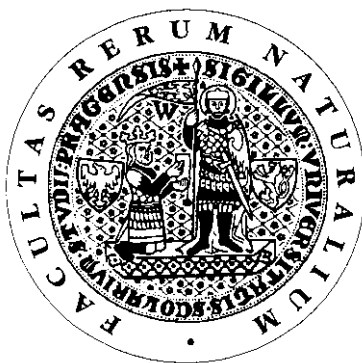


Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta

Klinická a toxikologická analýza



Tereza Kadlecová

*Stanovení ethanolu v automobilovém benzínu bezkontaktním
impedančním detektorem*

*Determination of ethanol in petrol using contactless impedance
detector*

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce/Školitel: Prof. RNDr. František Opekar, CSc.

Praha, 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 7. 6. 2011

Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za cenné rady, připomínky, metodické vedení práce a také trpělivost a ochotu. Děkuji též RNDr. Radomíru Čabalovi, Ph.D. za pomoc při chromatografických měření. Dále bych také chtěla poděkovat mojí rodině a příteli za velkou podporu.

Práce na tomto projektu byla finančně podporována Výzkumným záměrem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, projekt MSM0021620857.

Abstrakt

Tato práce se zabývá stanovením obsahu ethanolu v automobilovém benzínu bezkontaktním impedančním detektorem. Testují se zde planární a tubulární detekční cely o různých geometrických parametrech. Cely jsou zapojeny jako frekvenci určující kondenzátor v obvodu integrovaného multivibrátoru. Dielektrikem těchto kondenzátorů je analyzovaný benzín. Jeho permitivita je závislá na obsahu ethanolu, tj. pro různé obsahy ethanolu je kapacita detekčních cel různá a multivibrátor generuje různou frekvenci. Na základě kalibrace může být ze změřené frekvence obsah ethanolu stanoven. Získané výsledky jsou porovnány s výsledky získanými plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí.

Klíčová slova

Bezkontaktní impedanční detektor, bioethanol, automobilový benzín

Abstract

This work deals with the determination of ethanol in petrol using contactless impedance detector. Planar and tubular detection cells of various geometric parameters are tested. The cells are connected as a frequency determining capacitor in an integrated multivibrator circuit. Analyzed gasoline, whose dielectric constant depends on the ethanol content, forms the dielectric of the capacity cells. Therefore, for various contents of ethanol, the capacity of the detection cells varies and the multivibrator generates different frequency. Based on the calibration, the content of ethanol can be determined from the frequency measured. The results obtained are compared with those obtained by gas chromatography with mass spectrometric detection.

Keywords

Contactless impedance detector, bioethanol, petrol

Obsah

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Teoretický úvod..... | 9 |
| 1.1 | Ekologické a ekonomické důvody přidávání ethanolu do automobilového benzínu | 9 |
| 1.1.1 | Ekonomické důvody | 10 |
| 1.1.1.1 | Povinná příměs ethanolu v benzínových palivech | 10 |
| 1.1.1.2 | Palivo E85 | 10 |
| 1.1.2 | Ekologické důvody | 12 |
| 1.1.2.1 | Palivo E10 | 12 |
| 1.1.2.2 | Palivo E85 | 13 |
| 1.2 | Nevýhody příměsi ethanolu v automobilovém benzínu..... | 14 |
| 1.3 | Koncentrace přidávaného bioethanolu | 15 |
| 1.4 | Metody stanovení ethanolu v automobilovém benzínu..... | 16 |
| 1.4.1 | Metody stanovení ethanolu použité v této práci | 16 |
| 1.4.1.1 | Princip bezkontaktní impedanční detekce..... | 17 |
| 1.4.1.2 | Plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí | 18 |
| 1.5 | Cíl práce | 19 |
| 2 | Experimentální část | 20 |
| 2.1 | Měření bezkontaktním impedančním detektorem..... | 20 |
| 2.1.1 | Přístrojové vybavení – detekční cely | 20 |
| 2.1.2 | Použité chemikálie | 22 |
| 2.1.3 | Pracovní postup..... | 22 |
| 2.2 | Měření plynovou chromatografií s MS detekcí..... | 22 |
| 2.2.1 | Použité chemikálie | 22 |
| 2.2.2 | Přístrojové vybavení – plynový chromatograf..... | 23 |
| 2.2.3 | Pracovní postup..... | 23 |
| 3 | Výsledky a diskuze – impedanční bezkontaktní detektor | 24 |
| 3.1 | Ověření funkce detektoru | 24 |
| 3.2 | Stanovení ethanolu v benzínu | 25 |
| 3.2.1 | Předběžná měření..... | 25 |
| 3.2.2 | Optimalizované měření..... | 26 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.2.1 | Detektor s planárními elektrodami – kalibrace | 26 |
| 3.2.2.2 | Detektor s planárními elektrodami – měření vzorku benzínu Natural 95 | 29 |
| 3.2.2.3 | Detektor s tubulárními elektrodami – kalibrace..... | 30 |
| 3.2.2.4 | Detektor s tubulárními elektrodami – měření vzorku benzínu Natural 95..... | 32 |
| 3.2.2.5 | Obsah ethanolu ve vzorcích benzínu Natural 95 stanovený detektory s planárními i tubulárními celami | 33 |
| 4 | Výsledky a diskuze – plynová chromatografie s MS detekcí..... | 34 |
| 4.1 | Kalibrace metody roztoky ethanolu v xylenu | 34 |
| 4.2 | Kvantitativní analýza obsahu ethanolu ve vzorku..... | 36 |
| 5 | Závěr..... | 37 |
| 6 | Použité zdroje | 39 |

Použité zkratky

| | |
|-------|--|
| DPHE | Department of Public Health and Environment |
| EU | Evropská Unie |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| ETBE | ethyl-terc-butylether |
| FFV | Flexible Fuel Vehicle |
| GC-MS | plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí |
| RSD | relativní směrodatná odchylka |

Použité symboly

| | |
|-----------------|--|
| A_{st} | plocha píku standardní látky |
| A_i | plocha píku i -té složky ve vzorku |
| c_i | molární koncentrace i -té složky ve vzorku |
| c_{st} | molární koncentrace standardní látky |
| C | kapacita kondensátoru, jehož dielektrikem je analyzované prostředí |
| C^0 | kapacita kondensátoru, jehož dielektrikem je vakuum |
| ε_0 | permitivita vakua |
| ε_r | relativní permitivita |
| f | frekvence |
| j | komplexní číslo |
| l | vzdálenost mezi elektrodami |
| $L_{1,2}$ | interval spolehlivosti |
| R | rezistor |
| S | plocha elektrod |
| w | šířka elektrod |
| Z | impedance |

Seznam obrázků

Obr. 1 Schéma podílu daní na celkové ceně paliva

Obr. 2 Schéma používaných detekčních cel a způsob jejich zapojení k multivibrátoru

Obr. 3 Kalibrace detektoru kalibračními roztoky dioxanu ve vodě

Obr. 4 Kalibrační závislost mediánů diference frekvence pro detektory s planárními elektrodami na koncentraci ethanolu v benzínu

Obr. 5 Kalibrační závislost mediánů diference frekvence pro detektory s tubulárními elektrodami na koncentraci ethanolu v benzínu.

Obr. 6 Kalibrační závislost podílu ploch pík ethanol/chloroform na koncentraci roztoku ethanolu v xylenu pro plynovou chromatografii

1 Teoretický úvod

1.1 Ekologické a ekonomické důvody přidávání ethanolu do automobilového benzínu

Využití alternativních paliv a ethanolu jako příměsi automobilového benzínu je v posledních letech velmi diskutovaným tématem a to z důvodu mnoha ekonomických i ekologických výhod. Hlavním ekologickým argumentem pro jeho využití je stále se zvyšující znečištění ovzduší ve vyspělých zemích, ke kterému výrazně přispívají emise výfukových plynů. Používání těchto ethanolových směsí slibuje snížení emisí výfukových plynů. Bezesporu neméně důležitou roli hrají ekonomické přínosy, zde se jeví jako největší výhoda ethanolových směsí omezení spotřeby ropy a tedy závislosti na dovozu ropy.

Podstatné je, že alternativní paliva musí být vyrobená z obnovitelného zdroje energie a využitelná jako palivo přímo, aniž by bylo nutné měnit konstrukci motoru. Ethanol je vyráběn z biomasy, mluvíme tedy o bioethanolu - biopalivu a využití této biomasy jako alternativního zdroje fosilních paliv. Pro zážehové motory je z alkoholů nejvhodnější ethanol a to právě díky možnosti jeho výroby z obnovitelných zdrojů, jeho schopnosti redukovat emise CO a vysokému oktanovému číslu.

Přidávaný bioethanol je rozdělen na bioethanol I. generace a bioethanol II. generace a to podle druhu biomasy použité k jeho výrobě.

Bioethanol I. generace je vyráběn z biomasy, která je využitelná také pro potravinářský průmysl (obilniny, kukuřice, brambory, cukrová třtina, cukrová řepa). Postup výroby je založen na fermentaci biomasy obsahující sacharidy působením kvasinkových enzymů, obilniny obsahující škrob je nutné před fermentací hydrolyzovat pomocí enzymů na fermentovatelné sacharidy. Tento způsob výroby je nejběžněji využíván. V České republice převažuje produkce bioethanolu z obilovin.

Bioethanol II. generace je vyroben z biomasy, která nemá využití v potravinářském průmyslu (dřevo, dřevní a zemědělský odpad, rychle rostoucí energetické plodiny). Výhodou výroby ethanolu druhé generace je především zredukování potřeby půdy, dovozu surovin a ceny. Pro jeho výrobu se nejčastěji využívá dřevní odpad (lignocelulosa). Celuloza obsažená ve dřevě je rozložena hydrolytickými enzymy na fermentovatelné cukry a ty jsou následnou fermentací přeměněny na alkohol. Po uvedení této metody do běžného provozu by zemědělské odpady hrály velkou roli ve výrobě bioethanolu. Vývoj metody je na dobré cestě a v České republice se počítá se zavedením této produkce v roce 2013.

Po těchto výrobních postupech následuje destilace, dochází k oddělení ethanolu a destilačních zbytků. Destilací vyrobený 96 % ethanol je nutné odvodnit (molekulovými sítí), jelikož obsažená voda by poškodila spalovací motory. Odvodněný ethanol dosahuje koncentrace až 99,7 % [1-5].

1.1.1 Ekonomické důvody

1.1.1.1 Povinná příměs ethanolu v benzínových palivech

- Závislost EU na dovozu ropy

Velkým důvodem pro využití bioethanolu jako alternativního paliva nebo jeho příměsi je, že země Evropské unie jsou závislé z velké části na dovozu ropy ze zemí Středního Východu a také to, že cena ropy se stále zvyšuje [6].

- Ethanol a šetření fosilních paliv

Jelikož je ropa fosilním zdrojem paliva, její zásoby nejsou nevyčerpatelné, je tedy jednou z hlavních ekonomických výhod šetření ropy. Plánované postupné zvyšování procentuelního zastoupení ethanolu v benzínu tedy bude také postupně více šetřit ropné zásoby.

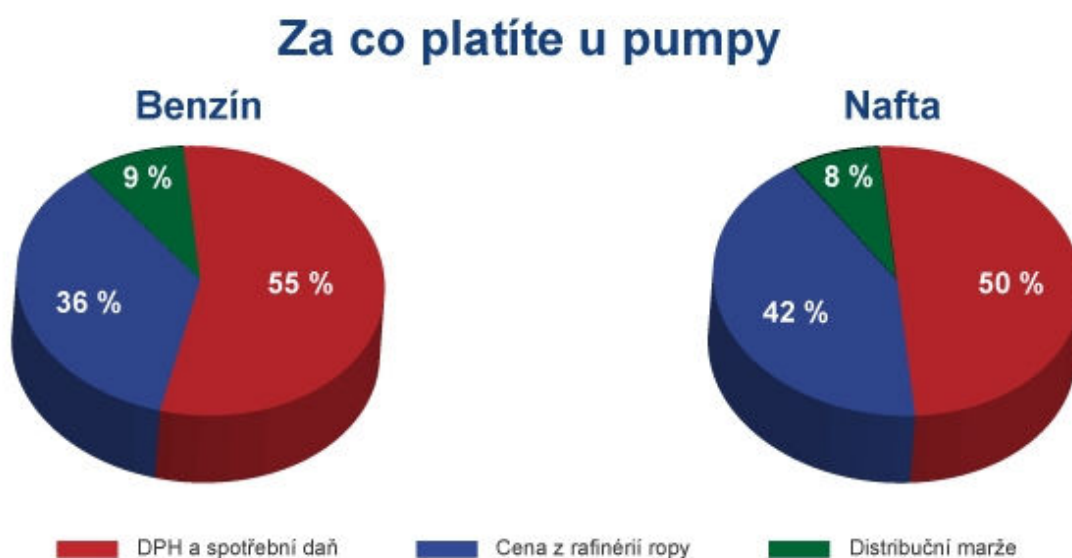
- Ethanol a pracovní místa

Ekonomickým pozitivem je bezesporu mnoho nových pracovních míst v zemědělském průmyslu, jejichž počet se bude zvyšovat s rostoucí spotřebou a zájmem o bioethanol [3].

1.1.1.2 Palivo E85

- Ethanol a daňové úlevy

Ekonomický přínos využívání alternativních paliv spočívá v rozdílném danění. Jeden litr paliva E85 stojí 24,90 Kč a litr paliva Natural 95 stojí 35,23 Kč (průměrné ceny aktuální k 5. 5. 2011). To je rozdíl přes 10 Kč na jeden litr.



Obrázek 1 Schéma podílu daní na celkové ceně paliva. Na ceně paliva se kromě ceny suroviny podílí daň z přidané hodnoty, spotřební daň a distribuční marže. Převzato z [7].

Pokud budeme uvažovat výše zmíněnou cenu 35,23 Kč s DPH za litr paliva Natural 95, tak cena litru bez DPH bude 29,36 Kč. Pokud budeme počítat s marží obchodníka 10 %, což je 2,94 Kč, cena benzínu bez marže bude tedy 26,42 Kč.

Dále od této ceny ještě odečteme spotřební daň, která činí 12,84 Kč na jeden litr paliva Natural 95 a konečná cena suroviny je tedy 13,58 Kč.

Pokud bychom podobný postup praktikovali u paliva E85, kde je v současné době biosložka paliva osvobozena od spotřební daně, výpočet by vypadal takto. Od 24,90 Kč odečteme 20 % DPH. Cena bez DPH bude 20,75 Kč. Budeme uvažovat stejnou marži obchodníka, tj. 10 %, tj. 2,08 Kč. Tím se dostaneme na cenu 18,67 Kč za jeden litr paliva E85. Z této ceny je třeba dále odečíst poměrnou složku (15 %) spotřební daně, které podléhá benzínová složka. To bude 15 % z 12,84 Kč a to je 1,93 Kč. Takže jeden litr paliva E85 bez daní a bez marží bude teoreticky stát 16,75 Kč.

A zde jsme došli k zajímavému závěru. Při stejné velikosti marže na obou palivech a po odečtení všech daní je litr paliva E85 dražší než litr paliva Natural 95. Nízká cena paliva E85 je tedy způsobena daňovými úlevami.

Tato ekonomická podpora by měla přispět k rozvoji a rozšíření používání alternativních paliv.

Tabulka 1 Výpočet podílu daní na ceně paliv Natural 95 a Ethanol 85.

| Druh paliva | Celková cena, Kč | Z toho DPH, Kč | Z toho marže obchodníka, Kč | Z toho spotřební daň, Kč | Cena suroviny, Kč |
|-------------|------------------|----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|
| Natural 95 | 35,23 | 5,87 | 2,94 | 12,84 | 13,58 |
| Ethanol 85 | 24,90 | 4,15 | 2,08 | 1,93 | 16,75 |

- Ethanol a osvobození od silniční daně

Palivo E85 je osvobozeno od silniční daně pro automobily využívané k podnikatelským účelům. Záleží na stáří vozidla a zdvihovém objemu motoru – z tohoto se daň odvíjí. Ovšem úprava motoru se musí provést v autorizovaném servisu s patřičným zápisem do technického průkazu automobilu – poté je možno neplatit silniční daň [7, 8].

1.1.2 Ekologické důvody

Jedním z hlavních ekologických důvodů pro toto využití bioethanolu je snížení výfukových zplodin a emisí skleníkových plynů, k němuž se zavázala EU v rámci Kjótského protokolu [6]. To mimo jiné vyplývá z pěstování biomasy určené pro výrobu bioethanolu, která pohlcuje fotosyntézou po dobu svého růstu stejné množství oxidu uhličitého, jaké vznikne spalováním bioethanolu, tak je tedy zajištěn koloběh emisí. Avšak tato rovnováha je narušena zemědělskými postupy a vloženou energií při pěstování biomasy a to jestli dojde ke snížení uhlíkových emisí nebo dokonce ke zvýšení, závisí zejména na použité surovině, zemědělských postupech, dopravě, způsobu výroby biopaliva atd. Některé studie zabývající se touto problematikou dokonce zpochybňují jakékoliv snížení emisí skleníkových plynů v souvislosti s použitím bioethanolu jako biopaliva. To by nemělo platit při použití pokrokových - ekologicky méně náročných zemědělských technologií (např. organické zemědělské postupy) a umělého hnojiva. Jistě největším ekologickým přínosem by bylo široké využití ethanolu II. generace, jehož výroba je ekologicky mnohem výhodnější než výroba ethanolu I. generace a dochází k výraznějšímu poklesu emisí skleníkových plynů. Jeho větší ekologické přínosy spočívají v jeho širším výnosu na hektar, k výrobě je využita celá plodina na rozdíl od výroby paliv I. generace, kde se například z obilí využívá pouze škrob ze zrna [2].

1.1.2.1 Palivo E10

- Ethanol a znečištění sazemi

Sazové částice neboli PM částice (pevné částice) způsobují mnoho zdravotních problémů: rakovinu plic, astma, srdeční infarkt, atp. Stále rostoucí číslo studií dokazuje, že příměs ethanolu snižuje obsah PM částic v ovzduší. Podle studie v Colorado Department of Public Health and Environment (DPHE) z roku 1999 snižuje E10 znečištění PM částicemi až o 36 % u novějších automobilů a více u starších typů automobilů, které produkují více emisí.

- Ethanol a uhlovodíkové emise

Mezi zdraví nebezpečné uhlovodíkové emise uvolňované do ovzduší spalováním benzínu patří zejména kancerogenní benzen. Škodlivé aromáty obsažené v benzínu jsou z části nahrazeny ethanollem, který má rovněž vysoké oktanové číslo jako aromáty, ale nepřispívá ke škodlivým emisím. Ethanol tedy snižuje obsah nebezpečných uhlovodíků ve vzduchu a to až o 16,5 % u paliva E10 podle DPHE.

- Ethanol a oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý je prekurzorem troposférického ozonu, který způsobuje astma a jiná respirační onemocnění a podílí se na tvorbě až 40 % ozonu. DPHE studie v Coloradu ukázala, že palivo E10 snižuje znečištění oxidem uhelnatým z osobních automobilů a tedy i nebezpečným troposférickým ozonem až o 11 %. Redukce emisí CO je způsobena

širokou hořlavostí ethanolu a jeho oxidační schopností. Hmotnostní zastoupení kyslíku v 1 kg bioethanolu je 34,7 %, zatímco v 1 kg benzínu je méně než 2,7 % kyslíku.

- Ethanol a NO_x

Oxidy dusíku jsou rovněž prekurzorem troposférického ozonu. Primárním argumentem odpůrců přidavku ethanolu je, že dochází ke zvýšení emisí NO_x. Výsledky studií U.S. Environmental Protection Agency (EPA) ukazují tendenci k růstu emisí NO_x se zvyšujícím se obsahem ethanolu, ale tento trend není shodný nebo statisticky významný v širokém rozsahu studií. Emise NO_x závisí spíše než na obsahu ethanolu na stavu motoru a typu automobilu.

- Ethanol a oxid uhličitý

Oxid uhličitý vznikající při spalování uhlikatých paliv je nejznámějším a nejběžnějším skleníkovým plynem. To jestli dojde ke snížení či zvýšení emisí CO₂ závisí na druhu výrobního postupu ethanolu, ethanol II.generace vyráběný z lignocelulosy přispívá k poklesu emisí CO₂ [1, 4, 9].

1.1.2.2 Palivo E85

Směsi s vyšším obsahem ethanolu přispívají ke snížení škodlivých emisí skleníkových plynů výrazněji než nízkoprocentní směsi.

Vyhodnocení testu provedeném na Katedře vozidel a pozemní dopravy Technické fakulty České zemědělské univerzity v Praze. Test byl proveden virtuální simulací evropského jízdního cyklu ve spalovacím motoru s upravenou řídicí jednotkou pro palivo E85. Byly srovnávány emise a spotřeba pro paliva E85 a Natural 95 [10], viz. tabulky 2 a 3.

Tabulka 2 Srovnání produkce emisí a spotřeby paliva E85 a Natural 95 při kombinovaném provozu na jeden ujetý kilometr. Převzato z [10].

| Palivo | Spotřeba, g km ⁻¹ | Emise, g km ⁻¹ | | | |
|------------|---------------------------------|---------------------------|------|---------|-----------------|
| | | CO ₂ | CO | HC | NO _x |
| E85 | 67,20 | 158,05 | 0,26 | 0,00189 | 0,01736 |
| Natural 95 | 45,90 | 163,06 | 0,37 | 0,00235 | 0,02507 |

Tabulka 3 Procentuelní pokles jednotlivých složek emisí a spotřeby při použití paliva E85 ve srovnání s palivem Natural 95

| Pokles emisí a spotřeby při použití paliva E85 na 1 km | % |
|--|---------|
| CO | 29,73 |
| CO ₂ | 3,07 |
| HC | 19,57 |
| NO _x | 30,75 |
| spotřeba | - 46,41 |

1.2 Nevýhody příměsi ethanolu v automobilovém benzínu

- Mezi nevýhody tohoto využití bioethanolu patří cena, která je vyšší než cena fosilních paliv a vychází z použité suroviny, z nákladů na pěstování, převoz a skladování biomasy pro jeho výrobu. Z tohoto důvodu může být zajímavým zdrojem pro výrobu bioethanolu dřevní odpad neboli lignocelulosa, ekonomicky nejméně náročná [6].
- Pro toto palivo nejsou spalovací motory dokonale přizpůsobeny, může tedy docházet k poškození motoru, zejména jeho pryžových a kovových dílů. Používání benzínu s vyšším obsahem ethanolu (E10) již vyžaduje konstrukční úpravy vozidel [11-12].
- Ethanol má nižší výhřevnost a nižší energetický obsah než benzín, jeho spotřeba je tedy vyšší (viz. tabulka 2) a klesá výkon motoru [11].
- Při nízkých zimních teplotách může nastat problém se startovatelností motoru a to kvůli vysokému výparnému teplu ethanolu a nízkému cetanovému číslu [12-13].
- Ethanol je mísitelný s vodou v jakémkoliv poměru, zatímco benzín je s vodou nemísitelný. Objeví-li se ve směsi ethanol-benzín i jen malé množství vody, ethanol přechází do fáze vodné, která je oddělená od fáze benzínové. Výsledkem je horší kvalita paliva [6].
- Likvidací původních porostů pro uvolnění půdy vhodné k pěstování biomasy dochází k uvolňování velkého množství CO₂ a klimatickým změnám (které je absorbováno nově vysazenou biomasou až za několik stovek let) [2].
- Podle některých studií naopak zvyšuje přídavek bioethanolu emise NO_x, aldehydů a podílí se také na zvýšené tvorbě ozonu [12].
- V chudších zemích vytlačuje výroba biopaliv z energetických plodin potravinářskou výrobu [3].

1.3 Koncentrace přidávaného bioethanolu

Tabulka 4 Používané směsi ethanolu s benzínem ve spalovacích motorech. Obj. % znázorňuje kolik procent ethanolu obsahuje palivo. Převzato z [1].

| Značení | Obsah ethanolu, obj. % |
|---------|------------------------|
| E5 | 0–5 |
| E10 | 10 |
| E22 | 20–24 |
| E85 | 70–85 |
| E100 | 100 |

Alkoholy byly používány jako paliva již v 19. století a to i v čisté podobě. V současné době je ethanol používán pro spalovací motory ve směsích s benzínem v nízkých koncentracích. Je možné používat i vysoké koncentrace ethanolu například palivo E85 nebo dokonce čistý ethanol, ale v tomto případě je nezbytná úprava spalovacích motorů, zejména nahrazení korodujících kovových součástí a také pryžových částí motoru. Podle výrobců automobilů je možné používat maximálně 10% koncentrace ethanolu (palivo E10) bez jakýchkoliv konstrukčních úprav [4, 13].

Pro záležitost využití biopaliv jako pohonných hmot přijaly Evropský parlament a Evropská rada směrnici 2003/30/EC o podpoře využívání biopaliv v dopravě, směrnici 2003/96/EC o zdanění energetických produktů a tzv. Akční plán. Podle směrnice 2003/30/EC byl referenční cíl přídatku biopaliva v roce 2005 2 % energetického obsahu benzínu pro státy Evropské unie (tento požadavek nebyl splněn) a v roce 2010 5,75 %, směrnice také povoluje import biopaliv ke splnění plánu. Cílem Akčního plánu je v roce 2020 dosáhnout náhrady až 10 % klasických paliv palivy alternativními, aby bylo tohoto cíle dosaženo je jasné, že je třeba nahradit nízkoprocentní směsi těmi vysokoprocentními (palivo E85) [6, 14].

Směsi ethanolu s benzínem E10, E22, E85 a E100 jsou běžně používány v Brazílii, Argentíně a USA. V současné době se jejich využití rozšiřuje i v zemích Evropské unie, kde se obsah ethanolu pohybuje kolem 5 obj. %. Švédsko jako první stát v Evropě začalo vyrábět automobily FFV (Flexible Fuel Vehicle) se speciálně upraveným motorem pro palivo E85 a snaží se být prvním státem EU nezávislým na ropě. Některé země (Slovensko, Francie, Španělsko, Polsko) používají jako příměs benzínu namísto bioethanolu jeho derivát ethyl-terc-butylether (ETBE) až v 15% koncentraci, který je vyráběn reakcí isobutenu s ethanolem.

V České republice respektive Československu se ethanol používal jako palivo již ve třicátých letech 20. století. Poté se ethanol v České republice již dále nevyužíval, což bylo změněno usnesením vlády ze dne 6. 8. 2003 č. 833, kterým byl schválen program na podporu výroby bioethanolu na jeho přimíchávání do automobilových benzínů. Ministr

zemědělství tak měl zabezpečit od 1. 1. 2007 uskutečnění zmíněného programu a zajistit podmínky pro výrobu požadovaného množství bioethanolu. Ve Vrdech a Dobrovicích byla započata stavba lihovaru. Podle směrnice 2003/30/EC bylo cílem EU dosáhnout energetického obsahu ethanolu 2 % v roce 2005, tento plán nebyl pro Českou republiku splněn ani přibližně. V současné době se objemový podíl bioethanolu v benzínu v ČR pohybuje kolem 5-6 obj. %. Většímu využití ethanolu zabraňuje v ČR jeho vysoká výrobní cena, ethanol by mohl konkurovat běžnému ropnému palivu pouze s dotacemi a nebo pokud dojde k razantnímu růstu cen ropy. Česká republika nemá žádnou daňovou podporu (až na palivo E85 pro které je však nutné konstrukčních úprav motoru) na využívání ethanolových směsí na rozdíl od ostatních zemí EU [1].

1.4 Metody stanovení ethanolu v automobilovém benzínu

Pro stanovení ethanolu a ostatních kyslíkatých látek v benzínu je standardní metodou řízenou evropskou normou ISO 22854 vícerozměrná plynová chromatografie. V poslední době bylo však nahlášeno mnoho dalších analytických metod, např. Ramanova spektroskopie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, blízká infračervená spektroskopie a nukleární magnetická rezonanční spektroskopie metody založené na destilační křivce a vícerozměrné analýze, bez-membránová difúze plynů a UV/VIS spektrometrie s detekcí diodovým polem. Také byly publikovány enzymatické bio-systémy v kombinaci s průtokovou injekční nebo sekvenční injekční analýzou. Základní analytické charakteristiky chromatografických a spektroskopických metod používaných pro benzínové komponenty, včetně kyslíkatých látek byly srovnávány a hodnoceny v referátu. Většina těchto metod je složitá, vyžadují nákladné přístroje a úpravu vzorku před analýzou. V literatuře se objevilo jen několik poměrně jednoduchých metod, např. metoda založená na měření hustoty, metoda využívající enzymem modifikovaných elektrod a amperometrie s měděnou mikroelektrodou [15-27]. Převzato z [28].

1.4.1 Metody stanovení ethanolu použité v této práci

V této práci je popsán jednoduchý bezkontaktní impedanční detektor pro stanovení ethanolu v benzínu. Využívá se zde velkého rozdílu relativních permitivit benzínu a ethanolu. Takto získané výsledky byly porovnány s výsledky získanými plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí.

1.4.1.1 Princip bezkontaktní impedanční detekce

Měření impedance lze uskutečnit dvěma analytickými elektrometrickými metodami, jednou je dielektrimetrie a druhou konduktometrie. Tyto metody jsou založeny na měření elektrické vlastnosti analyzovaného roztoku na níž se podílejí všechny látky v tomto roztoku. Impedance detekční cely je definována vztahem:

$$Z = R + \frac{j}{2\pi f C} \quad (1)$$

kde R je rezistance, f frekvence, C představuje kapacitu detekční cely a symbol j označuje komplexní číslo.

Danou elektrickou vlastností měřenou konduktometrickou metodou je elektrická vodivost, tj. odporová komponenta impedance, a permitivita určující kapacitní komponentu impedance je měřena v dielektrimetrii. Pro stanovení ethanolu v benzínu bylo využito dielektrimetrické metody s bezkontaktní detekcí.

Permitivita roztoku (dielektrická konstanta) charakterizuje schopnost molekul tvořit elektrické dipóly či schopnost orientace vytvořených dipólu v elektrickém poli.

Relativní permitivita je podíl kapacity kondenzátoru C , dielektrikem tohoto kondenzátoru je analyzovaný roztok a kapacity stejného kondenzátoru C^0 jehož dielektrikem je vakuum či vzduch. Permitivita vzduchu se liší od permitivity vakua jen nepatrně.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C^0} \quad (2)$$

Dielektrimetrické přístroje měří kapacitu kondenzátoru, jež závisí na permitivitě roztoku, měří tedy kapacitní složku impedance. Pro kapacitu planární detekční cely C [F] platí vztah:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{l} \quad (3)$$

kde ε_0 je permitivita vakua o hodnotě $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, ε_r je relativní permitivita, S [m²] představuje plochu elektrod a l [m] vzdálenost mezi elektrodami. Pro tubulární detektor nelze využít tento vztah s dostatečnou přesností pro výpočet kapacity cely. Výpočet neumožňuje geometrie tubulárních detekčních cel.

Frekvence f [Hz] použitého multivibrátoru je definována vztahem:

$$f = \frac{1}{4,4RC} \quad (4)$$

kde R je rezistor o hodnotě $43 \text{ k}\Omega$, C je kapacita detekční cely.

Detekční cely tvořená dvěma elektrodami je zapojena v oscilačním obvodu vysokofrekvenčního oscilátoru místo kondenzátoru. Analyzovaný roztok je dielektrikem tohoto kondenzátoru. Změna permitivity způsobená různou koncentrací analyzované látky

způsobí změnu kapacity kondenzátoru. Na kapacitě kondenzátoru závisí frekvence oscilátoru, jež je v této metodě analytickým signálem a je měřena. Pokud jsou geometrické parametry detekční cely (vzdálenost mezi elektrodami, plocha elektrod) zachovány, je kapacita této cely a tedy i frekvence oscilátoru závislá výhradně na permitivitě analyzovaného roztoku v nádobce. Látka je stanovena na základě kalibrace detektoru roztoky analytu o různých koncentracích.

Díky využití vysokofrekvenčního signálu, jež prochází stěnou nádoby či izolantem, je možné měření bezkontaktní detekcí. Elektrody nejsou v přímém kontaktu s měřeným roztokem, jsou odizolovány. Nedochozí tedy k změně vlastností elektrod interakcí s roztokem [29-30].

1.4.1.2 Plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí

Plynová chromatografie patří mezi separační chromatografické metody využívané zejména pro analýzu těkavých látek, které je možno převést do plynného skupenství. Stává se ze dvou základních kroků, a to kroku separačního a detekčního následujícího po separaci látek ve vzorku. Separace je založena na distribuci látek mezi dvěma nemísitelnými fázemi, mobilní a stacionární fází. Mobilní fáze, tedy pohybující se fáze unášející vzorek v separační koloně, je pro plynovou chromatografii plyn. Vzorek pohybující se separační kolonou opakovaně interaguje se stacionární fází, která je fází nepohyblivou a tvoří náplň kolony. Pohyb jednotlivých složek vzorku je proto různě brzděn těmito interakcemi, přičemž míra zpomalení je přímo úměrná vazebné síle interakcí.

Pro detekci byl v této práci využit spektrometrický hmotnostní detektor, jenž poskytuje odpovídající hmotnostní spektra díky nimž je možné určit strukturu separované látky a tedy umožňuje kvalitativní analýzu na základě srovnání zjištěných hmotnostních spekter s tabelovanými hodnotami. Pro zjištění obsahu analyzované látky je využito odezvy detektoru (plocha píku).

Výsledkem analýzy je chromatogram, což je závislost odezvy detektoru na čase. Díky tomu že odezva detektoru je úměrná koncentraci separované látky mohou být zóny analyzovaných látek, které prošly detektorem zaznamenány jako chromatografické píky, což jsou koncentrační profily látek s maximem.

Pro zjištění obsahu ethanolu ve vzorku benzínu bylo využito vnitřního standardu, to je látka o známé molární koncentraci a objemu přidávaná ke každému vzorku i standardu o známých objemech. Tento vnitřní standard je látka, která není přítomna v analyzovaném vzorku, nereaguje se vzorkem a eluuje blízko píku analyzované látky.

Molární koncentraci analyzované látky lze zjistit z následujícího vztahu kdy podíl ploch píků je roven podílu koncentrací analytu a standardu:

$$\frac{A_i}{A_{st}} = \frac{c_i}{c_{st}} \quad (5)$$

c_i je molární koncentrace i -té složky ve vzorku, A_i plocha píku této analyzované složky, A_{st} je plocha píku standardní látky, c_s je molární koncentrace standardu [31-33].

1.5 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce bylo stanovení obsahu ethanolu ve dvou vzorcích kupovaného automobilového benzínu Natural 95 bezkontaktním impedančním detektorem s kapacitní detekční celou, která měla čtyři odlišná konstrukční uspořádání. Bylo měřeno dvěma různými celami tubulárními a dvěma odlišnými celami planárními. Vzorek byl také měřen plynovou chromatografií s hmotnostně spektrometrickou detekcí.

2 Experimentální část

2.1 Měření bezkontaktním impedančním detektorem

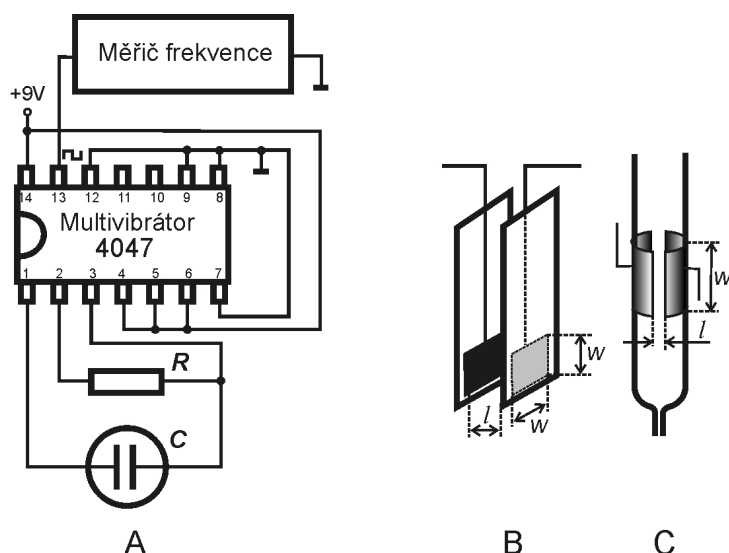
2.1.1 Přístrojové vybavení – detekční cely

Byly používány dva typy detekčních cel, každý typ o dvou různých geometrických uspořádáních. Cely s planárními elektrodami a cely s elektrodami tubulárními.

Cely s planárními čtvercovými elektrodami umístěnými proti sobě o rozměrech 8 x 8 mm. Elektrody jsou vyrobeny z materiálu obvykle používaného pro výrobu desek plošných spojů odleptáním nadbytečné měděné fólie. Elektrody jsou odizolovány od měřeného roztoku tenkou skleněnou destičkou, jinak také používanou jako krycí sklíčko v mikroskopii. Tato skleněná destička je přilepena k povrchu elektrod epoxidovým lepidlem. Vzdálenost elektrod (1 mm a 2 mm) byla nastavena pomocí šroubů s distanční podložkou. Geometrické parametry detekčních cel jsou v tabulce 5.

Tubulární cely s elektrodami tubulárními byla připravena ze skleněné trubice o vnitřním průměru 5 mm a vnějším průměru 7 mm. Elektrody jsou vyrobeny ze dvou kusů hliníkové fólie (o rozměrech 10 x 25 mm a 10 x 10 mm), které jsou zafixovány na vnější straně skleněné trubice pomocí teplem smrštitelné bužírky a jsou umístěny na skleněné trubici proti sobě. Schéma detekčních cel je na obrázku 2 B, C.

Multivibrátor znázorněný na obrázku 2 A byl napájen z devítivoltové baterie. Použitá instrumentace je obdobná instrumentaci, použité v pracích [30, 34], jedná se o astabilní integrovaný multivibrátor 4047 jehož frekvenci určuje detekční cely, která byla zapojena jako kondenzátor. Rezistor byl pro všechna měření 43 k Ω . Frekvence byla měřena digitálním přístrojem FC 7015U (LG, Korea).



Obrázek 2 Schéma používaných detekčních cel a způsob jejich zapojení k multivibrátoru. **A** - blokové schéma měřicího přípravku, **B** - planární detekční cela sestavená ze dvou planárních elektrod, l představuje vzdálenost mezi elektrodami a w šířku elektrod, **C** - tubulární detekční cela tvořena dvěma tubulárními elektrodami, l je vzdálenost mezi elektrodami a w šířka elektrody [30, 34].

Tabulka 5 Geometrické parametry detekčních cel s planárními a tubulárními elektrodami.

| Detekční cela | Šířka elektrod (w), mm | Plocha elektrod (S), mm | Vzdálenost elektrod (l), mm | Tloušťka izolace, mm |
|---------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|----------------------|
| Planární elektrody | | | | |
| P1 | čtverec 8 x 8 | 64 | 1 | 0,24 ^a |
| P2 | čtverec 8 x 8 | 64 | 2 | 0,24 ^a |
| Tubulární elektrody | | | | |
| T1 | 10 x 25 | 250 | | |
| T2 | 10 x 10 | 100 | | |

a) 0,12 mm tloušťka epoxidového lepidla a 0,12 mm tloušťka skla

2.1.2 Použité chemikálie

Deionizovaná voda, Milli-Q Plus, Millipore, USA

Ethanol p.a., P-Lab a.s., ČR

Automobilový benzín Natural 95 bez přidaného ethanolu (ČESKÁ RAFINÉRSKÁ, a.s.)

Reálný vzorek koupeného benzínu Natural 95

1.4 dioxan p.a., Penta, ČR

2.1.3 Pracovní postup

Byla proměřena frekvence připravených roztoků dioxanu ve vodě o odlišné koncentraci pro ověření funkce detektoru. Dále byla připravena sada roztoků o osmi koncentracích ethanolu v benzínu přidáním čistého ethanolu do automobilového benzínu Natural 95, který před přidáním neobsahoval žádný ethanol. Měřené roztoky ethanolu v benzínu Natural 95 a vzorky koupeného benzínu Natural 95 byly vždy ve skleněných lahvičkách se zábrusem po 50 ml, jejich hladina dosahovala do stejné výšky. Nejprve byly naměřeny frekvence připravených roztoků ethanolu pro kalibraci a poté frekvence dvou zakoupených vzorků benzínu s neznámým obsahem ethanolu. Do roztoku byla ponořena detekční cela s planárními elektrodami vždy na stejné místo a do stejné hloubky a byla odečtena hodnota frekvence na měřiči frekvence po vždy přibližně stejném časovém intervalu (30 s). V případě detekční cely s tubulárními elektrodami byly roztoky nasávány injekční stříkačkou vždy do stejné výšky skleněné trubičky. Po každém změření frekvence pro danou koncentraci byly také měřeny frekvence prázdných cel. Pro každý roztok a každou detekční celou byla provedena tři měření (prázdné cely i cely se vzorkem). Naměřené hodnoty byly zpracovány programem Origin 6.0.

2.2 Měření plynovou chromatografií s MS detekcí

GC-MS byla využita jako referenční a nezávislá metoda pro stanovení obsahu ethanolu ve vzorku automobilového benzínu.

2.2.1 Použité chemikálie

Chloroform p.a., Lachema Lach-Ner, s.r.o

Xylen p.a., Lachema Lach-Ner, s.r.o

Ethanol p.a., P-Lab a.s., ČR

Automobilový benzín Natural bez přidaného ethanolu (ČESKÁ RAFINÉRSKÁ, a.s.)

Reálný vzorek koupeného benzínu Natural 95

2.2.2 Přístrojové vybavení – plynový chromatograf

Plynová chromatografie: GC-17A (Schimadzu)

Hmotnostní spektrometr: GC-MS-QP5050 (Schimadzu)

Autosampler: AOC – 20i (Schimadzu)

Typ kolony: DB-5MS (Agilent Technologies)

Kolona: kapilární 30 m, 0,25 mm vnitřní průměr

Stacionární fáze: 5% fenylpolydimethylsiloxan

Tloušťka stacionární fáze: 0,25 mm

Mobilní fáze: Helium 99% čistota (Linde, Praha)

Nástřik: 1 ul, ve SPLIT modu v poměru 1:99, teplota nástřiku 250 °C

Měřeno: v SIM modu

Lineární průtoková rychlost MF: 40 cm/s

Teplotní program: 40 °C 4 minuty izotermálně

15 °C/1 min do 250 °C

250 °C 2 minuty izotermálně

Interface teplota: 275 °C

Doba měření: 4 minuty, celkový čas analýzy 20 minut

2.2.3 Pracovní postup

Byly připraveny roztoky ethanolu v xylenu o pěti různých koncentracích. K roztoku o známé koncentraci ethanolu v xylenu byl přidán vnitřní standard chloroform, koncentrace chloroformu ve všech roztocích byla stejná a to 1,0 obj. %. Plynovou chromatografií byla proměřena závislost podílů ploch píků ethanol/interní standard na koncentraci. Byla tedy provedena metoda vnitřní kalibrace.

Ke vzorku koupeného benzínu Natural 95 s neznámým obsahem ethanolu byl přidán chloroform tak aby jeho koncentrace ve vzorku byla 1,0 obj. %. Vzorek byl separován třikrát. Identifikace ethanolu a chloroformu ve vzorku byla provedena na základě porovnání hmotnostního spektra s tabelovanými hodnotami. Měření probíhalo v SIM modu. Pro kvantifikaci ethanolu bylo použito hmot 31,00 pro jeho potvrzení 45,00, pro kvantifikaci chloroformu bylo použito hmot 83,00 a pro jeho potvrzení 48,00. Stanovován byl ethanol pouze ve vzorku č. 1.

3 Výsledky a diskuze – impedanční bezkontaktní detektor

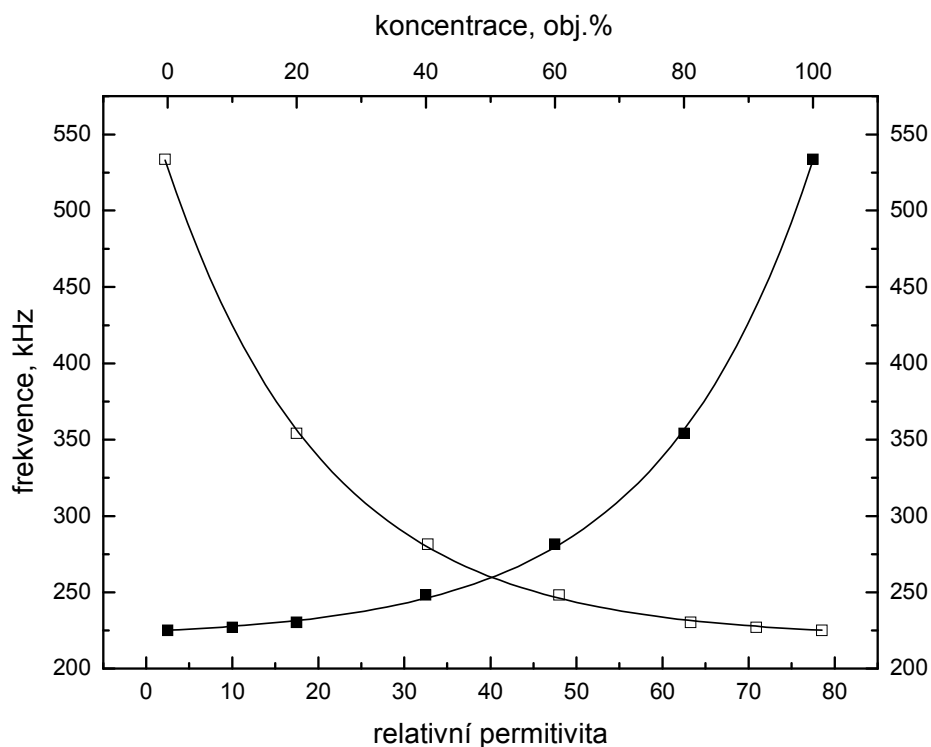
3.1 Ověření funkce detektoru

Vodnými roztoky o různé koncentraci dioxanu bylo ověřeno, zda detektor reaguje na změnu permitivity roztoku.

Tabulka 6 Mediány ze tří opakovaně naměřených frekvencí pro různé koncentrace roztoku dioxanu a hodnoty příslušných relativních permitivit.

| Koncentrace dioxanu, obj. % | Relativní permitivita | Frekvence ^a , kHz |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------------|
| 0 | 78,54 | 225,02 (0,98) |
| 10 | 70,91 | 226,94 (1,12) |
| 20 | 63,27 | 230,19 (0,88) |
| 40 | 48,01 | 248,23 (0,88) |
| 60 | 32,74 | 281,49 (0,71) |
| 80 | 17,48 | 354,29 (0,92) |
| 100 | 2,21 | 533,71 (1,23) |

a) v závorce uvedena RSD v %



Obrázek 3 Kalibrace detektoru kalibračními roztoky dioxanu ve vodě. Experimentálně získané body byly proloženy exponenciální křivkou. ■ – závislost frekvence na koncentraci, □ – závislost frekvence na relativní permitivitě.

3.2 Stanovení ethanolu v benzínu

3.2.1 Předběžná měření

Byla měřena opakovaně pouze frekvence cely se vzorkem pro dané koncentrace a při měření bylo zjištěno, že mezi třemi prováděnými měřeními dochází k postupnému poklesu frekvence a to z důvodu tvoření filmu benzínu na elektrodách. Ulpělý film postupně mění kapacitu „prázdné“ detekční cely, takže při jejím opakovaném naplnění vzorkem dochází k pozorované změně frekvence. Pokles frekvence při opakovaném měření se stejným roztokem je zřejmý z dat v tabulce 7.

Tabulka 7 Ukázka předběžných výsledků měření frekvence detekční celou P2 pouze v přítomnosti vzorku.

| 1. měření | | 2. měření | | 3. měření | |
|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|
| Obj. % | Frekvence, kHz | Obj. % | Frekvence, kHz | Obj. % | Frekvence, kHz |
| 0 | 515,72 | 0 | 500,45 | 0 | 498,21 |
| 2 | 503,41 | 2 | 494,62 | 2 | 493,06 |
| 4 | 495,63 | 4 | 489,05 | 4 | 488,69 |
| 6 | 488,87 | 6 | 483,74 | 6 | 482,62 |
| 8 | 481,72 | 8 | 477,57 | 8 | 476,75 |
| 10 | 473,45 | 10 | 470,37 | 10 | 469,87 |
| 15 | 455,44 | 15 | 453,43 | 15 | 453,43 |
| 20 | 435,94 | 20 | 434,99 | 20 | 434,87 |

3.2.2 Optimalizované měření

Jelikož v předchozím neoptimalizovaném měření docházelo k poklesu frekvence při opakování měření se stejným roztokem, bylo měřeno nyní tak, že byla nejprve pro každou koncentraci změřena frekvence cely prázdné (bez vzorku) a hned poté cely se vzorkem a z těchto dvou výsledků byl vypočítán rozdíl frekvencí – diference. Tento rozdíl byl použit pro kalibraci používaných detekčních cel i pro analyzované vzorky.

3.2.2.1 Detektor s planárními elektrodami – kalibrace

Experimentální hodnoty frekvence pro kalibraci detektoru s planárními celami jsou v tabulkách 8 a 9. Graficky jsou znázorněny na obrázku 4. Kalibračními body byla proložena regresní exponenciální křivka, která byla upravena do tvaru vhodného k výpočtu koncentrace ze změřené frekvence

$$x = t \ln\left(\frac{y - y_0}{A}\right) \quad (6)$$

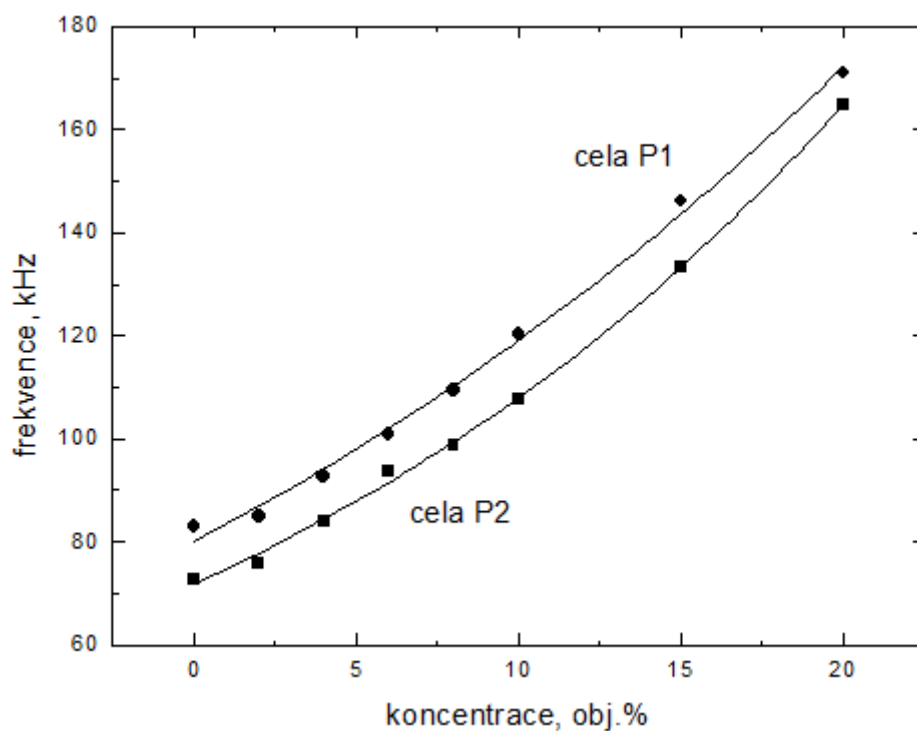
s parametry uvedenými v tabulce 10. V rovnici (6) je x koncentrace ethanolu v obj. % a y změřená frekvence v kHz.

Tabulka 8 Hodnoty frekvence multivibrátoru použité pro kalibraci detektoru s celou P1 a diference frekvencí s intervalem spolehlivosti. Každá hodnota je mediánem ze tří měření.

| Koncentrace, obj. % | Cela se vzorkem, kHz | Prázdná cela, kHz | $\Delta \pm L_{1,2}$, kHz |
|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| 0 | 470,70 | 553,78 | 83,08 \pm 2,69 |
| 2 | 467,94 | 553,72 | 84,88 \pm 3,22 |
| 4 | 461,54 | 553,08 | 92,78 \pm 6,15 |
| 6 | 453,23 | 553,64 | 100,75 \pm 3,13 |
| 8 | 441,13 | 552,56 | 109,35 \pm 4,55 |
| 10 | 432,23 | 552,60 | 120,37 \pm 3,91 |
| 15 | 404,25 | 552,23 | 146,10 \pm 0,72 |
| 20 | 381,26 | 552,15 | 170,89 \pm 4,84 |

Tabulka 9 Hodnoty frekvence multivibrátoru použité pro kalibraci detektoru s celou P2 a diference frekvencí s intervalem spolehlivosti. Každá hodnota je mediánem ze tří měření.

| Koncentrace, obj. % | Cela se vzorkem, kHz | Prázdná cela, kHz | $\Delta \pm L_{1,2}$, kHz |
|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| 0 | 586,04 | 658,87 | 72,83 \pm 2,20 |
| 2 | 581,08 | 658,82 | 76,31 \pm 12,31 |
| 4 | 570,85 | 658,31 | 84,09 \pm 10,24 |
| 6 | 563,78 | 657,93 | 93,64 \pm 7,85 |
| 8 | 558,95 | 657,93 | 98,87 \pm 3,82 |
| 10 | 550,29 | 657,95 | 107,66 \pm 7,37 |
| 15 | 525,05 | 658,35 | 133,30 \pm 5,28 |
| 20 | 493,93 | 658,79 | 164,86 \pm 9,97 |



Obrázek 4 Kalibrační závislost mediánů diference frekvence pro detektory s planárními elektrodami na koncentraci ethanolu v benzínu. ● cela P1, ■ cela P2.

Tabulka 10 Parametry regresní rovnice (6) pro měření s detektory s planárními elektrodami. R^2 představuje koeficient determinace

| Cela | y_0 | A | t | R^2 |
|------|--------------------|--------------------|-------------------|-------|
| P1 | $-31,55 \pm 49,57$ | $111,47 \pm 48,28$ | $33,18 \pm 10,77$ | 0,996 |
| P2 | $7,70 \pm 13,81$ | $64,06 \pm 13,02$ | $22,29 \pm 2,98$ | 0,999 |

3.2.2.2 Detektor s planárními elektrodami – měření vzorku benzínu Natural 95

Zkalibrovaný detektor s celami s planárními elektrodami byl použit pro stanovení ethanolu v reálném vzorku benzínu. Experimentální hodnoty jsou v tabulkách 11 a 12.

Tabulka 11 Hodnoty frekvence multivibrátoru pro tři měření reálného vzorku benzínu Natural 95 č. 1 naměřené detektory s celami P1 a P2

| Vzorek 1 | 1. měření | | | 2. měření | | | 3. měření | | |
|----------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|
| Cela | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz |
| P1 | 459,93 | 557,06 | 97,13 | 459,95 | 557,05 | 97,10 | 460,35 | 557,16 | 96,81 |
| P2 | 577,42 | 661,23 | 83,81 | 577,76 | 661,34 | 83,58 | 577,98 | 661,45 | 83,47 |

Tabulka 12 Hodnoty frekvence multivibrátoru pro tři měření reálného vzorku benzínu Natural 95 č. 2 naměřené detektory s celami P1 a P2.

| Vzorek 2 | 1. měření | | | 2. měření | | | 3. měření | | |
|----------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|
| Cela | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz |
| P1 | 456,83 | 557,09 | 100,26 | 456,85 | 557,03 | 100,18 | 456,83 | 557,04 | 100,21 |
| P2 | 575,12 | 661,53 | 86,41 | 575,36 | 666,71 | 89,35 | 575,33 | 661,77 | 86,44 |

3.2.2.3 Detektor s tubulárními elektrodami – kalibrace

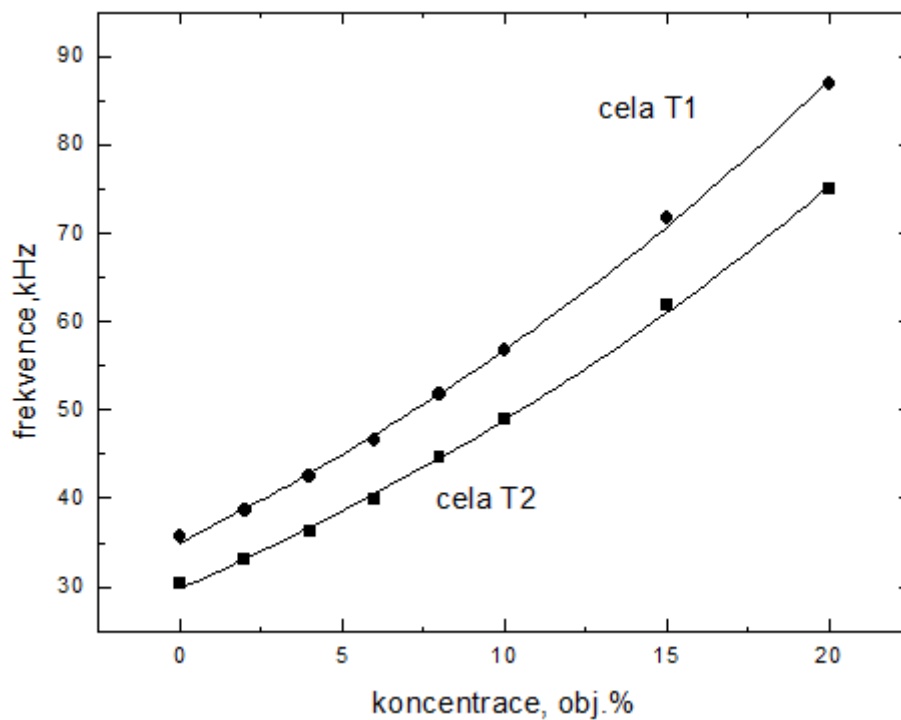
Experimentální hodnoty frekvence pro kalibraci detektoru s tubulárními celami jsou v tabulkách 13 a 14. Graficky jsou znázorněny na obrázku 5. Kalibračními body byla opět proložena regresní exponenciální křivka, která byla upravena do tvaru vhodného k výpočtu koncentrace ze změřené frekvence, viz rov. (6), s parametry uvedenými v tabulce 15.

Tabulka 13 Hodnoty frekvence multivibrátoru použité pro kalibraci detektoru s celou T1 a difference frekvencí s intervalem spolehlivosti. Každá hodnota je mediánem ze tří měření

| Koncentrace, obj. % | Cela se vzorkem, kHz | Prázdná cela, kHz | $\Delta \pm L_{1,2}$, kHz |
|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| 0 | 642,85 | 678,42 | $35,69 \pm 1,53$ |
| 2 | 639,83 | 678,31 | $38,67 \pm 0,66$ |
| 4 | 635,91 | 678,34 | $42,43 \pm 0,23$ |
| 6 | 631,71 | 678,32 | $46,64 \pm 0,23$ |
| 8 | 626,54 | 678,32 | $51,79 \pm 0,20$ |
| 10 | 621,54 | 678,39 | $56,85 \pm 0,18$ |
| 15 | 606,63 | 678,31 | $71,75 \pm 0,40$ |
| 20 | 591,28 | 678,22 | $86,95 \pm 0,14$ |

Tabulka 14 Hodnoty frekvence multivibrátoru použité pro kalibraci detektoru s celou T2 a difference frekvencí s intervalem spolehlivosti. Každá hodnota je mediánem ze tří měření.

| Koncentrace, obj. % | Cela se vzorkem, kHz | Prázdná cela, kHz | $\Delta \pm L_{1,2}$, kHz |
|---------------------|----------------------|-------------------|----------------------------|
| 0 | 829,44 | 859,98 | $30,51 \pm 0,14$ |
| 2 | 826,93 | 859,99 | $33,06 \pm 0,01$ |
| 4 | 823,63 | 859,84 | $36,29 \pm 0,31$ |
| 6 | 819,92 | 859,81 | $39,96 \pm 0,48$ |
| 8 | 815,28 | 859,86 | $44,58 \pm 0,29$ |
| 10 | 810,87 | 859,77 | $48,91 \pm 0,07$ |
| 15 | 797,92 | 859,65 | $61,85 \pm 0,29$ |
| 20 | 784,49 | 859,51 | $75,02 \pm 0,22$ |



Obrázek 5 Kalibrační závislost mediánů diference frekvence pro detektory s tubulárními elektrodami na koncentraci ethanolu v benzínu. ● celo T1, ■ celo T2.

Tabulka 15 Parametry regresní rovnice (6) pro měření s detektory s tubulárními elektrodami. R^2 představuje koeficient determinace.

| celo | y_0 | A | t | R^2 |
|------|--------------------|-------------------|------------------|-------|
| T1 | $-19,64 \pm 10,94$ | $54,65 \pm 10,59$ | $29,76 \pm 4,19$ | 0,999 |
| T2 | $-19,34 \pm 10,20$ | $49,16 \pm 9,88$ | $30,50 \pm 4,48$ | 0,999 |

3.2.2.4 Detektor s tubulárními elektrodami – měření vzorku benzínu Natural 95

Zkalibrovaný detektor s celami s tubulárními elektrodami byl použit pro stanovení ethanolu v reálném vzorku benzínu. Experimentální hodnoty jsou v tabulkách 16 a 17.

Tabulka 16 Hodnoty frekvence multivibrátoru pro tři měření reálného vzorku benzínu Natural 95 č.1 naměřené detektory s celami T1 a T2.

| Vzorek 1 | 1. měření | | | 2. měření | | | 3. měření | | |
|----------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|
| | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz |
| T1 | 635,11 | 678,06 | 42,95 | 635,11 | 678,18 | 43,07 | 635,01 | 678,03 | 43,02 |
| T2 | 822,55 | 859,41 | 36,86 | 822,65 | 859,45 | 36,80 | 822,69 | 859,55 | 36,86 |

Tabulka 17 Hodnoty frekvence multivibrátoru pro tři měření reálného vzorku benzínu Natural 95 č.2 naměřené detektory s celami T1 a T2.

| Vzorek 2 | 1. měření | | | 2. měření | | | 3. měření | | |
|----------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------|
| | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz | Cela se vzorkem, kHz | Cela bez vzorku, kHz | Δ , kHz |
| T1 | 633,51 | 677,94 | 44,43 | 633,51 | 678,03 | 44,52 | 633,52 | 678,02 | 44,50 |
| T2 | 821,02 | 859,37 | 38,35 | 821,13 | 859,46 | 38,33 | 821,27 | 859,33 | 38,06 |

3.2.2.5 Obsah ethanolu ve vzorcích benzínu Natural 95 stanovený detektory s planárními i tubulárními celami

Obsah ethanolu ve vzorcích byl zjištěn z rovnice regresních křivek (6), po dosazení příslušných parametrů rovnic z tabulek 10 a 15 a naměřeného rozdílu frekvence pro daný vzorek, viz tabulky 11, 12, 16 a 17 s experimentálními daty.

Tabulka 18 Objemová koncentrace ethanolu v reálném vzorku benzínu Natural 95 a hodnoty intervalu spolehlivosti. Jedná se o mediány koncentrací ze tří měření.

| Cela | Koncentrace $\pm L_{1,2}$, obj. % | |
|------|------------------------------------|-----------------|
| | Vzorek 1 | Vzorek 2 |
| P1 | 4,76 \pm 0,10 | 5,55 \pm 0,03 |
| P2 | 3,77 \pm 0,13 | 4,59 \pm 1,05 |
| T1 | 4,07 \pm 0,07 | 4,75 \pm 0,04 |
| T2 | 4,08 \pm 0,04 | 4,87 \pm 0,20 |

4 Výsledky a diskuze – plynová chromatografie s MS detekcí

4.1 Kalibrace metody roztoky ethanolu v xylenu

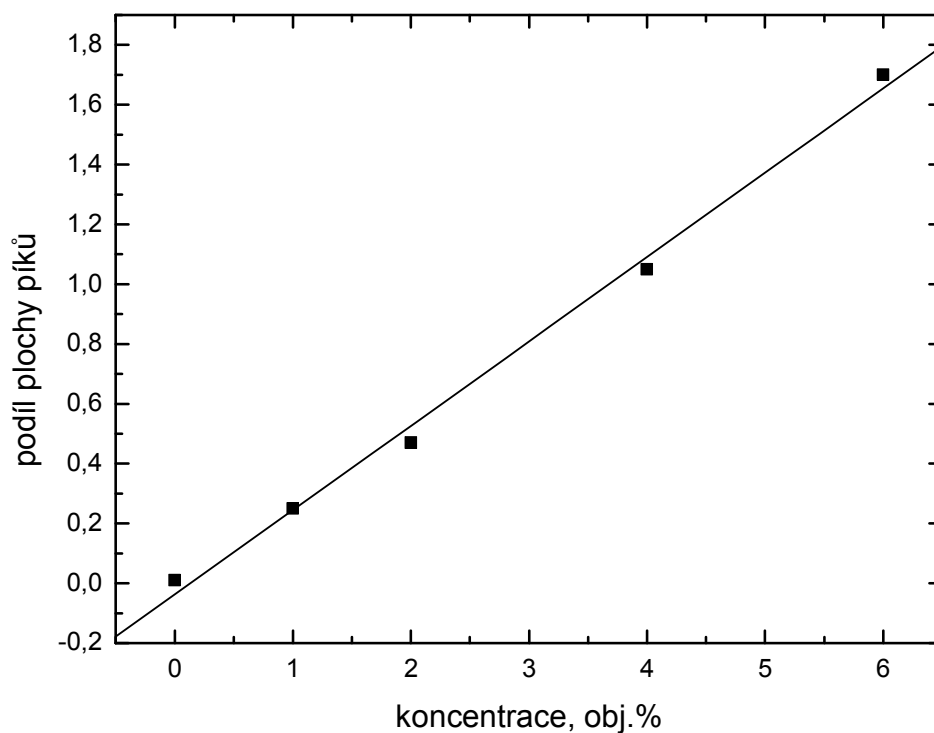
Data pro kalibraci GC-MS jsou uvedena v tabulce 19 a graficky znázorněna na obrázku 6. Experimentální hodnoty byly proloženy přímkou, jejíž upravená rovnice má tvar:

$$x = \frac{y - A}{B} \quad (7)$$

kde x představuje objemovou koncentraci, y signál získaný měřením tedy plochu píku a parametry A a B jsou koeficienty regresní rovnice, jejichž hodnoty jsou v tabulce 21.

Tabulka 19 Koncentrace připravených kalibračních roztoků ethanolu s vnitřním standardem chloroformem o koncentraci 1,0 %, naměřené hodnoty podílu ploch píků a hodnoty relativních směrodatných odchylek ze tří opakovaných měření.

| Koncentrace ethanolu, obj. % | Podíl ploch píků (etOH/CHCl ₃) | RSD, % |
|------------------------------|---|--------|
| 0,0 | 0,01 | 1,73 |
| 1,0 | 0,25 | 1,09 |
| 2,0 | 0,47 | 0,21 |
| 4,0 | 1,05 | 0,36 |
| 6,0 | 1,70 | 0,86 |



Obrázek 6 Kalibrační závislost podílů ploch píků ethanol/chloroform na koncentraci roztoku ethanolu a konstantní koncentraci chloroformu, 1,0 %, v xylenu pro plynovou chromatografii. ■ představuje medián tří experimentálně získaných bodů

Tabulka 20 Koeficienty regresní rovnice (7) pro stanovení obsahu ethanolu a chloroformu. *SD* je standardní chyba, *N* počet bodů a *R* je korelační koeficient.

| <i>A</i> | <i>B</i> | <i>R</i> | <i>SD</i> | <i>N</i> |
|----------------|---------------|----------|-----------|----------|
| -0,037 ± 0,039 | 0,282 ± 0,011 | 0,998 | 0,055 | 5 |

4.2 Kvantitativní analýza obsahu ethanolu ve vzorku

Experimentální hodnoty pro stanovení ethanolu a výsledek jeho stanovení v reálném vzorku benzínu Natural 95 jsou v tabulce 21.

Tabulka 21 Naměřené hodnoty retenčních časů, ploch píků a zjištěné objemové koncentrace s intervalem spolehlivosti pro ethanol a interní standard chloroform při použití hmot 31,00 pro ethanol a 83,00 pro chloroform. Jedná se o mediány hodnot.

| Retenční čas | m/z | Plocha píku | Koncentrace \pm $L_{1,2}$, obj. % | |
|--------------|-------|-------------|---|------------|
| 1,766 | 31,00 | 8866987 | 4,576 \pm 0,08 | Ethanol |
| 2,516 | 83,00 | 7076796 | 1,000 \pm 0,00 | Chloroform |

5 Závěr

Bylo prováděno stanovení ethanolu v benzínu bezkontaktní impedanční detekcí a stanovení referenční nezávislou metodou a to plynovou chromatografií s MS detekcí.

Stanovení ethanolu v benzínu bezkontaktním impedančním detektorem bylo prováděno se čtyřmi různými konstrukčními uspořádáními detekčních cel. Měřeno bylo se dvěma detekčními celami tubulárními, jež se lišily plochou elektrod a se dvěma celami planárními, které se lišily vzdáleností mezi elektrodami. Analyzovány byly takto dva vzorky kupovaného benzínu Natural 95. Jak je vidět v tabulce 18, jednotlivé výsledky stejného druhu vzorku se liší pro stanovení různými detekčními celami. Při stanovení vzorku č. 1 detektorem s tubulárními elektrodami, vzorku č.2 detektorem s tubulárními elektrodami a vzorku č.2 detektorem s planárními elektrodami je výsledek shodný v mezích intervalu spolehlivosti (v druhém případě však v důsledku větší chyby stanovení detektorem s celou P2). Rozdíly lze vysvětlit odlišným konstrukčním uspořádáním, geometrií detekční cely jako je tvar elektrod, šířka elektrod či vzdálenost mezi elektrodami. Různá vzdálenost mezi použitými planárními elektrodami se projevuje změnou jak kapacitní, tak i odporové složky impedance. A vliv odporové složky na měřenou frekvenci použitého multivibrátoru není znám [35]

Detektory s tubulárními elektrodami lišícími se šířkou elektrod poskytují pro stejné vzorky téměř stejné výsledky jak je vidět v tabulce 18. Šířka elektrod má zjevně na parametry detektoru zanedbatelný vliv.

Obsah ethanolu ve vzorku č. 1 byl stanovován též nezávislou metodou GC-MS. Výsledky poskytnuté bezkontaktní impedanční detekcí a plynovou chromatografií s MS detekcí jsou porovnány v tabulce 22. Jak je možné vidět, pouze výsledky stanovení detektorem s celou P1 jsou v mezích intervalu spolehlivosti shodné s výsledky získanými GC-MS metodou. V ostatních případech jsou výsledky získané impedančním měřením nižší.

Tabulka 22 Porovnání výsledků stanovení ethanolu v benzínu Natural 95, vzorek č. 1, testovaným impedančním detektorem s různými detekčními celami a srovnávací metodou GC-MS.

| Metoda | Obsah ethanolu $\pm L_{1,2}$, obj. % |
|---------------------|--|
| Impedanční, cela P1 | 4,76 \pm 0,10 |
| Impedanční, cela P2 | 3,77 \pm 0,13 |
| Impedanční, cela T1 | 4,07 \pm 0,07 |
| Impedanční, cela T2 | 4,08 \pm 0,04 |
| GC-MS | 4,58 \pm 0,08 |

V práci popsaná velice jednoduchá impedanční metoda pro stanovení ethanolu v bezolovnatém benzínu poskytuje výsledky, které nemohou konkurovat výsledkům získaným multidimenzionální GC-MS metodou. Metoda však může najít využití při rychlých, mimo laboratoř prováděných testech, prokazujících, zda obsah ethanolu v benzínu spadá do určitých předepsaných mezí.

Tato práce se v úvodu zabývala ekonomikou a ekologií vlivu ethanolu přidávaného do automobilového benzínu. Pozitivní vliv příměsi ethanolu na životní prostředí, zejména uvolňování skleníkových plynů, je spíše otázkou diskuze. To, jestli ke zlepšení, popřípadě k jak velkému zlepšení v oblasti ekologie dojde, záleží jak na obsahu ethanolu v palivu, na typu motoru a automobilu tak na zemědělských postupech využitých při pěstování zemědělských plodin pro výrobu bioethanolu a také samozřejmě na výrobních procesech ethanol produkujících.

Ekonomickým pozitivem jsou zejména již zmiňované nové pracovní pozice, nezávislost na dovozu ropy ze zemí Středního Východu a výhodnější cena v případě paliva E85.

6 Použité zdroje

- [1] Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G., Využití bioethanolu jako pohonné hmoty ve formě paliva E85, Chemické Listy 104 (2010), 677-683.
- [2] <http://vec.vsb.cz/cs/doc/zelseden.pdf> [29. 4. 2011, 21:32].
- [3] http://www.petroleum.cz/upload/motorova_paliva_a_biopaliva.pdf [2. 5. 2011, 18:12].
- [4] http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V4S-4VV1B66-1&_user=1490772&_coverDate=10%2F31%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_acct=C000053052&_version=1&_urlVersion=0&_userid=1490772&md5=99fe219d38ddde5c2b94c3f5bb4ba6ac&searchtype=a [5. 5. 2011, 21:55].
- [5] <http://www.petrol.cz/alternativa/clanek.asp?id=12172> [5. 5. 2011, 22:55].
- [6] Šebor G., Pospíšil M., Maxa D., Využití kapalných biopaliv pro pohon motorových vozidel, Chemické Listy 100 (2006), s30-s35.
- [7] <http://www.penize.cz/spotrebitel/195592-kolik-bude-stat-ropa-a-proc-na-tom-vydela-stat> [6. 6. 2011, 18:56]
- [8] <http://www.usporim.cz/proc-je-cena-benzinu-a-nafty-tak-vysoka-mohou-za-to-dane-685.html> [6. 6. 2011, 18:50].
- [9] http://www.ethanol.org/pdf/contentmgmt/Clearing_the_Air_with_Ethanol_2006.pdf [2. 5. 2011, 18:00].
- [10] Hromádka J., Hromádka J., Miler P., Höning V., Štěrba P., Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech, Chemické Listy 105 (2011), 122-128.
- [11] http://kvf.vse.cz/storage/1180450512_sb_brezina.pdf [2. 5. 2011, 18:54].
- [12] <http://old.cappo.cz/veletrh2004/cionova.html> [5. 5. 2011, 21:55].
- [13] <http://alternativnipaliva.fd.cvut.cz/clanky.php?id=183> [5. 5. 2011, 20:55].
- [14] http://biom.cz/upload/93a6e8e6b11e93816bea14d0c95745a2/AP_biomasa_09_01.pdf [5. 5. 2011, 21:55].
- [15] Liquid petroleum products. Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline. Multidimensional gas chromatography method, European Norm ISO 22854 (2008).
- [16] Rapid and quantitative detection of ethanol proportion in ethanol-gasoline mixtures by Raman spectroscopy. Qing Ye, Qinfeng Xu, Yongai Yu, Ronghui Qu, Zujie Fang, Optics Commun. 282 (2009) 3785.

- [17] P. R. Prasad, K. S. R. Rao, K. Bhuvanewari, N. Praveena, Y. V. V. Srikanth, Determination of ethanol in blend petrol by gas chromatography and fourier transform infrared spectroscopy, *Energy Sources, Part A*, 30 (2008) 1534.
- [18] H. L. Fernandes, I. M. Raimundo, C. Pasquini, J. J. R. Rohwedder, Simultaneous determination of methanol and ethanol in gasoline using NIR spectroscopy: Effect of gasoline composition, *Talanta* 75 (2008) 804.
- [19] R. Meusinger, Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using H1 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Anal. Chim. Acta.* 391 (1999) 277.
- [20] H. G. Aleme, L. M. Costa, P. J. S. Barbeira, Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis, *Talanta* 78 (2009) 1422.
- [21] S. Muncharoen, J. Sitanurak, W. Tiyapongpattana, N. Choengchan, N. Ratanawimarnwong, S. Motomizu, P. Wilairat, D. Nacapricha, *Microchim. Acta* 164 (2009) 203.
- [22] E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, N. Pereira, B. Valdman, *Appl. Biochem. Biotech.* Development and application of an integrated system for monitoring ethanol content of duele, 113 (2004) 125.
- [23] E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, N. Pereira, B. Valdman, A sequential enzymatic microreactor system for ethanol detection of gasohol mixtures, *Appl. Biochem. Biotech.* 121 (2005) 361.
- [24] E. M. Alhadeff, A. M. Salgado, O. Cos, N. Periera, F. Valero, B. Valdman, Integrated biosensor systems for ethanol analysis, *Appl. Biochem. Biotech.* 146 (2008) 129.
- [25] V. Bansal, G. J. Krishna, A. P. Singh, A. K. Gupta, Determination of hydrocarbons types and oxygenates in motor gasoline: A comparative study by different analytical techniques, *A. S. Saspal, Energy & Fuels* 22 (2008) 410.
- [26] G. S. R. Sastry, P. R. Prasad, K. Bhuvanewari, Determination of alcohol in petrol-alcohol mixtures, *Indian J. Chem. Technol.* 11 (2004) 323.
- [27] L. Campanella, G. S. Capesciotti, T. Gatta, M. Tomassetti, An innovative organic phase enzyme electrode (OPEE) for the determination of ethanol in leadless petrols, *Sens. Actuators B* 147 (2010) 78.
- [28] Opekar F., Čabala R., Kadlecová T., A simple contactless impedance probe for determination of ethanol in gasoline, *Anal. Chim. Acta* 694 (2011) 57-60.
- [29] Barek J., Opekar F., Štulík K., *Elektroanalytická chemie, nakladatelství Karolinum, Praha* 2005

- [30] Fišarová M., Kapacitní detektor pro stanovení obsahu organických rozpouštědel ve vodě, Bakalářská práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Praha 2008
- [31] Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z., Základní analytická chemie, nakladatelství Karolinum, Praha 2003
- [32] Káňa J., Novák M., Šimáček P., Využití fast GC-MS v analýze benzinů, PALIVA 2 (2010), 82-86
- [33] http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/GC/uvod.pdf [5. 7. 2011, 23:55]
- [34] Opekar F., Štulík K., Fišarová M., A Contactless Impedance Probe for Simple and Rapid Determination of the Ratio of Liquids with Different Permittivities in Binary Mixtures, Electroanalysis
- [35] Opekar F., Štulík K., Elektrochemická detekce s elektrodami mimo roztok – znovuzrození bezkontaktních impedančních metod, Chemické Listy 104 (2010), 1148-1154

