,1 do 1500 ppm (m/m). Obliczenia stężeń dokonano na podstawie bezwzględnej wagi składników użytych do sporządzenia mieszanin.

2.3.2. Metodyka jednoetapowa – wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz normalnych

(One-stage method – normal phase high performance liquid chromatography)

W badaniach stosowano kolejno jedną, dwie lub trzy kolumny do HPLC połączone szeregowo.

Rozdzielanie prowadzono w warunkach elucji izokratycznej: heksan:MTBE (eter metyloowo tert-butyloowy), przy różnej zawartości MTBE od 0 do 30% v/v. W momencie całkowitej elucji piku wzorca stosowano przepływ zwrotny eluentu w kolumnie. Stosowano szeregowo połączony układ dwóch detektorów UV-DAD i RID. Warunki detekcji UV-DAD – zakres widma 220-600 nm, monitorowana długość fali UV (charakterystyczna dla naftalenu): 275 nm.

2.3.3. Metodyka jednoetapowa – kapilarna chromatografia gazowa z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) lub sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS)

(One-stage method – capillary gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) or coupled with mass spectrometry (GC-MS))

W obu przypadkach próbkę w objętości 1,0 µl dozowano przy użyciu mikro-strzykawki w trybie split 10:1. Rozdzielanie prowadzono w następujących warunkach:

- a) GC-FID: gaz nośny: hel, 1,1 ml/min, program temperatury 70°C (5 min) - narost 6°C/min - 185 (1 min) - narost 30°C - 330 (12 min), temperatura dozownika 350°C, warunki detekcji: temperatura detektora 300°C, przepływy – wodór 40 ml/min, powietrze 430 ml/min;
- b) GC-MS (tryb SCAN i SIM): gaz nośny: hel, 1,1 ml/min, program temperatury 80°C (3 min) - narost 10°C/min – 180 – narost 25°C – 300 (15 min), temperatura dozownika 350°C, warunki detekcji: temp. linii łączącej GC-MS 310°C, temperatura źródła jonów (EI, 70eV) 200°C, tryb SCAN do 300 m/z – wyznaczenie wartości czasu retencji i tryb SIM – 0-13 min 70, 83 m/z, 13-30 min 128 m/z – analizy właściwe.

2.3.4. Metodyka dwuetapowa – izolacja frakcji z zastosowaniem NP-HPLC, etap oznaczeń końcowych – GC-FID lub GC-MS

(Two-stage method – isolation of the fraction by NP-HPLC and determination stage by GC-FID or GC-MS)

- a) Etap wyizolowania frakcji dodatku z próbki oleju napędowego w przepływie zwrotnym – NP-HPLC-EBF/UV-VIS-DAD/RID. Zastosowano jedną kolumnę wym. 250 x 4 mm 5 µm, typu NH₂. Charakterystyczną frakcję oznaczanego dodatku eluowano w przepływie zwrotnym - ustalonym na podstawie wartości czasu retencji pirenu, zbierając frakcję w zakresie czasu wyznaczonego dla wzorcowej mieszaniny 2-etyloheksanolu. Zastosowano dwudetektorowy szeregowy układ detekcji – detektor UV-VIS z matrycą fotodiodową (DAD) oraz detektor refraktometryczny (RID). Elucja izokratyczna,

eluent dwuskładnikowy heksan:MTBE w stosunku objętościowym w zakresie od 20:1 do 4:1 v/v.

Warunki rozdzielania:

- eluent: j/w, przepływ eluentu 1,5 ml/min
- przepływ zwrotny eluentu – wyznaczony na podstawie wartości czasu retencji pirenu
- objętość dozowania 0,2 ml

b) Etap wyizolowania frakcji dodatku z próbki oleju napędowego – NP-HPLC/UV-VIS-DAD/RID

Charakterystyczną frakcję oznaczanego dodatku eluowano w zakresie czasu wyznaczonego dla wzorcowej mieszaniny 2-etyloheksanolu. Zastosowano elucję izokratyczną, eluent dwuskładnikowy heksan: MTBE. Badania wykonano dla różnych stosunków objętościowych, w których zawartość MTBE wynosiła powyżej 12,5%. Po całkowitej elucji zbieranej frakcji dodatku wykonywano przepływ zwrotny. Pozostałe warunki jak w punkcie 2.3.4a.

c) Etap oznaczeń końcowych

Zarówno analizy GC-FID jak również GC-MS były wykonywane w identycznych warunkach, jak opisano w pkt. 2.3.3.

2.3.5. Analiza ilościowa

(Quantitative analysis)

W każdym z przypadków oznaczenie zawartości frakcji dodatku w eluacie wykonano w oparciu o pięciopunktową krzywą kalibracyjną. Każdy z punktów kalibracyjnych wyznaczono jako wartość średnią z trzech analiz. Oznaczone stężenie dodatku w eluacie przeliczono na stężenie masowe dodatku w dozowanej próbce w oleju napędowym dla objętości dozowania 200 µl, z uwzględnieniem czasu zbierania frakcji oraz gęstości dodatku i analizowanej próbki oleju napędowego, zgodnie z poniższą zależnością:

$$C_{DODATKU} \left[\frac{mg}{kgON} \right] = 7,5 \cdot (T_2 - T_1) \cdot C_{GC-FID} \cdot \frac{\rho_{DODATKU}}{\rho_{ON}} \quad (1)$$

gdzie:

T_2, T_1 – wartości czasu w punkcie końcowym i początkowym zbierania frakcji na HPLC (min)

C_{GC-FID} – stężenie dodatku w eluacie wyrażone jako ppm_v;

$\rho_{DODATKU}, \rho_{ON}$ – gęstość dodatku i badanego oleju napędowego (kg/m³);

7,5 – współczynnik wynikający z bilansu masy dodatku dla układu HPLC, ogólnie (a/b), gdzie:

a – objętościowe natężenie przepływu fazy ruchomej (ml/min), w przykładzie 1,5 ml/min,

b – objętość dozowanej próbki (ml) - 0,2 ml.

2.3.6. Walidacja metody dwuetapowej (Validation of the two-stage method)

Przygotowano dwie wzorcowe mieszaniny oleju napędowego z dodatkiem o stężeniach ca 50 i 400 ppm (m/m). Dla każdej z mieszanin wykonano trzy oznaczenia zgodnie z metodą 2.3.4.a/b i c. Identyczne czynności wykonano także dla próby ślepej – oryginalnego oleju napędowego, w którym nie stosowano dodatku myjącego.

a) Precyzja

Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono współczynnik zmienności (CV).

b) Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ)

Określono jako stosunek sygnału (S) do poziomu szumów (N), dla granicy wykrywalności $S/N=3$, a granicy oznaczalności $S/N=6$.

c) Dokładność (poprawność)

Przyjęto jako błąd względny (określany także pojęciem odzysku) oznaczenia dla wartości oczekiwanej, określonej na podstawie masy oleju napędowego i dodatku w mieszaninie wzorcowej.

3. Wyniki i dyskusja (*Results and discussion*)

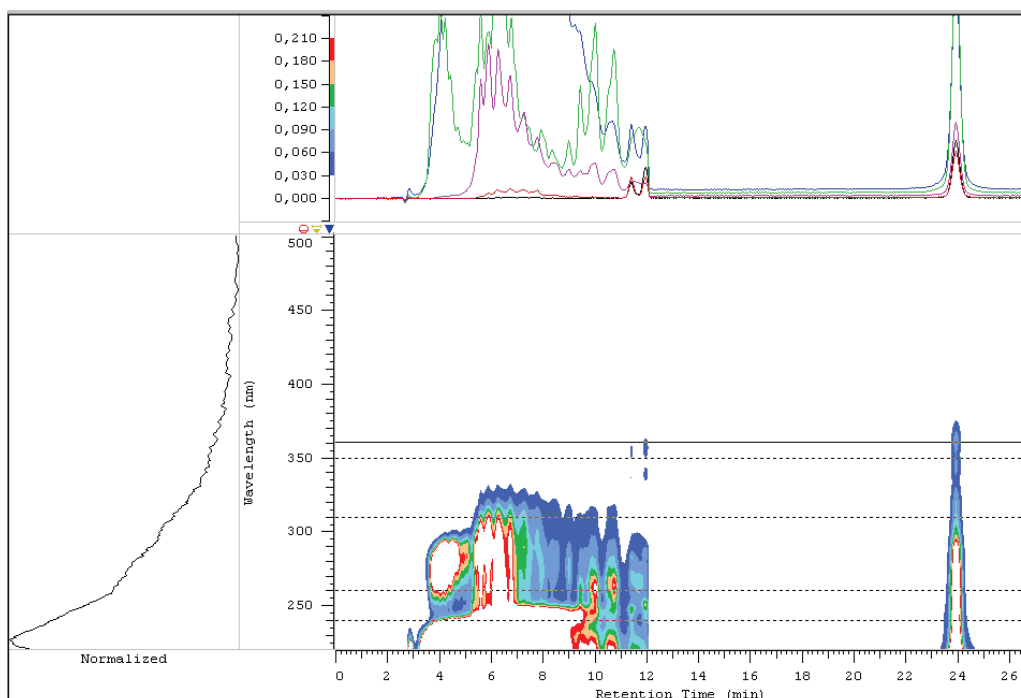
Opracowana w niniejszej pracy metodyka oznaczania dodatku myjącego w paliwie do silników diesla, opiera się na ilościowej izolacji z oleju napędowego charakterystycznej frakcji, zawierającej, w zależności od pochodzenia, alkohole alifatyczne o różnej długości łańcucha węglowego. W pracy posłużono się przykładem 2-etyloheksanolu. Jednocześnie jako składnik wielu tego typu dodatków do paliw wykorzystywany jest naftalen, który z reguły występuje w ilości do kilku procent. Również ten związek przyjęto jako potencjalny „marker” wykorzystywany do oznaczeń ilościowych, jak również identyfikacji paliwa.

Zbadane metodyki jednoetapowe opisane w pkt. 2.3.2 i 2.3.3 okazały się niewystarczająco selektywne, przez co nie było możliwości dokonania oznaczeń ilościowych na wytypowane związki. Zastosowanie jedynie wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych nie pozwoliło uzyskać zadowalającego rozdzielania naftalenu od innych składników występujących w oleju napędowym, nawet przy zastosowaniu trzech szeregowo połączonych kolumn o wysokiej sprawności. Charakterystyczne widmo absorpcji UV naftalenu, potencjalnie, w przypadku uzyskania rozdzielania, powinno pozwolić na dokonanie oznaczeń ilościowych z zastosowaniem detektora UV. Zastosowanie jedynie chromatografii gazowej, nie jest natomiast możliwe ze względu na zakres temperatur elucji głównych składników dodatku w zakresie temperatur elucji oleju napędowego. Rozdzielenie i oznaczenie charakterystycznych pików dodatku od składników ON nie jest możliwe nawet przy zastosowaniu sześćdziesięciu metrowych kolumn kapilarnych o wysokiej sprawności, zarówno z zastosowaniem detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), jak również przy zastosowaniu spektrometrii mas w trybie SIM.

Stąd za konieczne uznano wydzielenie charakterystycznej frakcji odpowiadającej składnikom dodatku z oleju napędowego z zastosowaniem adsorpcyjnej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych, a do oznaczeń ilościowych zastosowano chromatografię gazową z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) lub GC w sprzężeniu ze spektrometrią mas w trybie SIM.

Wykonanie badań wstępnych z zastosowaniem heksanu miało na celu zapewnienie zbliżonej, do rzeczywistej, matrycy próbki, co jest szczególnie istotne w przypadku adsorpcyjnej chromatografii cieczowej. Jednocześnie możliwe było dokładne określenie zakresu elucji wzorców. W przypadku warunków elucji wstecznej (EBF), silna adsorpcja żywic mogących występować w oleju napędowym, charakteryzujących się wysoką retencją w układach faz normalnych, powodowałoby nakładanie się ich sygnału z sygnałem pochodzącym od wzorców. Wyznaczone zakresy retencji wzorców dozowanych w heksanie, zostały następnie powtórzone z zastosowaniem oryginalnego oleju napędowego.

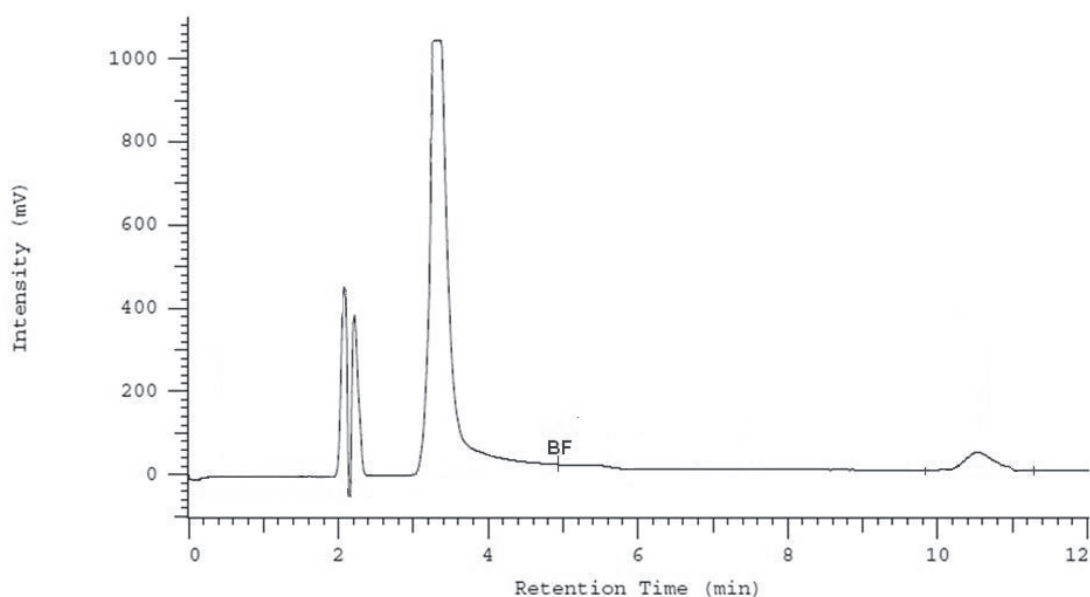
Zastosowana dwuetapowa procedura analityczna polegająca na izolacji charakterystycznej frakcji dodatku z zastosowaniem NP-HPLC pozwala na oddzielenie grupy parafin, cykloparafin, alkenów oraz mono-, di-, tri aromatów obecnych w próbce oleju napędowego (rys. 1 – przepływ zwrotny w 12 minucie, pik dodatku zbierany w przepływie zwrotnym) od polarnych głównych składników dodatków myjących tj. 2-etyloheksanolu, co znacznie ułatwia wykonanie oznaczeń ilościowych metodą gazowej chromatografii.



Rys. 1. Chromatogram NP-HPLC-UV/DAD próbki oleju napędowego z dodatkiem. Warunki jak w pkt. 2.3.4a metodyki – 5% zawartość MTBE w eluencie

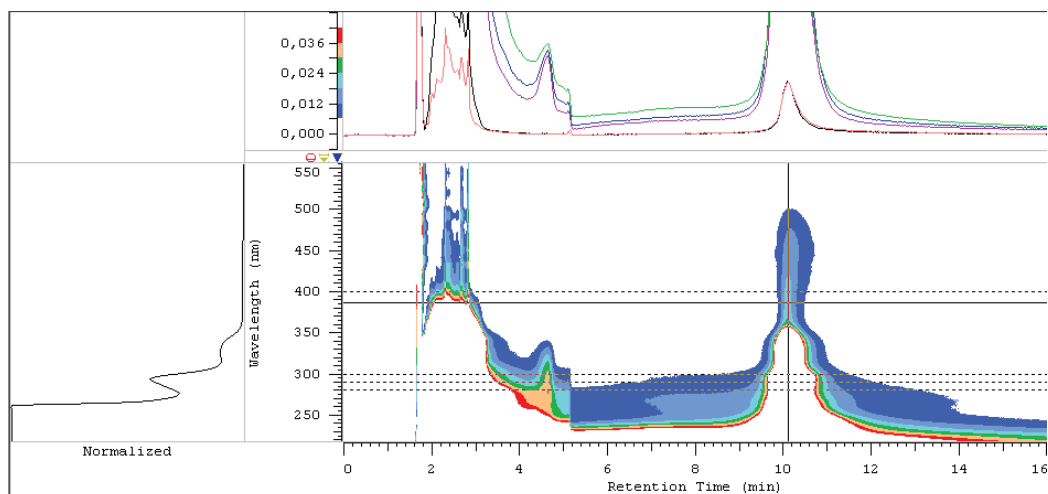
Fig. 1. A NP-HPLC-UV/DAD chromatogram of diesel oil with the cleaning additive. Separation conditions as described in 2.3.4a – 5% content of MTBE in the eluent

Zastosowanie pirenu jako markera określającego punkt czasu, w którym następuje zmiana kierunku przepływu eluentu w kolumnie (przepływ zwrotny eluentu, EBF) wynika z grupowego charakteru rozdzielania w normalnych układach faz, w których piren jest stosowany powszechnie jako wskaźnik końca elucji związków tri-aromatycznych [5-7]. Najkorzystniejszym eluentem zapewniającym zadowalające rozdzielanie poszczególnych grup składników w próbce okazała się mieszanina Heksan:MTBE 8:1 v/v. Chromatogram odpowiadający tym warunkom przedstawiono na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Chromatogram HPLC-RID próbki oleju napędowego z dodatkiem wykonany zgodnie z warunkami opisanymi w pkt. 2.3.4a metodyki – 12,5% zawartość MTBE w eluencie
 Fig. 2. A HPLC-RID chromatogram of diesel oil with the clearing additive. Separation conditions as described in 2.3.4a – 12,5% content of MTBE in the eluent

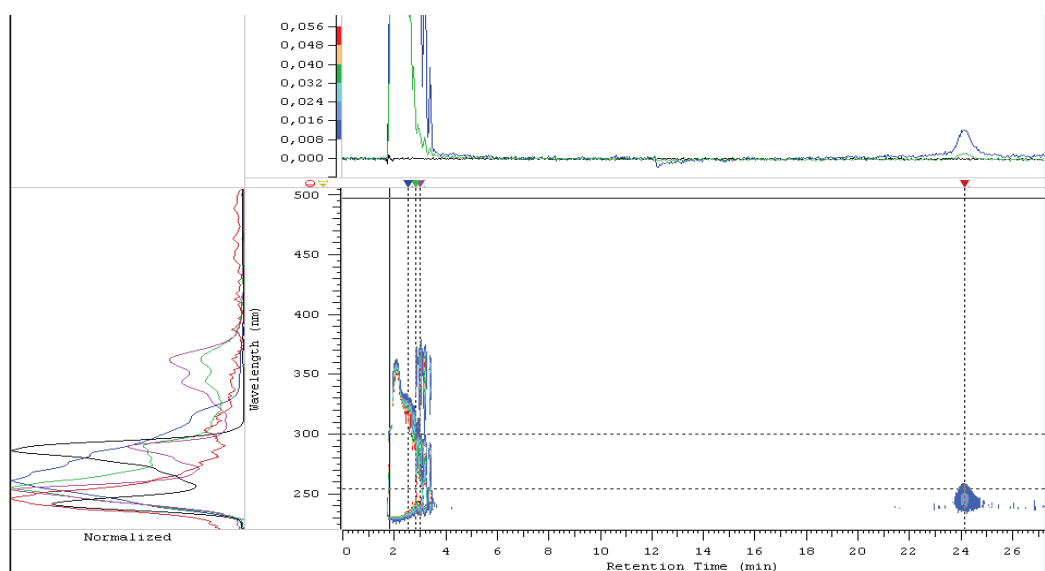
Przepływ zwrotny eluentu w kolumnie zapewnia kompletną elucję substancji wprowadzonych w próbce, w jednym pikie, którego początek elucji przypada na dwukrotność wartości czasu przełączenia zaworu EBF. W przypadku oleju napędowego, mogą występować pewne ilości związków o wysokiej polarności – żywic (widoczna silna absorpcja UV na rys. 3 w zakresie elucji pików w przepływie zwrotnym), które w przypadku niestosowania EBF, wymagałyby elucji skokowej z zastosowaniem eluentu o wysokiej sile elucyjnej w celu zapewnienia ich całkowitego usunięcia z kolumny. To oprócz czasu potrzebnego na ich wyeluowanie, powodowałoby także konieczność zrównoważenia układu chromatograficznego przy początkowym składzie eluentu przed kolejną analizą.



Rys. 3. Chromatogram HPLC-UV-VIS-DAD próbki oleju napędowego z dodatkiem, warunki jak dla rys. 2

Fig. 3. A HPLC-UV-VIS-DAD chromatogram of diesel oil with the cleaning additive, separation conditions as described for fig. 2

Zaletą elucji interesującej frakcji dodatku podczas pierwotnego kierunku przepływu eluentu jest jednak znacznie mniejsza szerokość piku, a zatem większe stężenie zbieranej frakcji, co pozwala na osiągnięcie wyższej czułości metody. Tym niemniej, w tym przypadku dla zapewnienia całkowitej elucji wprowadzonych związków, konieczne jest po elucji zbieranej frakcji zastosowanie przepływu zwrotnego lub elucji skokowej. Chromatogram zarejestrowany dla tych warunków przedstawiono na rys. 4.

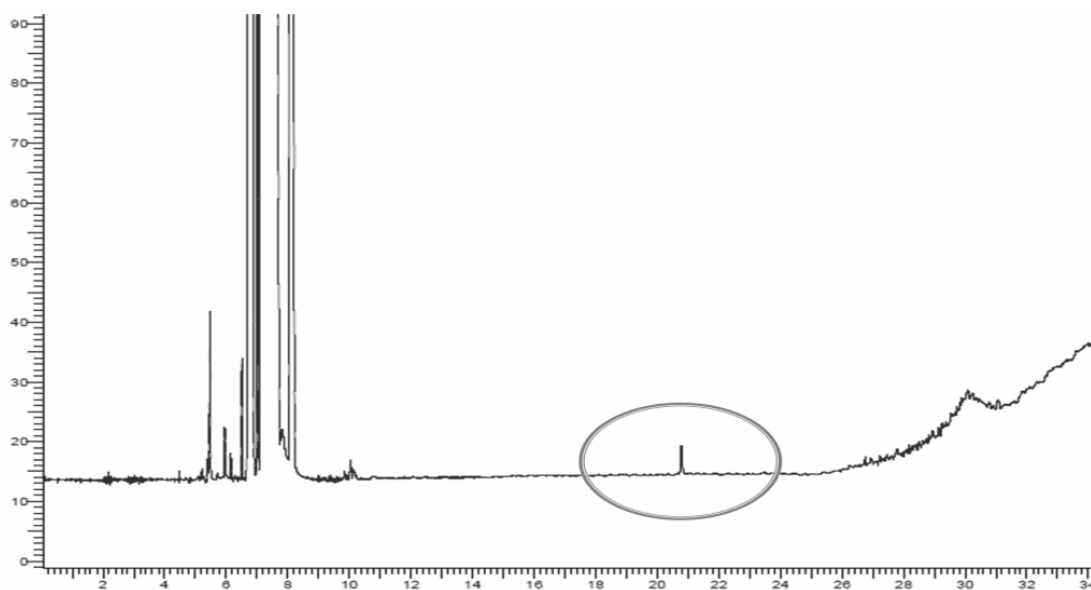


Rys. 4. Chromatogram HPLC-UV-VIS-DAD próbki oleju napędowego z dodatkiem wykonany zgodnie z warunkami opisanymi w pkt. 2.3.4b metodyki – 50% zawartość MTBE w eluencie. Zakres zbierania frakcji dodatku 10,5-11,5 min

Fig. 4. A HPLC-UV-VIS-DAD chromatogram of diesel oil with the cleaning additive. Separation conditions as described in 2.3.4b – 50% content of MTBE in the eluent. The cleaning additive fraction collection range – 10,5 – 11,5 min



Frację dodatku, na którą wykonywano oznaczenia ilościowe (niewidoczna na chromatogramie z powodu braku absorpcji UV przez 2-etyloheksanol) zbierano w czasie 10,5-11,5 min. W porównaniu z zakresem czasowym zbierania frakcji dla warunków przepływu zwrotnego (1,7 min), uzyskuje się frakcję o wyższym stężeniu oznaczanego składnika dodatku. Umożliwia to jednak nieznaczne zwiększenie czułości oznaczeń. Może to mieć istotne znaczenie, jedynie w przypadku oznaczeń śladowych zawartości dodatku, a przede wszystkim pozostałości/zanieczyszczeń jednego typu oleju napędowego, paliwem zawierającym któryś z dodatków składających się ze składników stanowiących przedmiot niniejszej pracy.



Rys. 5. Chromatogram GC-FID uzyskany zgodnie z dwuetapową metodyką NP-HPLC-EBF/GC-FID, w kółku zaznaczono pik pochodzący z frakcji dodatku na który wykonywano oznaczenia ilościowe

Fig. 5. A GC-FID chromatogram achieved for the two-step procedure NP-HPLC-EBF/GC-FID. The peak of 2-ethyl-hexanol from cleaning additive, for which the quantitative analysis was made, is marked with the circle

Na rys. 5 przedstawiono chromatogram GC-FID uzyskany zgodnie z dwuetapową metodyką NP-HPLC-EBF/GC-FID. Pomimo zbierania frakcji w przepływie zwrotnym, co obniża selektywność izolacji interesującej frakcji próbki, uzyskane rozdzielanie techniką kapilarnej chromatografii gazowej pozwala na dokonanie precyzyjnych i dokładnych oznaczeń ilościowych.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie charakterystyki oznaczeń ilościowych dla badanych w pracy jedno i dwuetapowych metodyk. Metodyki jednoetapowe okazały się nieskuteczne. Przy tak złożonej matrycy nawet przy wysoce selektywnych parametrach detekcji niemożliwe okazało się dokonanie oznaczeń ilościowych.

Tabela 1. Zestawienie charakterystyki opracowanych metodyk w aspekcie oznaczeń ilościowych**Table 1.** A comparison of quantitative parameters of the developed procedures

Metoda (Procedure)	LOD/LOQ [ppm _(m/m)]	Zakres liniowości (Linearity)	Powtarzalność (Reproducibility) współczynnik zmienności (CV) [%]	Dokładność (Accuracy) [%]
Jednoetapowa (one-step) GC-FID, GC-MS, NP-HPLC-UV-DAD/RID	Brak możliwości dokonania oznaczeń ilościowych			
Dwuetaapowa (two-step) NP-HPLC-EBF/ GC-FID	12 / 24	24 – 1400	1,8	99,1
Dwuetaapowa (two-step) NP-HPLC-EBF/ GC-MS (SIM)	1,1 / 2,2	2,2 – 970	4,3	98,7
Dwuetaapowa (two-step) NP-HPLC/GC-FID	4,8 / 9,6	9,6 - 1400	1,5	99,2
Dwuetaapowa (two-step) NP-HPLC/GC-MS (SIM)	0,7 / 1,4	1,4 - 970	4,0	98,9

Zastosowanie spektrometrii mas na etapie oznaczeń końcowych, pozwala do dodatkową kontrolę jakości wyników, poprzez pomiar stosunku intensywności jonów 70 i 83 m/z. Na tej podstawie możliwe jest określenie „czystości” piku, co w przypadku paliw o zróżnicowanej matrycy, stanowi dodatkową zaletę tej metodyki.

4. Podsumowanie

Opracowano metodykę oznaczania dodatków do paliw do silników Diesla. Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych w pierwszym etapie oraz chromatografii gazowej na etapie oznaczeń końcowych, pozwala na oznaczania dodatków zawierających w swoim składzie alkohole alifatyczne – powszechnie stosowane jako składnik dodatków myjących. W zależności od zastosowanych warunków rozdzielania w układzie faz normalnych charakterystyczna frakcja paliwa zawierającego tego typu dodatki jest zbierana podczas procesu rozdzielania lub w przepływie zwrotnym.

Uzyskane rezultaty wskazują na możliwość oznaczeń ilościowych zawartości dodatku w oleju napędowym z dużą dokładnością. Zakres liniowości pozwala na wykonywanie oznaczeń zawartości dodatku w celach kontroli procesu blendingu – na poziomie kilkuset ppm zawartości, a także oznaczeń na poziomie śladów. Najniższa wartość granicy detekcji (LOD) – 0,7 ppm (m/m) - jest uzyskiwana w przypadku zastosowania NP-HPLC w pierwszym etapie ze zbieraniem frakcji w przepływie normalnym oraz chromatografii

gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas w trybie SIM na etapie oznaczeń końcowych. Umożliwia to kontrolę jakości paliwa w przypadku ryzyka zanieczyszczenia szarzy paliw o innym przeznaczeniu, co może mieć miejsce w przypadku pozostałości oleju napędowego o innej specyfikacji w zbiorniku magazynowym.

Conclusions

The method for determination of diesel fuel additives is developed. The use of normal phase high performance liquid chromatography in the first stage and gas chromatography in the final determination stage allows to determine the additives which contain an aliphatic alcohols – widely used as a “cleaning” additives. Depending on the separation conditions in normal phase LC system, a specific fraction of the analyzed fuel which contain this type of additives is collected during the separation process or as a back-flush fraction. The results reveal a good accuracy of the determined content of the additive. A linear range allows to use this procedure for quality control of the blending process (a hundred ppm level) as well as for trace analysis. The lowest value of the limit of detection (LOD) – 0,7 ppm (m/m) – is achieved for NP-HPLC isolation of the fraction during separation process at the first stage of the procedure and GC-MS in SIM mode at the quantitative stage. It allows to control the quality of the fuel in the case of danger of pollution of the fuel by remaining residuum of other specified type of fuel in the storage tank.

5. Podziękowania (Acknowledgements)

Praca realizowana dzięki wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu promotorskiego Nr N N209 761740.

Praca współfinansowana przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego. Projekt systemowy Województwa Pomorskiego pn. „InnoDoktorant - stypendia dla doktorantów”, II edycja.

Literatura (Literature)

1. B.R. Cook, P.J. Berlowitz, R.J. Wittenbrink (1998), *Diesel additive for improving cetane, lubricity, and stability*, US Patent 5814109.
2. L. I-Ching Yeh, R.H. Schlosberg, R.C. Miller, J.R. Bateman, R.F. Caers (2002), *Diesel fuel composition*, US Patent 6447557 B1.
3. *Diesel catane booster, material safety data sheet*, Barryman Products Inc. 3800 E. Randol Mill Rd. Arlington, 2005.
4. N.M. Ribeiro et. al., *The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A Review*, Energy & Fuels, **21**(2007)2433.
5. Norma PN-EN 12916:2000, Przetwory naftowe - Oznaczanie grup węglowodorów aromatycznych w średnich destylatach - Metoda wysoko-

sprawnej chromatografii cieczowej z detektorem współczynnika załamania światła.

6. R. Kartanowicz, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Application of high-performance liquid chromatography with ultraviolet diode array detection and refractive index detection to the determination of class composition and the analysis of gasoline*, J. Chromatogr. A, **1029**(2004)77.
7. R. Kartanowicz, E. Gilgenast, M. Kamiński, *Group-type analysis of middle distillates by test method IP-391/EN-12916/ASTM D 6379 in terms of resolution and selectivity of chromatographic columns*, Chemia Analityczna, **52**(2007)265.