

**KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

**KATEDRA CHEMIE A DIDAKTIKY
CHEMIE**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Porovnání benzínů pomocí plynové chromatografie

Vypracovala:

Šárka Švambergová

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Mgr. Štěpánka Kučková, Ph.D.

Studijní obor:

Chemie – Biologie

V Praze dne 13. 4. 2012

Tato bakalářská práce byla vypracována na Katedře chemie a didaktiky chemie Pedagogické fakulty Univerzity Karlovy v Praze v období listopad 2011 – duben 2012.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Praze dne 13. 4. 2012

SOUHRN

Benzíny jsou těkavé látky složené z mnoha uhlovodíkových složek a přidávaných látek zvaných aditiva. Pro analýzu benzínů se nejčastěji používá metoda plynové chromatografie, která je vhodná pro oddělení a identifikaci jednotlivých uhlovodíků obsažených v benzínech, a tím i pro jejich porovnávání.

Úkolem této bakalářské práce bylo porovnat různé druhy benzínů na základě separace jednotlivých uhlovodíků plynovou chromatografií s plamenově ionizačním detektorem (GC-FID). V první řadě se jednalo o seznámení s metodou plynové chromatografie a se složením a vlastnostmi benzínů. V druhé řadě se jednalo o experimentální stanovení podmínek (teplotního programu) pro správné oddělení uhlovodíků a porovnání vzorků benzínů na základě získaných dat.

SUMMARY

Gasoline is a volatile substance that is composed of many hydrocarbons and other ingredients called additives. The method of gas chromatography is most commonly used for the analysis of gasoline. It is suitable for separation of hydrocarbons contained in gasoline and also for their comparison.

The task of this bachelor thesis was to compare different types of gasoline based on the separation of individual hydrocarbons by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). At first, the knowledge about the method of gas chromatography and the composition and properties of gasoline was necessary to achieve. Secondly, the determination of experimental conditions (temperature program) for proper separation of hydrocarbons and comparison of selected gasoline were obtained.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí diplomové práce Ing. Mgr. Štěpánce Kučkové, Ph. D., za podporu a mnoho užitečných rad při vypracování této bakalářské práce a RNDr. Pavlu Zachařovi, CSc., za pomoc a ochotu při získávání dat pro praktickou část této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala Mgr. Janu Jelínkovi a Mgr. Veronice Köhlerové za pomoc při seznámení se s měřicím přístrojem a za užitečné praktické rady.

Poděkování patří také Katedře chemie a didaktiky chemie pedagogické fakulty Univerzity Karlovy, zejména Prof. Ing. Františku Liškovi, CSc., za cenné rady a připomínky.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům za to, že mi umožnili studium na vysoké škole a po celou dobu jeho trvání mne podporovali.

OBSAH

1.	ÚVOD.....	10
2.	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	11
2.1	Ropné produkty a paliva	11
2.2	Druhy paliv	11
2.2.1	Plynná paliva.....	12
2.2.2	Kapalná paliva.....	12
2.3	Složení paliv a vlastnosti složek	13
2.3.1	Uhlovodíky v automobilových palivech	13
2.3.2	Vlastnosti uhlovodíků vyskytujících se v automobilových palivech.....	14
2.3.3	Základní procesní způsoby zvyšování oktanového čísla	17
2.3.3.1	Reformování.....	17
2.3.3.2	Katalytické krakování	17
2.3.3.3	Izomerace	18
2.3.3.4	Alkylace	18
2.3.3.5	Další procesy.....	18
2.3.4	Neuhlovodíkové vysokooktanové složky benzínu.....	19
2.3.4.1	Vyšší alkoholy a ethery	20
2.3.5	Charakteristiky jednotlivých typů přísad do benzínu	22
2.3.5.1	Přísady zvyšující oktanové číslo	22
2.3.5.2	Antioxidanty (inhibitory oxidace) v benzínu	24
2.3.5.3	Antikoroziční přísady do benzínu	24
2.3.5.4	Deaktivátory kovů.....	25
2.3.5.5	Přísady proti zamrznání vody	25
2.3.5.6	Mazivostní přísady	25
2.3.6	Vlastnosti a složení paliv ve vztahu k požadavkům životního prostředí ..	26
2.3.6.1	Vliv složení paliva na složení emisí.....	26
2.3.6.2	Úniky těkavých složek benzínu do ovzduší.....	26
2.4	Metody analýzy benzínů	27

2.5	Plynová chromatografie	29
2.5.1	Historie	29
2.5.2	Aparatura a pracovní postup	29
2.5.3	Požadavky na přístrojové vybavení	31
2.5.4	Termostatování.....	31
2.5.5	Typy kolon	32
2.5.5.1	Náplňové kolony	32
2.5.5.2	Kapilární kolony	33
2.5.6	Chromatografické nosiče	33
2.5.7	Adsorbenty	34
2.5.8	Základní typy detektorů	34
2.5.8.1	Detektor tepelné vodivosti (TCD).....	34
2.5.8.2	Detektor elektronového záchytu (ECD).....	35
2.5.8.3	Plamenově ionizační detektor (FID).....	35
2.5.8.4	Termoionizační detektor se solí alkalického kovu.....	39
2.5.8.5	Heliový detektor (HeD)	39
2.5.8.6	Plamenově fotometrický detektor (FPD)	40
2.5.8.7	Coulometrický detektor (CD)	41
2.5.9	Klasifikace podle druhu stacionární fáze	41
2.5.10	Adsorpce	42
2.5.11	Klasifikace podle pracovních technik	42
2.5.11.1	Eluční metoda	42
2.5.11.2	Chromatografie s teplotním gradientem	43
2.5.11.3	Chromatografie s programovanou teplotou	43
2.5.11.4	Chromatografie s programovaným tlakem	43
2.5.12	Definice a symboly používané v plynové chromatografii	44
2.5.13	Transportní jevy v chromatografické koloně	45
2.5.13.1	Základní zákony difúze	45
2.5.13.2	Difúze v plynech	46
2.5.14	Tok plynu kolonou	46
2.5.15	Teorie plynové chromatografie	47
2.5.15.1	Teorie pater	48

2.5.15.2	Rychlostní teorie	49
2.5.15.3	Teorie van Deemtera	50
2.5.16	Teorie kapilárních kolon	52
2.5.17	Metody identifikace benzínů na základě retenčních dat	52
2.5.17.1	Vyjadřování retenčních dat	52
2.5.17.2	Retenční shoda se standardy	53
2.5.18	Praktická aplikace plynové chromatografie	54
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	55
3.1	Standardní látky a vzorky benzínů	55
3.2	Přístrojové vybavení	55
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	56
4.1	Standardní látky	56
4.2	Reálné vzorky	57
5.	ZÁVĚR	61
6.	LITERATURA	62
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	64

1. ÚVOD

Nafta je starobylý název pro ropu. V Persii jí odpradávná říkali „nephtoj“ nebo „naphtaz“. Ve starověké říši Sumeru ji zprvu nazývali „ezir“, později však stejně jako Babiloňané, Asyřané a Hebrejci a jiné starověké národy používali perské pojmenování. Starověcí Řekové ji označovali jménem, které jí dali jejich dodavatelé z Persie, „naptha“. Římané ji znali ze Sicílie, kde vytékala jako pramen ze skalisek, a proto ji pojmenovali petroleum z latinských slov skála (*petra*) a olej (*oleum*), tedy „skalní olej“. Podobně v USA se ujalo pojmenování „rock oil“ – skalní olej. Z Anglie se rozšířilo pojmenování „petroleum“ – petrolej. V naší zemi se jí zprvu říkalo petrolej, později se však více ujal název „nafta“.

Ropu získávali lidé zprvu z přírodního pramene. Skutečný začátek průmyslové těžby ropy a potom i zemního plynu se však datuje do minulého století spolu s prudkým rozvojem průmyslu. V současné době jsou nejvýznamnější naleziště ropy na severní polokouli především v Rusku, Saudské Arábii, USA, Mexiku, Číně, Velké Británii a Kanadě. V naší zemi se těží jen malé množství ropy na Moravě. Ropa se těží na pevnině i v moři, vznikají umělé plovoucí ostrovy s těžebními plošinami.

S ropou se setkáváme denně, je všude kolem nás. Ropa dala vzniknout dnešnímu motorismu, pohání letadla, lodě, vlaky a především automobily. Automobilové benzíny jsou směsi uhlovodíků vroucí v rozmezí 30 až 215 °C získané z ropy destilací a dalšími technologickými postupy. Mohou obsahovat přísady zvyšující užité vlastnosti jako např. kyslíkaté složky, detergentní, antidetonační, antioxidační aj. přísady. Identifikace uhlovodíků v benzínech je důležitá zejména pro zjištění jejich kvality, obsahu nežádoucích složek či poměru jednotlivých uhlovodíků pro následné zvýšení oktanového čísla, a tak zlepšení jejich vlastností.

Úkolem této bakalářské práce bylo porovnat různé typy benzínů pomocí plynového chromatografu s plamenově ionizačním detektorem (GC-FID). Jelikož benzíny obsahují řadu uhlovodíků s rozdílným bodem vypařování, je nutné zjistit vhodný teplotní program plynového chromatografu tak, aby byly píky jednotlivých uhlovodíků dobře rozeznatelné a porovnatelné se standardy.

2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Ropné produkty a paliva

Ropné produkty a paliva jsou ropné frakce, které mají velkou hospodářskou hodnotu. Nepřetržitá poptávka po palivech je hlavní hnací silou ropného průmyslu. Ropa je hlavní přírodní zdroj produktů, jakými jsou mazací oleje, vosky a asfalt. Pohonné látky vyrobené z ropy tvoří více než polovinu celkových světových zásob energie. Kapalná paliva (2.2.2), jakými jsou benzín, petrolej a motorová nafta jsou palivy pro automobily, traktory, nákladní vozy, letadla a lodě. Topný olej a přírodní plyn (2.2.1) jsou používány k vyhřívání domácností a budov stejně tak jako elektřina. Ropné produkty jsou základními materiály používanými pro výrobu například syntetických vláken do oblečení, plastů, barev, hnojiv, insekticidů, mýdel a syntetické gumy. Používání ropy jako zdroje surovin v průmyslu je hlavní činností moderního průmyslu.

2.2 Druhy paliv

Kromě obecně známých druhů automobilových paliv, které jsou běžně na trhu, existuje řada dalších chemických látek, které jsou používány nebo mohou být použity jako paliva nebo jako složky paliv pro současné automobilové spalovací motory. Všechna tato paliva lze shrnout do těchto skupin: automobilové benzíny, motorová nafta, petrolej (kerosin), zkapalněné ropné plyny – LPG (Liquefied Petroleum Gas), zemní plyn – stlačený (CNG – Compressed Natural Gas) nebo zkapalněný (LNG – Liquefied Natural Gas), alkoholy (methanol, ethanol, vyšší alkoholy), ethery (MTBE – methyltercbutylether), vodík, exotická paliva (amoniak, nitromethan, dimethylether), bioplyn [1].

Uhlovodíková paliva a další druhy obsahující uhlík mohou pocházet buď z fosilních zdrojů, tj. ropy, nebo zemního plynu, případně i z uhlí, nebo z biomasy různých forem [2].

2.2.1 Plynná paliva

Zemní plyn, převážně methan, se vyskytuje v podzemních rezervoárech samostatně, nebo společně s ropou. Hlavními druhy plynných paliv jsou plynné oleje, zemní plyn a zkapalněný ropný plyn (LPG).

Hlavní složkou zemního plynu je methan. Ostatní složky jsou parafinické uhlovodíky jako ethan, propan a butany. Mnohé přírodní plyny obsahují dusík stejně jako oxid uhličitý a sirovodík. V zemním plynu mohou být také přítomny stopové prvky argonu, vodíku a hélia. Uhlovodíky, které mají větší molekulovou hmotnost než methan (oxid uhličitý a sirovodík), jsou odstraněny ze zemního plynu před jeho použitím. Plyny získané rafinací obsahují methan, ethan, ethylen, prophylen, vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a dusík s nízkými koncentracemi vodních par, kyslíku a dalších plynů.

2.2.2 Kapalná paliva

Benzín je vyráběn tak, aby splňoval přísné předpisy, ale ne aby dosahoval určitého rozdělení uhlovodíků (např. podle velikosti). Avšak právě chemické složení určuje jeho vlastnosti [1]. Například těkavost, která je definována jako schopnost látky, obvykle v kapalném skupenství, vypařovat se. Těkavost přímo souvisí s tenzí par. Při dané teplotě (a stejných ostatních podmínkách jako např. proudění vzduchu, teplota kapaliny apod.) se látka s vyšší tenzí par vypařuje rychleji než látka s nižší tenzí par [3].

Automobilové benzíny obvykle obsahují okolo 200 uhlovodíkových složek. Relativní koncentrace jednotlivých složek závisí na zdroji ropy, rafinačním procesu a přesném stanovení produktu. Typický uhlovodíkový řetězec délky v rozsahu od C_4 – C_{12} s obecným rozdělením uhlovodíků se skládá z alkanů (4–8 %), alkenů (2–5 %), *iso*-alkanů (25–40 %), cykloalkanů (3–7 %), cykloalkenů (1–4 %) a aromatických sloučenin (20–50 %). Nicméně tyto proporce jsou u jednotlivých produktů velmi variabilní.

V benzínové frakci ropy je obsaženo okolo 500 typů parafínů, olefinů a aromatických uhlovodíků, jejichž bod varu je pod 200 °C. Vysoce rozvětvené parafíny, což jsou zvláště cenné složky benzínu, nejsou obvykle hlavními parafinickými složkami přírodního benzínu, který je složený pouze z přírodních surovin z ropy nebo zemního plynu. Převažující

parafinické složky jsou obvykle izomery, ve kterých mohou převládat dvě či více větvění. Předpokládá se, že izomery během zrání ropy vytvářejí dlouhé uhlíkové řetězce, v nichž dochází k větvení. Avšak, tento trend je poněkud odlišný od cyklických složek benzínu, což jsou cykloparafiny a aromatické látky, které obsahují krátce rozvětvené řetězce.

Benzín se může značně lišit složením. Například ropa z Pensylvánie obsahuje více větvených a nevětvených parafinů na rozdíl od ropy z Kalifornie a pobřeží Mexického zálivu, která obsahuje více cykloparafinů. Nízkovroucí destiláty s vysokým obsahem aromatických složek (více jak 20 %) lze získat ze surové ropy z pobřeží Mexického zálivu a západního Texasu, ale i z Dálného východu. Rozdíly v obsahu aromatických složek, stejně jako změna v zastoupení necyklických parafinů, cykloparafinů, cyklopentanů nebo, cyklohexanů zahrnují vlastnosti jednotlivých druhů ropy a mohou být v některých případech použity k jejich identifikaci. Benzín vykazuje se zvýšením molekulové hmotnosti pokles obsahu parafinových složek, zatímco množství cykloparafinů a aromatických složek se s rostoucí molekulovou hmotností zvyšuje. Různorodost uhlovodíků se může také značně lišit procesem zpracování.

I přes změny ve složení benzínu nejrůznějšími dostupnými metodami, je tento materiál výjimečně vhodný pro použití jako takové. Závěrečným krokem ke konečnému produktu je tedy mísení různých druhů benzínů.

Konečný produkt se skládá ze šesti i více proudů a několika faktorů, které jsou pro tuto flexibilitu důležité: (a) požadavky specifikace benzínu, (b) splnění specifikace, která podléhá místním klimatickým podmínkám a předpisům [1].

2.3 Složení paliv a vlastnosti složek

2.3.1 Uhlovodíky v automobilových palivech

Uhlovodíky jsou sloučeninami uhlíku a vodíku. Atomy těchto dvou prvků jsou schopny vytvořit tisíce různých chemických sloučenin, z nichž alespoň stovky jsou vhodnými složkami automobilových paliv.

Nejméně složitou strukturu mají *n*-alkany, ve kterých atomy uhlíku tvoří tzv. přímý řetězec. Složitější jsou *iso*-alkany, které se vyznačují tím, že jejich uhlíkový řetězec je rozvětvený. Rozvětvení však může být v delším řetězci i značně rozmanitější a příkladem toho je 2,2,4-trimethylpentan, v praxi nazývaný *iso*-oktan, který byl vzat jako jeden ze dvou základních uhlovodíků, používaných pro zkoušení oktanového čísla benzínu (kap. 2.3.2).

2.3.2 Vlastnosti uhlovodíků vyskytujících se v automobilových palivech

Ze studia uhlovodíků vyplynulo několik obecně platných souvislostí mezi počtem uhlíků, strukturou molekuly a vlastnostmi, které lze ověřit:

- S počtem atomů uhlíku v molekule a s hodnotou poměru C : H hustota stoupá. U aromátů je výrazně větší než u ostatních uhlovodíků se stejným počtem uhlíků v molekule.
- Hodnota poměru C : H, ze kterého vychází výpočty spalování, roste u alkanů poměrně rychle s počtem uhlíků v molekule do izomerů s pěti uhlíky, u vyšších již narůstá značně pomaleji.
- Bod tuhnutí narůstá v řadě se zvyšujícím se počtem uhlíků v molekule a je silně ovlivňován symetrií molekuly. Symetrické molekuly mají výrazně vyšší body tuhnutí než jejich nesymetrické homology.
- Na rozdíl od bodů tuhnutí, body varu uhlovodíků téměř „poslušně“ stoupají v homologické řadě s počtem uhlíků v molekule, vliv symetrie molekuly se projevuje podstatně méně.
- Oktanové číslo *n*-alkanů se zvyšujícím se počtem uhlíků v molekule prudce klesá, metan má oktanové číslo větší než 100, heptan má oktanové číslo rovné 0, další mají záporná oktanová čísla. Naproti tomu rozvětvení řetězce oktanové číslo výrazně zvyšuje, zejména pokud je rozvětvení násobné. Oktanová čísla olefinů jsou vyšší než oktanová čísla *n*-alkanů se stejným počtem uhlíků. Cyklany (nafteny) jsou oktanově ještě poněkud „lepší“ než nerozvětvené alkeny, rozvětvené alkeny mají oktanová čísla

vyšší než cyklany. Oktanová čísla *iso*-alkanů se pohybují v oblasti 90–100, aromáty dosahují hodnot až vysoko nad 100.

Z hlediska oktanového čísla by ideální benzín byl složen z *iso*-alkanů a aromátů. Při velkém obsahu aromátů by měl sice oktanové číslo značně větší než 100, ale přesto by byl pro pohon motoru nevhodný. Jednak by obsahoval málo snadno těkavých podílů, takže kromě teplého letního počasí by motor šel těžko nastartovat, jednak by se takový benzín špatně spaloval, protože už při obsahu aromátů nad 50 % dochází k evidentně horšímu spalování [1].

Oktanové číslo

Pod pojmem oktanové číslo si představíme kvalitu automobilových benzínů. Pojem oktanové číslo byl zaveden už v roce 1927. Oktanové číslo vyjadřuje ve vazbě na složení uhlovodíků a kyslíkatých látek „odolnost proti klepání“ motoru. Struktura prodáváných benzínů a jejich označení oktanovým číslem souvisí s vývojem vozového parku osobních automobilů, respektive jejich motorů (s vyšším kompresním poměrem a homologované na benzín s oktanovou hladinou nejméně 98 jednotek).

Cesta k vysokooktanovým palivům byla dlouhá. V období 1950 až 1975 došlo k rozvoji výkonnostních charakteristik automobilových benzínů a byla nastartována intenzivní spolupráce výrobců paliv a výrobců automobilů, která postupně vedla ke změnám kompresních poměrů, spalovacích prostorů, vstřikovacích systémů a ke zvýšení oktanového čísla. V té době samozřejmě probíhalo budování distribučních sítí na prodej paliv, služeb a silniční sítí.

Naopak léta 1980 až 2009 byla ve znamení procesů ekologizace paliv a stále více se do popředí dostávala tzv. „čistá paliva“. Došlo k postupnému snižování olovnatých sloučenin (jako zvyšovače oktanového čísla) ve výrobě benzínů až po jejich úplný zákaz, ke snižování obsahu aromátů, síry a naopak se prosazovalo širší použití aditiv.

V České republice se vývoj z pohledu oktanového čísla dostal od olovnatého Normalu s oktanovým číslem 80 (zrušen 1980) přes Speciál 91 (ukončení v roce 2010) a olovnatý Super 96 (zrušen 2000) až k současné struktuře pouze bezolvnatých benzínů v oktanových hladinách 95, 98 (např. Natural) a více (např. Super plus, Verva 100).

Oktanové číslo je jedna ze základních charakteristik paliv do spalovacích motorů, vyjadřuje odolnost paliva proti samozápalu při kompresi ve válci spalovacího motoru. U automobilových benzínů v rámci národních i evropských zvyklostí je právě oktanové číslo nad 90 vždy uvedeno za názvem benzinového produktu. Pro jeho určení je platná norma pod označením ČSN EN 228. Tato technická norma předepisuje až 17 jakostních znaků (užitných vlastností) pro automobilové benzíny [4].

Existují dva druhy oktanového čísla, které se určují rozdílnými metodami. První metodou se zjišťuje tzv. *motorové oktanové číslo* (udávající vysokorychlostní výkon). Druhá metoda určuje tzv. *výzkumné oktanové číslo* (udávající běžné jízdní vlastnosti). Většinou se uvádí výzkumné oktanové číslo.

Ve zkušebních metodách se používá k určení antidetonačních vlastností benzínu porovnávání směsi dvou čistých uhlovodíků, *n*-heptanu a *iso*-oktanu. *Iso*-oktan má oktanové číslo 100 a je vysoce odolný vůči klepání motoru, *n*-heptan s oktanovým číslem 0 má poměrně nízkou odolnost vůči klepání motoru.

Rozsáhlé studie týkající se oktanového čísla jednotlivých uhlovodíků přinesly na světlo některá obecná pravidla. Například nevětvené parafíny mají nejméně žádoucích antidetonačních vlastností. Ty se postupně zhoršují se zvyšující se molekulovou hmotností. *Iso*-parafíny mají vyšší oktanové číslo než jim odpovídající izomery. Oktanové číslo se zvyšuje se zvyšujícím se větvením řetězce. Olefiny mají výrazně vyšší oktanové číslo než parafíny, nafteny jsou obvykle lepší než jim odpovídající parafíny, ale jen zřídka dosahují vysokého oktanového čísla, a aromatické složky benzínu mají vysoké oktanové číslo téměř vždy.

Směsi *n*-heptanu a *iso*-oktanu tedy slouží jako referenční systém pro benzíny a umožňují měření kvality benzínu a jeho odolnosti vůči klepání motoru. Ve směsi, která odpovídá odolnosti vůči klepání motoru shodné s testovaným palivem, udává procentuální zastoupení *iso*-oktanu, oktanové číslo. Například benzinová směs, ve které je 90 % *iso*-oktanu a 10 % *n*-heptanu, má oktanové číslo 90.

Díky přesnému a spolehlivému měření oktanového čísla bylo možné stanovit podmínky pro krakování ropy (kap. 2.3.3.2) – teplota, čas krakování a tlak – které způsobily

zvýšení antidetonačních vlastností benzínu vyrobeného s vyšším oktanovým číslem. Bohužel však docházelo ke vzniku více plynu, krakovacích zbytků a koxu na úkor objemu krakovaného benzínu.

Benzíny s vyšším oktanovým číslem se krakují za teploty až 510 °C a za sníženého tlaku z 1000 na 350 psi (pozn.: psi je anglosaská jednotka tlaku; 1 psi = 6 894,757 Pa). Pro teploty vyšší než 510 °C se koks rychle měnil a jednotky se po uvedení do provozu staly neúčinné. V této fázi byl proces výroby benzínu přezkoumán. To vedlo k rozvoji dalších procesů, jako je reformování (kap. 2.3.3.1), izomerace (kap. 2.3.3.3) a alkylace (kap. 2.3.3.4), které vedly k výrobě benzínu s dostatečně vysokým oktanovým číslem [1].

2.3.3 Základní procesní způsoby zvyšování oktanového čísla

2.3.3.1 Reformování

Podstatou procesu je přeměna uhlovodíků s malým oktanovým číslem, tj. *n*-alkanů a cyklanů na vysokooktanové aromáty, proces se obvykle nazývá reformováním a technologická jednotka reforming. Je již dlouhou dobu základním procesem při výrobě vysokooktanových benzínů ve všech rafinériích. Jeho produkt, tzv. reformát, má oktanové číslo až nad 100 jednotek, podle toho jak tvrdé jsou podmínky procesu. Protože je obsah benzenu v benzínech omezený na maximálně 1 %, začínají v reformátu obsažené vysokooktanové aromatické složky, toluen a další aromáty, destilovat až při teplotě kolem 110 °C.

2.3.3.2 Katalytické krakování

Podstatou je tepelné štěpení vysokovroucích ropných frakcí při teplotách nad 500 °C v přítomnosti katalyzátoru za vzniku převážně nenasyčených a aromatických uhlovodíků. Benzín z katalytického kraku je podstatně vyváženější po stránce rozložení oktanového čísla než směs primárního destilátu a reformátu, díky větším oktanovým číslům olefinů v podílu destilujícím do 100 °C. S tímto složením ale souvisí jeho větší citlivost k provozním podmínkám. Citlivostí se rozumí rozdíl oktanových čísel stanovených výzkumnou a

motorovou metodou. Moderní jednotky fluidního katalytického kraku pracují s unášeným katalyzátorem cirkulujícím mezi reaktorovou a regenerační částí jednotky. Produktem je benzín s poměrně velkým oktanovým číslem.

2.3.3.3 Izomerace

Podstatou je katalytický proces, při kterém vznikají z nízkooktanových *n*-alkanů s pěti a šesti uhlíky rozvětvené izomery s velkým oktanovým číslem. Při výrobě kvalitních benzínů se pak oktanová díra vyplní lehkým izomerátem, což je směs převážně *iso*-pentanů a *iso*-hexanů, destilující přibližně uprostřed kritického rozmezí 50–90 °C. Tento proces musely v posledních letech zavést všechny rafinerie, aby mohly vyrábět kvalitní benzíny.

2.3.3.4 Alkylace

Podstatou je syntéza vysokooktanových *iso*-alkanů, tzv. alkylátu. Používá se pro zvýšení oktanového čísla benzínu v oblasti destilace kolem 100 °C a tím i celého produktu v případech, kdy nesmí benzín obsahovat velké procento aromátů. Alkylát se vyrábí reakcí alkanů s alkeny. V praxi se vychází z uhlovodíků C₄, tzn. z *iso*-butanu a butenu a v reakčním produktu převládají rozvětvené uhlovodíky s osmi uhlíky v molekule s oktanovým číslem kolem 100 jednotek. Tato technologie je nejdražší z výše uvedených (kap. 2.3.3) a ve všech rafineriích není ještě zavedena. Lze dodat, že nahradila dříve používanou jednoduchou polymeraci, která byla jednou z prvních metod používaných pro zvýšení oktanového čísla.

2.3.3.5 Další procesy

Dalším zdrojem složek pro výrobu benzínu může být pyrolýza, tj. intenzivní tepelné štěpení ropných frakcí, jehož hlavními produkty jsou ethylen, propylen, ale vznikají i buteny, palivové frakce a pyrolyzní olej. Všechny tyto produkty se vyznačují velkým obsahem olefinů, frakce s bodem varu kolem 100 °C a vyšším, též velkým obsahem aromatických uhlovodíků. Frakce složená převážně z butanů a butenů, tzv. C₄-frakce, se přidává v malém množství, například do 2 %, pro zvýšení tlaku par benzínu pro zimní období. Zdroje jsou

rozmanité, získává se z nejlhčích podílů ropy, ze štěpných procesů, z hydrorafinačních a hydrokrakovacích procesů [2].

2.3.4 Neuhlodíkové vysokooktanové složky benzínu

Jako vysokooktanové složky benzínu lze také použít některé alkoholy a ethery. Líh se používal již začátkem minulého století jako složka benzínu zvyšující oktanové číslo, tj. v době, kdy ještě neexistovaly výše popsané procesní způsoby (kap. 2.3.3). Na používání lihu vyráběného ze zemědělských plodin měla ve třicátých letech zájem tehdejší agrární strana v bývalé ČSR. Prosadila v roce 1932 zákon, podle kterého se muselo do benzínu přidávat 20 % lihu. V armádě byla používána „terénní směs“ bi-bo-li s oktanovým číslem 85 složená z 50 % benzínu, 20 % benzolu a 30 % lihu. Zájem o zvyšování kompresního poměru měli zejména konstruktéři leteckých motorů, které musí při minimální hmotnosti dávat co největší výkony, takže v této době i palivo pro historicky známé lety Praha – Chartúm bylo složeno z benzínu, benzolu a lihu.

Návrat ke kyslíkatým sloučeninám byl pak zaznamenán v sedmdesátých letech v souvislosti s tzv. ropnou krizí, jako snaha nahradit ropné uhlodíkové složky složkami jiného původu. Pro podporu těchto snah bylo využito i toho, že kyslíkaté sloučeniny také zvyšují odolnost proti klepání a zlepšují spalování. Této skutečnosti lze při výrobě benzínu využít, ale je třeba brát v úvahu, hlavně pokud se do benzínu přidává methanol nebo ethanol, že se tímto způsobem výrazněji zvýší OČVM (oktanové číslo zjištěné výzkumnou metodou), kdežto OČMM (oktanové číslo zjištěné motorovou metodou) se zvyšuje jen málo nebo nepatrně, takže přidávkem těchto alkoholů se zvýší hodnota citlivosti, tj. rozdílu OČVM minus OČMM. Při formulování dnešních vysokooktanových benzínů již neplatí stará zkušenost, že alkohol významně zvýší oktanové číslo, získaná v době, kdy oktanová hladina benzínů byla nízká. Pokud je dnes téměř 100 jednotek, jsou již alkoholy na zvýšení méně účinné. S tím je třeba počítat v současné době, kdy začíná další éra přidávání lihu jako obnovitelného zdroje energie do benzínu.

2.3.4.1 Vyšší alkoholy a ethery

Benzín může obsahovat vyšší alkoholy a ethery. Vyšší alkoholy fungují jako stabilizátory potlačující vylučování vody z benzínu obsahujícího methanol nebo ethanol při snížení teploty. Běžný název pro tyto látky je též kosolventy, protože zlepšují rozpustnost vody v benzínu. Tyto alkoholy a ethery, vzhledem k tomu, že obsahují kyslík, též zlepšují spalování benzínu, takže se snižuje obsah CO, případně dalších škodlivin ve výfukových plynech. Je však omezena použitelnost těchto látek co do druhu a množství. Jednak je stanoveno, že jsou přípustné jen mono alkoholy a ethery s bodem varu ne vyšším, než je požadovaný konec destilace benzínu a ethery s pěti nebo více atomy uhlíku, jednak je stanovena horní hranice obsahu každé z těchto látek. Požadavkem, aby celkový obsah kyslíku v benzínu nebyl větší než 2,7 % hm., omezuje celkový přírůstek těchto kyslíkatých sloučenin. Pro jejich kvalitu nejsou žádné zvláštní požadavky [2].

Mezi nejrozšířenější okysličovadla ve Spojených Státech Amerických patří ethanol, methyltercbutylether (MTBE) a tercamlmethylether (TAME). Ethyltercbutylether (ETBE) je další ether, který by se mohl pro tento účel použít.

Z mnoha technických důvodů je MTBE nejatraktivnější okysličovadlo. Má nízký tlak par, lze ho míchat s jinými druhy paliv bez oddělení fází a má výhodné oktanové vlastnosti. Pokud okysličovadla dosáhnou uznání jako paliva pro motorová vozidla, bude největším přispěvatelem zřejmě methanol, jež se vyrábí ze syntetizovaného plynu pocházejícího z methanu.

Vyšší alkoholy mohou mít také potenciál jako motorová paliva. Tyto alkoholy se vyrábějí při teplotách pod 300 °C reakcemi s mědí, oxidem zinečnatým a oxidem hlinitým za použití draslíku jako katalyzátoru. *iso*-butylalkohol je obzvláště důležitý díky jeho vysokému oktanovému číslu. Tento alkohol může za pomoci katalyzátoru reagovat s methanolem a tím dát vzniknout MTBE. Ačkoliv je v současné době levnější vyrábět *iso*-butylalkohol z *iso*-butylenu, může být syntetizován ze syntetického plynu za pomoci oxidu zinečnatého jako katalyzátoru při teplotách vyšších jak 400 °C [1].

Zvyšování oktanového čísla přísadami

Dnes už jen historickou možností zvyšování oktanového čísla automobilového benzínu je použití přísad typu organokovových sloučenin, dříve nazývaných antidektonátory, v dnešní terminologii přísady zvyšující oktanové číslo nebo přísady zvyšující odolnost proti klepání. Přísady obsahující olovo byly po dlouhá desetiletí nejlevnějším prostředkem pro zvyšování oktanového čísla, i když tento způsob zvyšování měl svá omezení. Zákaz používání olovnatých přísad už platí téměř ve všech zemích světa, a pokud jde o jiné sloučeniny obsahující kovy, které mohou zvyšovat oktanové číslo, má zákaz jejich používání rovněž obecnou platnost, až na dočasné výjimky. Pripadají v úvahu pouze sloučeniny neobsahující kovy, ale ty jsou málo účinné, takže jejich použití by bylo drahé, pravděpodobně dražší než procesní způsoby [1].

Přísady do paliv

Přísady do paliv jsou používány od dvacátých let, protože těmito látkami lze zlepšit některé vlastnosti paliv, což bylo ve všech obdobích žádoucí. V některých případech se zlepšení dosahuje s menšími náklady než technologickými procesy, v jiných případech, kdy technologie již nestačí nebo není k dispozici, je použití přísady jediná možnost, jak zlepšit vlastnost paliva, nebo dosáhnout její nadstandardní úrovně. Některé přísady se přidávají do paliv už v průběhu výroby, aby zlevňovaly výrobní proces a aby bylo s menšími náklady dosaženo vlastností vyžadovaných normou. Jiné přísady se přidávají buď v průběhu distribuce, nebo až těsně před použitím, například před tankováním paliva do nádrže vozidla. Pak se mluví o povýrobní aditivaci. Pro poslední zmíněný způsob aktivace paliv jsou přísady dodávány jako přípravky v drobném balení, v různých firemních formulacích obsahujících často směs několika druhů přísad. Na obalech těchto přípravků je pak uvedeno, které vlastnosti paliv přípravek zlepšuje.

Normy pro automobilové benzíny povolují nebo i doporučují, výjimečně i požadují přidávání přísad do těchto paliv. Například existuje-li riziko oddělení vody, musí být přidána antikoroziční přísada. V jiných případech je použití přísady nutné pro dosažení některých vlastností, například požadované stability benzínů, pro zlepšení nízkoteplotních vlastností apod.

Pokud jde o chemické složení, je třeba zdůraznit, že žádná přísada ani přípravek do paliva pro spalovací motory nesmí obsahovat kovy, kromě jediné dočasné výjimky, kterou tvoří přísady nebo přípravky typu AVSRA (Anti Valve at Recession Additive – přípravek proti zatloukání výfukových ventilů), v České republice tyto produkty obsahují organickou sloučeninu draslíku, dobře rozpustnou v benzínu.

V minulosti to byly především olovnaté sloučeniny, přidávané pro zvýšení oktanového čísla. V současné době jsou to antioxidanty, deaktivátory kovů a protikorozní přísady. Některé rafinerie přidávají již při výrobě detergentní přísadu, ale hlavní podíl detergentních přísad je přidáván až v distribuční etapě, respektive na jejím samém začátku. Při expedici z rafinerie si jednotlivé obchodní firmy nechávají přidávat své formulace detergentů a dalších přísad. Přidávání se obvykle provádí dávkováním *in line* při plnění autocisteren.

2.3.5 Charakteristiky jednotlivých typů přísad do benzínu

2.3.5.1 Přísady zvyšující oktanové číslo

Začátek vývoje se datuje do období kolem roku 1920, údajně historicky nejstaršími přísadami byly jód a později anilin, použitý v roce 1919. Už v roce 1920 použil Thomas Midgley tetraethylolovo (TEO). Následovalo tetramethylolovo (TMO) a jejich kombinace, které pak sloužily sedm desetiletí jako nejlevnější prostředek ke zvyšování oktanového čísla automobilových i leteckých benzínů.

Celá tato éra přidávání sloučenin olova nebo dalších kovů do automobilových benzínů kolem roku 2000 definitivně skončila.

- **Olovnaté přísady**

Pokud jde o chemii, používaly se různé, ale velmi podobné sloučeniny olova, klasické byly tetraethylolovo (TEO), tetramethylolovo (TMO). Často se používaly i jejich směsi. Vzhledem k některým přednostem byly připravovány i tzv. „chemické směsi“. Jejich podstatou je, že na centrálním atomu olova jsou navázány nikoliv čtyři stejné ethylové skupiny, ale jen jedna, dvě nebo tři ethylové skupiny a k tomu tři, dvě nebo jedna methylová,

takže vznikají všechny možné kombinace. Byly pak prováděny různé studie a zkoumáno, která kombinace je pro který benzín účinnější a výhodnější. Tyto sloučeniny mají pochopitelně různý bod varu, tetraethylolovo má 110 °C, tetramethylolovo 199 °C, ostatní kombinace vyplňují tento teplotní interval. Aplikace různých variant vycházela z toho, že vhodně zvolenou kombinací, tzn. volbou vhodného bodu varu, lze zvyšovat oktanové číslo benzínu v oblastech destilační křivky, kde je nedostatečné.

Ve dvacátých letech, když ještě neexistovaly rafinerské technologie na zvyšování oktanového čísla a přímé destiláty z ropy měly oktanové číslo sotva 60 jednotek, s přidavkem TEO odpovídajícím koncentraci 0,8 g Pb/litr dosahovalo zvýšení oktanového čísla o 15 jednotek a tím účinnost motoru o 15–20 %. V období od roku 1935 do roku 1970 se přidávalo maximálně 0,5–0,6 g Pb/litr, oktanové číslo se zvyšovalo o 6–7 jednotek a náklady činily pouze 1–2 % ve srovnání s procesními způsoby.

V sedmdesátých letech již začali výrobci v USA instalovat do nových vozidel katalytické konvertory, aby snížili emise. Obsah olova v benzínu pak musel být pronikavě snížen, protože olovo rychle ničilo katalyzátor. V roce 1974 byl zaveden bezolovnatý benzín, pro který byl stanoven maximální obsah olova 0,013 g/litr. Evropa se dala touto cestou až v osmdesátých letech, nejprve se snižoval obsah olova a v roce 1989 byl uveden první bezolovnatý benzín na trh.

- **Jiné organokovové látky**

Existuje celá řada sloučenin, které zvyšují oktanové číslo benzínu. V osmdesátých letech byl odzkoušen velký počet nejrůznějších chemických látek ve snaze nahradit olovnaté sloučeniny. Nejznámější náhradou je methylcyklopentadienyl mangan trikarbonyl (MMT). Vyráběla ho firma Ethyl Corporation a byl používán v kombinaci s olovnatými sloučeninami i samotný. Ačkoliv je pro katalyzátor méně toxický než olovnaté sloučeniny, nebyl schválen pro používání.

Jako další organokovové sloučeniny zvyšující oktanové číslo je možné uvést pentakarbonyl železa, ferocen, karbonyl niklu a tetraethylcín. Žádná z těchto látek se z důvodu toxicity, ceny a nežádoucích vedlejších vlivů v praxi neuplatnila, mimo jiné také

proto, že produkty spálení způsobují abrazivní opotřebení motoru. Byly zkoušeny a navrženy také sloučeniny obsahující prvky vzácných zemin, jako yterbium, praseodym a neodym.

- **Příspěvky neobsahující kov**

Kromě kovových existují i antidetonátory neobsahující kovy, jejichž účinnost je však podstatně menší. Firma Shell popsala ve své knize kolem 900 sloučenin, které zvyšují oktanové číslo. Nebyla však nalezena látka, která by nahradila olovnaté sloučeniny, účinná v malém množství, levná a přitom na rozdíl od olova ekologicky nezávadná [2]. Některé z popsaných látek mají hodnotu oktanového čísla až 300 jednotek. Jako „nekovové“ sloučeniny jsou účinné například jód, anilin, N-methylalanin, ale nikoliv v současných benzínech. Už 1 % anilinu zvyšovalo OČVM benzínu vyrobeného jako přímý destilát z 60 na 80 jednotek. U benzínů s OČVM nad 90 je účinek nesrovnatelně menší.

2.3.5.2 Antioxidanty (inhibitory oxidace) v benzínu

Benzíny jsou náchylné k oxidaci, zejména na světle, za vzniku pryskyřic, které pak při větším obsahu vytvářejí úsady v sacím systému motoru a na sacích ventilech, takže může dojít až k jejich zalepení ve vodítkách a zůstávají otevřené. Nejméně stálou složkou benzínu jsou olefiny. Ještě méně stálé diolefiny by se v benzínu neměly vůbec vyskytovat. Oxidační stálost (odolnost proti oxidaci) lze přidávkou malého množství antioxidantů výrazně zvýšit. Lze použít aminové i fenolické typy, například alkyl-*p*-fenylendiamin, alkyl-*p*-aminofenoly a alkylfenoly. Tyto přísady rozkládají peroxidové radikály. Účinné jsou již v množství 10–20 ppm a měly by být přidávány do benzínu ihned po jeho vyrobení. Dříve sloužily také ke stabilizaci olovnatých sloučenin, které během skladování benzínu podléhaly rozkladu.

2.3.5.3 Antikoroziční přísady do benzínu

Při aplikaci ropných výrobků je vždy nutné posoudit nebezpečí koroze a podle jeho stupně zvolit prevenci. V prvním období rafinerských výrob paliv musela být věnována velká pozornost kontrole přítomnosti korozivních sloučenin síry v benzínu. Současné technologie používající hluboké odsíření hydrorafinačními procesy minulá nebezpečí prakticky úplně eliminují, takže se korozivní sírné sloučeniny v automobilových palivech prakticky

nevyskytují. Klasický uhlovodíkový hluboce odsířený benzín nezpůsobuje koroze žádných kovových materiálů, které se vyskytují v palivové soustavě. Není však schopen ochránit kovové povrchy před rezivěním v přítomnosti vody. Pokud benzín obsahuje alkoholy, může docházet k vyloučení rozpuštěné vody při větším poklesu teploty. Potom je nebezpečí rezavění veškerých nechráněných ocelových povrchů a také některých lehkých slitin, typicky materiálů karburátorů. Z tohoto důvodu se výslovně požaduje, aby dodavatel zjistil, že se voda nebude oddělovat za klimatických podmínek v místě spotřeby benzínu a pokud je riziko oddělování, musí být přidána protikorozi přísada.

Korozi potlačuje celá řada látek, v současné době dodávané komerční produkty jsou účinné už od koncentrací desítek ppm.

2.3.5.4 Deaktivátory kovů

Stopová množství kovů a jejich sloučenin pocházejících z ropy nebo z výrobního zařízení podporují oxidační reakce v benzínu. Nejaktivnější je měď. Deaktivátory kovů vytvářejí s mědí chaláty a takto vázaná měď už nefunguje jako katalyzátor oxidace. Příkladem přísady tohoto typu je N, N'-disalicyliden-1,2-propandiamin.

2.3.5.5 Přísady proti zamrznání vody

Nebezpečí přítomnosti volné vody a její zamrznutí při podnulových teplotách se týká kapalných i zkapalněných paliv. V automobilovém benzínu funguje bezvodý methanol nebo líh, ale také aceton a jiné ketony, které jsou účinnou složkou přípravků vyskytujících se na trhu. Zabraňují zamrznání vody v palivovém potrubí, u karburátorových motorů tvorbě ledu v karburátoru a v sacím potrubí tím, že s vodou vytvářejí nemrznoucí směs. Jiným způsobem ochrany proti ledu je přidavek povrchově aktivních látek, které zabraňují tomu, aby se led vytvořený v karburátoru mohl pevně uchytit na vnitřních plochách.

2.3.5.6 Mazivostní přísady

V poslední době se objevily na trhu mazivostní přísady do automobilového benzínu. Při použití je přísada nepřetržitě předávána s palivem do spalovacího prostoru, část přísady

ulpívá na válcové stěně a zmenšuje koeficient tření olejového filmu. Mazivostní přísada se postupně dostává do motorového oleje, takže po určité době funguje i v dalších mazaných místech a lze zaznamenat další snížení třecích ztrát v motoru.

2.3.6 Vlastnosti a složení paliv ve vztahu k požadavkům životního prostředí

Automobily poháněné spalovacími motory jsou významnými zdroji látek znečišťujících ovzduší. Protože ve spotřebě naprosto převládají paliva složená z uhlovodíků, vzniká jejich spálením obrovské množství oxidu uhličitého, z jedné tuny uhlovodíkového paliva přibližně tři tuny CO₂. Z výfuků automobilů dále vychází vodní pára, dusík z nasátého vzduchu a v malém množství celá řada látek, z nichž některé jsou dokonce klasifikovány jako toxické pro lidský organizmus a všechno živé na planetě. Automobilové benzíny dokonce významně znečišťují ovzduší ještě předtím, než se v motoru spálí, protože při všech manipulacích se z nich v nezanedbatelné míře odpařují nejtěkavější složky. Teprve v posledních deseti letech byla přijata přísná opatření podstatně redukcující kontaminaci ovzduší uhlovodíky z benzínu.

2.3.6.1 Vliv složení paliva na složení emisí

Existují relace mezi druhy paliva a složením emisí. Přibližně platí, že složení emisí do jisté míry „kopíruje“ složení paliva v tom smyslu, že vyskytuje-li se v nějakém palivu určitá složka, například některý uhlovodík nebo kyslíkatá látka, ve výrazné převaze, lze očekávat, že i v emisích se bude vyskytovat v převažujícím množství. Pochopitelně, záleží také na tom, jak snadno či nsnadno se spaluje.

2.3.6.2 Úniky těkavých složek benzínu do ovzduší

Těkavost automobilového benzínu je považována za důležitý ekologický parametr, protože ovlivňuje unikání nejlehčích uhlovodíků z benzínu do ovzduší.

Složení unikajících par benzínu není pochopitelně stejně jako složení benzínu, protože v parách zcela převažují nejtěkavější uhlovodíkové složky benzínu. Obvykle tvoří hlavní podíl uhlovodíky s pěti uhlíky, pokud však obsahuje benzín i více procent uhlovodíků se

čtyřmi uhlíky, může mít tato skupina největší zastoupení, menší podíl tvoří skupina uhlovodíků C₆, uhlovodíky C₈ a vyšší jsou zastoupeny jen ve velmi malé míře [2].

2.4 Metody analýzy benzínů

Vlastnosti a složení benzínů se v dnešní době zjišťuje mnoha metodami. Blízká infračervená spektroskopie (NIR) je nedestruktivní měřicí metoda založená na vibrační spektroskopii. Je to technika analyzující vícesložkové systémy, jako jsou chemické produkty ropy, rafinace a petrochemie. Pro klasifikaci benzínů se používají například: lineární diskriminační analýza (LDA), kvadratická diskriminační analýza (QDA), regulovaná diskriminační analýza (RDA), měkké nezávislé modelování třídy analogie (SIMCA), metoda částečných nejmenších čtverců (PLS), pravděpodobnostní neuronové sítě (PNN) a vícevrstvý perceptron (ANN-MLP). Ve všech případech byla NIR spektroskopie účinná pro účely klasifikace benzínů v porovnání s nukleární magnetickou rezonancí (NMR) nebo plynovou chromatografií (GC). Metoda umělé neuronové sítě (ANN-MLP), na základě analýzy hlavních komponent, nebyla zdaleka tak efektivní, přinesla horší výsledky, než se očekávalo [5].

Metoda karbonové nukleární magnetické rezonance (C-13 NMR) poskytuje originální a alternativní přístup k prověřování kvality obchodních benzínů. Společnost SIMCA (Soft Independent Modelling of Class Analogy) prováděla po dobu několika měsíců spektroskopické měření obchodních vzorků benzínu na čerpacích stanicích, dokud nedefinovala benzíny do tříd. Vládní laboratoře by mohly používat tuto metodu jako rychlou screeningovou analýzu pro zjišťování znehodnocení paliv [6].

Odhad fyzikálně-chemických parametrů, jako jsou body destilace a relativní hustoty stále hraje důležitou roli v kontrole kvality benzínu a podobných hmot. Jejich měření vyžaduje specifické vybavení a jsou časově náročná. Alternativní metodou získávání destilačních bodů a relativní hustoty je vícerozměrná analýza s pomocí dvourozměrné plynové chromatografie a detekcí ionizačním plamenem (GC x GC-FID). Benzínové vzorky, dříve testovány standardními metodami, byly použity k výstavbě regresních modelů, které byly externě ověřeny. Modely pro body destilace byly vytvořeny užitím několika výběrových metod, zatímco model relativní hustoty byl vytvořen s využitím celých chromatogramů.

Výsledky naznačují, že GC x GC-FID v kombinaci s vícerozměrnou analýzou mohou být používány ke zjištění fyzikálně-chemických vlastností benzínů.

Komplexní dvourozměrná plynová chromatografie ve spojení s „time of flight“ hmotnostní spektrometrií (GC x GC TOF MS) byla používána pro charakterizaci aromatických sloučenin přítomných ve velmi těžkých plynových olejích (EHGO) z Brazílie. Látky byly zařazeny do skupin na základě jejich rozdělení na chromatografické koloně. Mnoho aromatických uhlovodíků, především polycyklické aromatické uhlovodíky a sítě sloučeniny, byly a identifikovány jako chryseny, fenantreny, peryleny, benzonaftothiofeny a alkylnaftothiofeny. GC x GC TOF MS je vynikající technika pro charakterizování molekulárního složení aromatických frakcí z EHGO vzorků. Navíc, zpracování dat umožnilo kvantifikaci aromatických sloučenin, ve třídě i individuálně pomocí externích standardů [7].

Znehodnocování paliv je spojeno se znečišťováním ovzduší. Různé klíčové vlastnosti benzínů byly testovány americkou společností Society for Testing and Materials. Výsledky ukazují na velké fluktuace palivových vlastností mezi ropnými společnostmi. V této studii byly tři vzorky benzínů falšovány 5, 7 a 10% přídavky petroleje. Tyto vzorky byly analyzovány následujícími charakteristikami pro rozpoznání příměsí v benzínu: chromatografickou analýzou, atmosférickou destilací a testováním filtračním papírem. První dvě metody jsou vědecké přístupy k detekci příměsí benzínů, třetí metoda je užitečná v maloobchodních prodejnách. Tato metoda dala důraz na odhalování petroleje jako příměsí do benzínu systémem PDS (veřejným distribučním systémem). Nejčastěji je takto znehodnocován benzín v Asii, kde díky tomu dochází ke snížení jeho ceny [8].

Z výše uvedeného výčtu metod plyne, že nejčastěji používanými analytickými metodami pro srovnávání kvality benzínů jsou různé druhy plynové chromatografie.

2.5 Plynová chromatografie

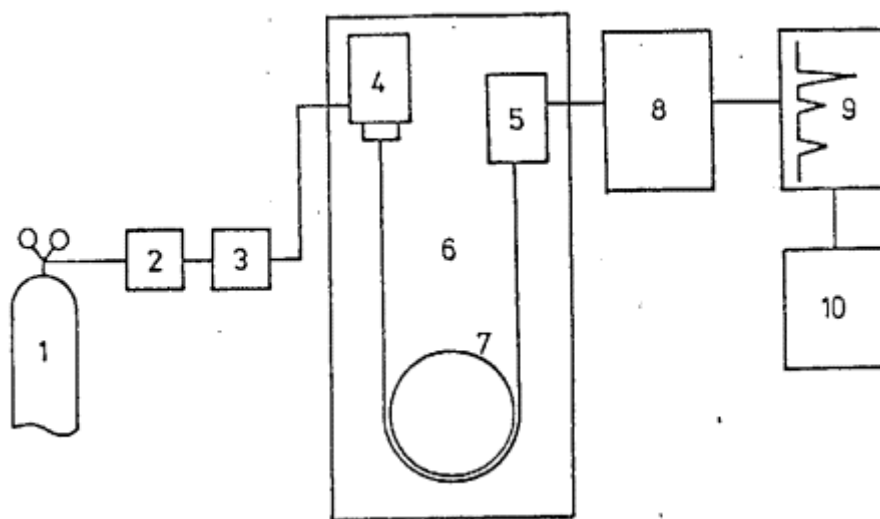
2.5.1 Historie

Objev chromatografie sahá do devadesátých let 19. století a je spojován se jménem ruského botanika M. Cvěta, který použil skleněnou kolonu naplněnou uhličitánem vápenatým pro dělení a izolaci barviv z rostlinných extraktů. Název metody vznikl spojením řeckých slov „barva“ a „psát“. I přes svou mimořádnou úspěšnost byla metoda chromatografie nadlouho zapomenuta a byla „znovu objevena“ Martinem a Syngem v roce 1941. Ti ve svých pracích položili exaktní teoretické základy procesu separace a dokumentovali mimořádný praktický význam chromatografie. Oba za svůj příspěvek k rozvoji chromatografie získali v roce 1952 Nobelovu cenu. V souvislosti s rozvojem chemického průmyslu po druhé světové válce došlo k dalšímu rychlému vývoji v oblasti separačních metod. Jednotlivé chromatografické techniky si svůj mimořádný praktický význam drží až do současnosti [9].

Plynová chromatografie se stala v průběhu posledních dvou desetiletí jednou z nejrozšířenějších analytických metod. Důvodem pro její rychlé pronikání do praxe nejrůznějších průmyslových odvětví i použití v řadě vědních oborů je jednak její rozsah použití i pracovní možnosti. Plynovou chromatografií lze analyzovat nejen plyny, ale i všechny látky, které lze definovaným způsobem převést v páry, ať již jde o kapaliny nebo látky tuhé. GC je metodou s vysokou separační účinností, velmi citlivou a rychlou, která dovoluje pracovat s nanogramovým i pikogramovým množstvím vzorku [10].

2.5.2 Aparatura a pracovní postup

Plynově chromatografická měření jsou prováděna na přístroji, jehož podstatnou částí jsou: zdroj a regulace proudu nosného plynu; dávkovací systém; kolona; detekční zařízení; termostaty pro dávkovač, kolonu a detektor; zapisovač a vyhodnocovací systém (obr. 1).



Obrázek č. 1 – Blokové schéma plynového chromatografu: 1 – tlaková nádoba, 2 – čistící zařízení, 3 – regulační zařízení, 4 – dávkovací zařízení, 5 – detektor, 6 – termostatování, 7 – kolona, 8 – vyhodnocovací zařízení, 9 – zapisovací zařízení, 10 – chromatogram [11].

Ze zdroje plynu, kterým bývá většinou tlaková nádoba (1), prochází plyn čistícím zařízením (2), které zbavuje plyn nežádoucích příměsí a regulačním zařízením (3), které zajišťuje konstantní průtok plynu kolonou. Dávkovacím zařízením (4) je vorek vpraven do proudu nosného plynu a spolu s ním vstupuje do kolony (7). Za vhodně zvolených podmínek dochází v koloně k rozdělení směsi na jednotlivé složky. Tyto složky jsou proudem nosného plynu převáděny z kolony do detektoru (5), který bývá spojen přímo se zapisovačem (9). Součástí moderních přístrojů je i vyhodnocovací zařízení (8), kterým jsou různé typy integrátorů, resp. počítačů. Dávkovač, kolona a detektor vyžadují termostatování (6) – regulaci teploty. Výsledkem chromatografického procesu je grafický záznam, chromatogram (10), který představuje závislost signálu detektoru na čase resp. na množství plynu prošlého kolonou. Správná interpretace chromatogramu nám umožní získat prakticky všechny potřebné informace. Může nám poskytnout výpověď o vhodnosti volby všech pracovních parametrů, o zvolené pracovní technice, o účinnosti dělení složek směsi, o kvalitativním i kvantitativním zastoupení složek ve směsi. Z tvaru chromatografických křivek lze potvrdit teoretické závěry respektive využít těchto znalostí při volbě vhodného systému a určit optimální podmínky chromatografické separace [10].

2.5.3 Požadavky na přístrojové vybavení

Regulace tlaku a průtoku nosného plynu: Viskozita a hustota nosného plynu a v důsledku toho i tlakový spád v koloně se mění s teplotou. Při použití koncentračně závislého detektoru musí být udržován konstantní průtok, u hmotových detektorů musí přístroj pracovat za konstantního tlaku.

Dávkování: Aby se dosáhlo rychlého odpaření vzorku s širokým rozsahem bodu varu a nedošlo k frakcionaci na koloně, je třeba používat dávkovače s malým mrtvým objemem. Nejlépe vyhovuje přímé dávkování na kolonu.

Termostatování (kap. 2.5.4): Vhodný systém termostatování je nejdůležitější předpoklad této pracovní techniky. Je nutné termostatovat odděleně dávkovač, kolonu a detektor. Detektor a dávkovač je výhodné udržovat při izotermální teplotě odpovídající maximální teplotě analýzy. Kolona musí být během analýzy rychle a přesně vyhřívána a po skončení rychle ochlazená na počáteční teplotu. Tyto požadavky splňují nejlépe vzdušné termostaty.

Kolony: Je možné použít jak náplňové (kap. 2.5.5.1), tak kapilární kolony (kap. 2.5.5.2). Výhodné je použití jako náplní kolon pevných absorbentů vzhledem k jejich dobré teplotní stabilitě.

2.5.4 Termostatování

Jedním z kritických parametrů chromatografického experimentu je teplota a její stabilita. Z těchto důvodů je třeba termostatovat dávkovací prostor, kolonu i detektor. Jelikož teplota těchto tří částí různým způsobem ovlivňuje chromatografickou analýzu, bývají tyto prostory termostatovány odděleně a většinou udržovány při různých teplotách tak, jak odpovídá jejich optimální funkci.

Dávkovací prostor musí být udržován na teplotě, která zajišťuje rychlé zplynění vzorku, aby pomalým odpařováním nedocházelo ke snížení účinnosti separace. Na druhé straně je třeba dávat pozor, aby se vlivem příliš velké teploty vzorek nerozkládal. V případě dávkování plynů konstantní teplota zaručuje i konstantní objem vzorku zaváděného do kolony.

Teplota kolony závisí na požadavcích chromatografické analýzy. Je zřejmé, že vliv teploty na chromatografický děj není zcela jednoznačný. Při vlastní separaci je vhodné používat co nejnižších teplot, zatímco pro rychlost analýzy je nutno používat teplot co nejvyšších. Pro přesná měření retenčních dat je kladen požadavek, aby teplota byla v celém termostatovaném prostoru a v širokém teplotním rozsahu udržována s přesností $\pm 0,01$ °C.

Termostatování detektoru závisí do značné míry na použitém detekčním zařízení. Obecně je nutné především zabránit kondenzaci vzorku jak v detektoru, tak ve spojích mezi kolonou a detektorem. Stabilita a citlivost tepelně vodivostního detektoru závisí na stabilitě teploty. U plamenově ionizačních detektorů není kontrola teploty tak kritická. Je však nutno dbát, aby při hoření nedocházelo ke kondenzaci vody nebo vedlejších produktů.

2.5.5 Typy kolon

Až do roku 1957 se používaly pouze náplňové kolony se sorbenty nebo nosiči pokrytými stacionární fází. Po roce 1957 byly zavedeny kapilární kolony, kde funkci nosiče zastávají vnitřní stěny kapiláry. Postupně byly uvedeny další nové typy kolon, které jsou modifikací těchto dvou základních typů.

Náplňové a kapilární kolony se liší především permeabilitou. U náplňových kolon závisí permeabilita na velikosti částic náplně, zatímco u kapilárních kolon je funkcí vnitřního průměru kapiláry a je řádově 100 až 1000 krát vyšší.

2.5.5.1 Náplňové kolony

Náplňové kolony obsahují buď adsorbent (GSC) (kap. 2.5.7) nebo nosič pokrytý kapalnou stacionární fází (GLC). Materiálem kolony je nejčastěji sklo nebo nerez ocel (ostatní materiály, jako např. měď, jsou vzhledem k možné katalytické aktivitě méně vhodné).

Nosiče bývají většinou porézní, ale mohou být i neporézní, jako jsou skleněné nebo kovové kuličky, spirálky apod.

Konvenční náplňové kolony jsou nejstarším typem kolon používaných v plynové chromatografii. Jejich výhody jsou snadná příprava, vysoká zátěž a z toho plynoucí možnost

použití méně citlivých detektorů. Vzhledem k nízké permeabilitě a nízké optimální průtokové lineární rychlosti je rychlost analýzy u těchto kolon menší než u většiny ostatních typů.

Aby se zachovaly výhody konvenčních náplňových kolon, byly vyvinuty kolony s neporézním nosičem, pokrytým porézní vrstvou. Jsou to kolony s náplní skleněných kuliček, jejichž povrch je pokryt porézními částicemi menšími než 1 μm . Tím se zvýší povrch nosiče a množství kapalné fáze, které lze zakotvit a tedy i zátěž, avšak zůstanou zachovány některé výhody, jako jsou větší permeabilita a rychlost analýzy.

2.5.5.2 Kapilární kolony

V kapilárních kolonách funkci nosiče zastávají vnitřní stěny kapiláry, které jsou pokryty kapalnou stacionární fází. Používají se kapiláry z nerez oceli nebo skla, vnitřního průměru 0,2–0,5 mm, délky až 200 m. Kapilární kolony jsou dnes používány častěji než kolony náplňové.

Bylo vyvinuto několik dalších typů kapilárních kolon. Jedním z nich jsou kapilární kolony s porézní vrstvou, u nichž hladký povrch stěn kapiláry je nahrazen jednotnou porézní vrstvou nosiče. Jiným příkladem jsou plněné kapilární kolony. Náplně mohou být uloženy pravidelně nebo nepravidelně. Mezi nepravidelně plněné kolony patří aerogelové kolony a náplňové kapilární kolony Halaszovy.

2.5.6 Chromatografické nosiče

Pro účinnou chromatografickou separaci je důležitá i volba vhodných nosičů zakotvených kapalin. Materiál k tomuto účelu používaný musí mít určité fyzikálně-chemické vlastnosti (specifický povrch, velikost a distribuci pórů) i chemické vlastnosti (inertní chování jak vůči zakotvené kapalině, tak složkám analyzované směsi). Je důležitá i velikost částic nosiče a šířka frakce, které ovlivňují homogenní uložení náplně v koloně.

Velký specifický povrch může nepříznivě ovlivnit průběh analýzy, neboť vedle rozpouštění v zakotvené kapalině se může uplatňovat i adsorpce na povrchu nosiče, což vede k asymetrii píků.

Pro dělicí účinnost je neméně důležitá velikost a distribuce pórů nosiče. Na základě dlouholetých experimentálních zkušeností se ukázalo, že nejvhodnější jsou nosiče s úzkou distribucí pórů pohybující se v rozmezí 0,5–1,5 μm .

Další vlastností, která nepříznivě ovlivňuje dělení, je chemická aktivita nosiče. Existuje jen velmi málo nosičů, které jsou inertní (polyethylen, polytetrafluoroethylen). Většinou se však užívají nosiče silikátového typu.

2.5.7 Adsorbenty

V počáteční fázi vývoje plynové chromatografie byly tuhé absorbenty užívány jako náplně kolon pro dělení permanentních plynů a nízkovroucích kapalin. Pro analýzu širšího okruhu látek nebylo možné klasické absorbenty použít. Použití stacionární kapalně fáze tyto nedostatky odstranilo.

Do plynové chromatografie byly zavedeny též látky o definované a jednotné velikosti pórů a to jak přírodní, tak synteticky připravené zeolity, porézní skla, porézní polymery a klasické adsorbenty (silikagel) [12].

2.5.8 Základní typy detektorů

2.5.8.1 Detektor tepelné vodivosti (TCD)

Detektor tepelné vodivosti měří změny tepelné vodivosti plyné směsi, které jsou způsobeny přítomností eluované látky v nosném plynu. Tepelná vodivost je funkcí velikosti molekul, jejich hmotnosti a teploty. Měření TCD (Thermal Conductivity Detector) je založeno na sledování změn elektrické vodivosti čidla způsobených změnou teploty při průchodu plyné směsi měřicí celou. V důsledku přenosu tepelné energie prostředím dojde k ustavení teplotního gradientu. Za stacionárních podmínek je množství přenášeného tepla úměrné tepelné vodivosti proudící plyné směsi a rozdílu teplot měrného čidla a stěn cely.

2.5.8.2 Detektor elektronového záchyty (ECD)

V roce 1960 bylo v metodice plynové chromatografie využito ionizace eluované látky záchytem elektronu. Výrazná závislost odezvy některých atomů a funkčních skupin k podmínkám měření vede k širokému rozšíření detektoru ECD (Electron Capture Detector).

Princip měření vychází z využití elektronegativity eluovaných látek. Mechanismus záchyty je výrazně závislý na energii kolidujícího elektronu. V důsledku záchyty elektronu se změni rychlost transportu náboje v elektrickém poli a zvýší se pravděpodobnost rekombinace. Tyto děje se projeví okamžitým poklesem ionizačního proudu. S rostoucí koncentrací se zvyšuje pravděpodobnost přímé ionizace, jejíž výsledek postupně převáží nad rekombinačním dějem a signál se změni na kladný.

Základní proud detektoru elektronového záchyty je relativně velký při srovnání s ostatními typy ionizačních detektorů. Z podmínek měření vyplývá, že je žádoucí měřit při vyšším základním proudu, který odpovídá největší koncentraci volných elektronů a tak největší pravděpodobnosti záchyty elektronu.

Odezva ECD je součtem všech dějů probíhajících v efektivním objemu detektoru po dobu eluce látky. Během eluce klesá parciální tlak nosného plynu, a proto klesá základní proud. Eluovaná látka podléhá ionizaci záchytem i přímé ionizaci primárními elektrony.

Detektor elektronového záchyty se používá pro selektivní měření látek s elektronegativními skupinami, či atomy v molekule, zejména pro halogenderiváty. Vysoká citlivost měření ECD a necitlivost vůči uhlovodíkům se s výhodou používá zvláště při analýzách pesticidů v nejrůznějších materiálech, např. v rostlinném materiálu, v potravinách, v krvi apod. Vedle organických látek jsou detektorem ECD měřeny i anorganické látky.

2.5.8.3 Plamenově ionizační detektor (FID)

Plamenově ionizační detektor (obr. 2) je jedním z nejrozšířenějších měřících zařízení používaných v plynové chromatografii. Princip FID (Flame Ionization Detector) spočívá v měření změny ionizačního proudu kyslíkovodíkového plamene v důsledku přítomnosti eluované látky. V čistém kyslíkovodíkovém plameni je velmi málo iontů, ale toto množství značně stoupne již po přidání stopových množství uhlovodíků.

V plameni probíhá velké množství reakcí. V prvním stupni dochází k vytvoření radikálů H, OH, O a v důsledku exotermních reakcí k uvolnění velkého množství tepla. Touto tepelnou energií jsou štěpeny chemické vazby organických látek. Vzniklé radikály přicházejí spolu s vodíkem do předreakční zóny, ve které dochází k hydrogenaci a vytvoření CH₃ radikálu. Další děj spočívá v chemiionizační reakci (chemiionizace je reakce excitovaného stavu atomu s radikálem nebo molekulou) mezi vzniklými produkty.

Vedle ionizačního děje se v mechanismu FID uplatňuje rekombinace vzniklých iontů a elektronový záchyt. Heteroatomy v molekulách organických látek se uplatňují specifickými reakcemi, které zpravidla vedou ke snížení odezvy FID. Bylo zjištěno, že primární a sekundární alifatické aminy stejně jako alkoholy a ethery snižují odezvu FID o jeden efektivní uhlík, zatímco terciární amin snižuje odezvu o dva efektivní uhlíkové atomy. Rovněž bylo pozorováno, že amino skupina nebo hydroxy skupina v *para* poloze snižuje signál více, než v případě substituce v *meta* nebo *orto* poloze. Tato snížení odezvy FID lze vysvětlit neprobíhající hydrogenací uhlíkového atomu v důsledku sterických zábran, nebo příliš pevné vazby, např. C=O.

Velikost ionizačního signálu FID je úměrná množství ionizovatelných uhlíkových atomů zmenšená o procesy elektronového záchytu elektronegativními skupinami vzniklými jako produkty hoření.

Mechanismus detekce FID je závislý na experimentálních podmínkách, především na průtoku vodíku a nosného plynu, které určují teplotu prostoru, ve kterém dochází ke krakování eluovaných látek. Intenzita elektrického pole, která ovlivňuje rekombinační reakce a reakce elektronového záchytu je závislá na geometrickém uspořádání detektoru a zpravidla bývá nastavena výrobcem.

Základní proud FID je velmi malý, neboť při hoření čistého vodíku vzniká jen málo iontů. Jsou-li však v kterémkoli z použitých plynů stopy uhlovodíků nebo obecně uhlíkatých látek, potom základní proud vzrůstá. Ve většině případů nepřesahuje hodnotu 10⁻¹⁰ A.

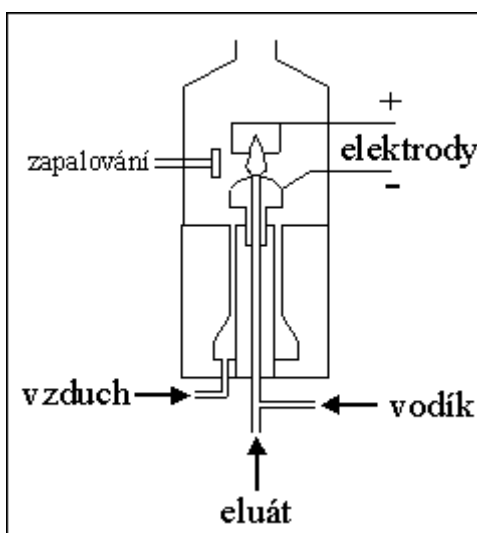
Šum základního proudu FID odpovídá statistické fluktuaci rychlosti tvorby iontů, hlavně v důsledku změn tlaku a průtoku vodíku, tj. změně teploty plamene. Při správné konstrukci detektoru je šum malý. Šum základního proudu FID může být rovněž způsoben

termoemisí z materiálu elektrody na hořáku. Zvýšení šumu je větší pro drátovou sběrnou elektrodu, která je umístěna v ose nad plamenem.

Odezva plamenově ionizačního detektoru je tvořena součtem všech dějů probíhajících v plameni během eluce organické látky. Vzhledem k tomu, že základní ionizační proud FID je velmi malý, je i změna základního proudu v důsledku snížení parciálního tlaku vodíku při eluci analyzované látky velmi malá. Přírůstek ionizačního proudu je potom velký a celková odezva FID je závislá na specifických interakcích přítomných heteroatomů. Odezva FID je největší pro uhlovodíky a je úměrná počtu uhlíkových atomů, zatímco v případě látek obsahujících kyslík, síru nebo halogen je odezva menší a závislá na vazbě heteroatomu s uhlíkem a na elektronové afinitě spalných produktů.

Citlivost FID vyplývá z hodnot ionizační účinnosti, která se pohybuje kolem 10^{-1} C/mol tzn., že změna koncentrace 10^{-6} molu eluované látky odpovídá změně 10^{-7} A. FID patří k jednomu z nejcitlivějších měřících zařízení používaných v metodice plynové chromatografie.

Plamenově ionizační detektor (obr. 2) je tvořen malým difúzním plamenem, do kterého je zaváděna eluovaná látka. Vzniklé ionty migrují k elektrodám, na něž je vloženo malé napětí [12].



Obrázek č. 2 – Schematický náčrt detektoru FID [13].

Hořák plamenově ionizačního detektoru je buď kovová tryska, nebo křemenná kapilára s vnitřním průměrem kolem 0,5 mm. Použití křemene má výhodu v potlačení emise iontů z materiálu hořáku, tzn. zmenšení šumu detektoru. Na druhé straně je však odezva zpravidla menší než s kovovými hořáky, neboť v důsledku špatného převodu tepla nedochází k podstatnému zvýšení teploty v předreakčním prostoru a tak je omezen krakovací proces předcházející ionizaci.

Velikost polarizačního napětí se volí v nasycené oblasti voltampérové křivky. Jmenovité hodnoty napětí zpravidla nepřesahují 300 V a jsou závislé na konstrukčním uspořádání detektoru. Při použití paralelních elektrod je použité napětí vždy vyšší.

Konstrukce FID (obr. 2) vyžaduje přívod tří plynů. Hořícího vodíku, vzduchu nebo kyslíku a nosného plynu. Přitom z hlediska mechanismu detekce je nutné smísení vodíku a nosného plynu, tzn. i eluované látky před vstupem do hořáku. Závislost mechanismu detekce na teplotě vyžaduje, aby průtok plynů byl konstantní. Pro daný detektor existuje optimální hodnota průtoku vodíku, při níž je odezva detektoru maximální.

V podmínkách FID se jako nosný plyn používá dusík, argon a helium. Při porovnání velikostí signálů s uvedenými nosnými plyny za stejných experimentálních podmínek se ukázalo, že signál FID s heliem je vždy menší, než v případě použití dusíku. Helium v důsledku vyšší tepelné vodivosti způsobuje ochlazování předreakčního prostoru. Z tohoto důvodu je velikost odezvy FID závislé na průtokové rychlosti nosného plynu.

Plamenově ionizační detektor se používá pro analýzy všech druhů látek s výjimkou sloučenin nemajících hydrogenovatelný uhlík (např. permanentní plyny, voda, sirouhlík atd.). Uhlovodíky poskytují největší odezvu, heteroatomy v molekulách organických látek odezvu snižují.

Plamenově ionizační detektor je používán nejen v plynové chromatografii, ale i v kapalně chromatografii při využití transportu eluované látky na pohybujícím se drátu i k vyhodnocení rozdělení na tenké vrstvě. Konstrukční jednoduchost a spolehlivost vedla k rozšíření tohoto detektoru v chemických, biochemických i lékařských oborech. Vysoká citlivost FID zvláště k uhlovodíkům byla využita pro konstrukci analyzátorů i mimozemských atmosfér [12].

2.5.8.4 Termoionizační detektor se solí alkalického kovu

Detektory označované „Termionic Detector“ (TID), „Alkali flame ionization detector“ (AFID), „Nitrogen Detector“ (NFID) nebo „Phosphor Detector“ (PD) jsou jedinými detektory využívajícími tepelné energie jako zdroje ionizační energie. Mechanismus detekce tohoto typu detektoru nespočívá v měření ionizačního proudu eluované látky jako u ostatních ionizačních detektorů (ECD, FID), ale v měření změn ionizace alkalického kovu přítomného v efektivním prostoru detektoru.

Mechanismus detekce předpokládá, že je-li termální energie dostačující, potom se zvolená sůl alkalického kovu vypařuje a v plynné fázi atomizuje. Atomy alkalického kovu jsou excitovány a do základního stavu přecházejí buď vyzářením fotonu, nebo ionizují. Je-li do tohoto systému zavedena eluovaná látka, potom může shořet, nebo být ionizována, nebo mohou být ionizovány vzniklé produkty. Iontové formy mohou rekombinovat. Heteroatomy v molekule organické látky podléhají specifickým reakcím, v jejichž důsledku dochází k významnému odlišení odezev.

2.5.8.5 Heliový detektor (HeD)

Do skupiny ionizačních detektorů zařazujeme i tzv. heliový (Helium Detector - HeD) a argonový detektor, které využívají metastabilních stavů atomů vzácných plynů k ionizaci eluovaných látek. Rozdíl mezi heliovým a argonovým detektorem spočívá v energii metastabilních stavů a tak možnosti přímé ionizace některých skupin látek. V plynové chromatografii je heliový detektor nejčastěji používán pro analýzy permanentních plynů.

Jako nosný plyn může být u tohoto typu detektoru použit pouze monoatomický plyn, ve kterém mohou být vytvořeny metastabilní stavy. Tyto stavy při kolizi s eluovanou látkou neexcitují a je-li ionizační potenciál eluované látky menší než excitační potenciál metastabilního stavu, způsobí ionizaci eluované látky. Vedle tohoto děje se při ionizaci eluované látky uplatňují ionizace primárními elektrony a sekundárními elektrony, jelikož HeD pracuje při vysokých intenzitách elektrických polí.

Signál heliového detektoru je přímo úměrný aktivitě radioaktivního zářiče a významně závisí na intenzitě elektrického pole. Závislost velikosti signálu na koncentraci eluované látky prochází maximem a může být kladná nebo záporná.

Základní proud heliového detektoru je velmi závislý na čistotě nosného plynu. Nečistoty v nosném plynu způsobují deexcitaci metastabilních stavů a to znamená, že se snižuje pravděpodobnost ionizace eluované látky.

Odezva heliového detektoru je určena vzájemným vztahem energií metastabilního stavu atomu a ionizačních potenciálů nečistot a eluované látky. Ve většině případů se odezva s rostoucím množstvím eluované látky mění v negativní.

Citlivost heliového detektoru je při srovnání s ostatními ionizačními detektory největší, neboť v mechanismu se uplatňují přímé ionizace primárními i sekundárními elektrony a ionizace metastabilními stavy. HeD není selektivní měřicí přístroj.

Použití heliového detektoru mělo za cíl rozšířit citlivé ionizační měření na látky s vysokým ionizačním potenciálem, hlavně permanentní plyny. Vzhledem k detektoru tepelné vodivosti, který se rovněž používá pro analýzy permanentních plynů, je pomocí HeD detekováno množství 500krát menší [12].

2.5.8.6 Plamenově fotometrický detektor (FPD)

Plamenově fotometrický detektor (Flame Photometric Detector – FPD) je založen na měření intenzity chemiluminiscence molekulárních forem heteroatomů v molekulách organických látek. K vybuzení vhodných excitovaných stavů se v podmínkách plynové chromatografie používá plamen s nízkou teplotou. Deexcitace vybuzených stavů je provázená zářením o známých vlnových délkách.

Signál plamenově fotometrického detektoru je významně ovlivněn interferujícími skupinami, jejichž vliv lze omezit vhodnou konstrukcí detektoru.

Odezva plamenově fotometrického detektoru je závislá hlavně na průtoku vodíku. Změnou průtoku vodíku se mění teplota plamene a tak i množství excitovaných molekul.

Průtok nosného plynu a jeho čistota mají na velikost odezvy jen malý vliv. Se zvyšující se teplotou plamene se potlačuje pravděpodobnost chemiluminiscence.

Význam FPD v současné instrumentaci plynové chromatografie stále vzrůstá v důsledku jeho vysoké citlivosti a selektivity měření a jednoduché konstrukce. FPD je používán k analýze látek obsahujících v molekule fosfor, síru, halogen nebo CN skupinu. FPD je nejvýhodnějším detektorem při analýze sirných sloučenin v ovzduší [12].

2.5.8.7 Coulometrický detektor (CD)

Princip coulometrického detektoru (Coulometric Detector – CD) spočívá ve sledování chemické reakce, která nastává mezi elektrolytem tvořícím stálou náplň reakčního prostoru a eluovanou látkou. Pro měření je použita elektroanalytická metoda označovaná jako coulometrická titrace.

Vedle acidobazických a komplexotvorných vlastností eluovaných látek a produktů hoření se nejvíce uplatňují vlastnosti oxidačně redukční. Většina coulometrických detektorů je založena na jejich využití.

Odezva detektoru je přímo úměrná koncentraci zreagované látky. Při vysokých koncentracích eluovaných látek dochází k odklonu z důvodu vedlejších reakcí generovaného činidla.

Coulometrický detektor je velmi citlivé měřicí zařízení, protože změně 10^{-10} molu odpovídá změna 10^{-3} coulombu. Tato jeho vysoká citlivost umožňuje i velkou přesnost.

Coulometrický detektor byl původně zkonstruován pro analýzy sloučenin obsahujících síru v destilačních frakcích nafty. Princip tohoto detektoru se významně uplatňuje při analýzách nečistot v ovzduší, neboť dovoluje kontinuální sledování koncentrace nečistot.

2.5.9 Klasifikace podle druhu stacionární fáze

Podle druhu heterogenní soustavy dělíme plynovou chromatografii na chromatografii systému plyn – tuhá fáze (GSC), kde stacionární fází je povrchově aktivní látka (např. aktivní

uhlí, silikagel, molekulová síta, porézní skla) a na chromatografii plyn – kapalina (GLC), kde stacionární fázi je kapalinový film zakotvený na inertním nosiči.

Z hlediska konstrukce přístroje a pracovního postupu při analýze není zásadní rozdíl mezi oběma typy chromatografií. Podstatný rozdíl je ve způsobu separace. V případě GSC je distribuce mezi obě heterogenní fáze založena na adsorpci (kap. 2.5.10), zatímco v případě GLC na rozpouštění [10].

2.5.10 Adsorpce

Adsorpce je separační proces, jehož principem je hromadění plynné látky ze směsi plynů nebo rozpuštěné látky v kapalině (adsorbátu) na povrchu pevné látky (adsorbentu) účinkem mezipovrchových přitažlivých sil.

Rozlišují se dva druhy adsorpce:

- fyzikální adsorpce - vzniká na základě Van der Waalsových přitažlivých sil,
- chemisorpce - je pevnější než fyzikální adsorpce, je tvořena chemickými vazbami.

Průběh adsorpce je charakterizován adsorpční rovnováhou, která určuje maximální množství látky, které je za daných podmínek možné adsorbovat a rychlostí adsorpce (kinetikou), která určuje rychlost tohoto děje [14].

2.5.11 Klasifikace podle pracovních technik

Pracovní měření lze provádět několika základními pracovními technikami, které se liší v postupu, jakým je realizován transport analyzované směsi kolonou (kap. 2.5.11.1–2.5.11.4).

2.5.11.1 Eluční metoda

Je založena na vymývání inertním nosným plynem. Při tomto způsobu je analyzovaný vzorek jednorázově dávkován do proudu nosného plynu těsně před vstupem na kolonu. Složky plynné směsi se pohybují kolonou rychlostí, která je dána jejich distribučními konstantami. Chromatografickou kolonu opouštějí v čase, který je za daných

experimentálních podmínek pro jednotlivé složky charakteristický, což lze využít k jejich identifikaci. Výsledný chromatogram tvoří sérii elučních křivek. Kvantitativní zastoupení složek ve směsi lze získat vyhodnocením ploch pod křivkou.

Mezi přednosti eluční chromatografie patří např. jednoduché uspořádání, účinné oddělení jednotlivých složek, možnost dávkovat za sebou relativně rychle malá množství vzorku, přehledný chromatografický záznam, který lze dobře zpracovat pro účely kvalitativní i kvantitativní analýzy. Eluční chromatografie je nejužívanější ze všech chromatografických technik.

2.5.11.2 Chromatografie s teplotním gradientem

Termochromatografie je zvláštním případem chromatografie s programovou teplotou, ve které se podél chromatografické kolony pohybuje elektrická píčka, způsobující zrychlení postupu méně těkavých látek kolonou. Jistou modifikací je kruhová kolona, podél níž se píčka pohybuje kontinuálně; tohoto způsobu lze využít ke zkoncentrování stopových množství látek.

2.5.11.3 Chromatografie s programovanou teplotou

Chromatografie s programovanou teplotou je aparaturně konstruována tak, že během analýzy lze teplotu kolony lineárně nebo nelineárně měnit a to s širokou volbou nejrůznějších variant, které umožňují optimální dělení velice komplikovaných směsí.

2.5.11.4 Chromatografie s programovaným tlakem

Tato metoda umožňuje při izotermálním ději měnit lineárně i nelineárně průtokovou rychlost plynu. Změna tohoto pracovního parametru má obdobný vliv jako změna teploty. Vzhledem k aparaturním nárokům na regulační systém je však doposud v praxi méně užívaná.

2.5.12 Definice a symboly používané v plynové chromatografii

Rozšíření plynové chromatografie vyžadovalo upřesnění terminologie vztahující se k popisu chromatografického děje a výslednému chromatogramu. Základní charakteristiky chromatogramu se většinou vztahují k eluční metodě jako nejrozšířenější analytické chromatografické technice.

Popis chromatogramu

Pík nebo eluční (retenční) křivka je část chromatogramu zaznamenávající odezvu detektoru na složku nebo v případě neúplné separace na skupinu nerozdělených složek směsí.

Základní linie je odezva detektoru při průchodu mobilní fáze neobsahující dělené složky, tzn. v případě, kdy kolonou prochází pouze nosný plyn.

Základna píku je interpolace základní linie mezi počátkem a koncem píku.

Plocha píku je plocha vymezená eluční křivkou a základnou píku. Značí se písmenem A.

Výška píku je vzdálenost mezi vrcholem eluční křivky a průsečíkem kolmice spuštěné z vrcholu se základnou píku. Značkou je písmeno h.

Šířka píku je část základní linie mezi průsečíky tečen k inflexním bodům eluční křivky. Šířka píku je označována písmenem Y.

Šířka píku v poloviční výšce je úsečka vedená v polovině výšky rovnoběžně se základnou. Značí se $Y_{1/2}$.

Retenční charakteristiky

Chromatografickou kolonu si lze zjednodušeně představit rozdělenou na objem mobilní (plynné) fáze V_m a na objem stacionární (kapalné či tuhé) fáze V_s . Molekuly chromatografované látky se za rovnovážného stavu rozdělí mezi obě fáze v poměru koncentrací, který je dán jejich distribuční konstantou K_D , pro kterou platí vztah:

$$K_D = c_s/c_m = (n_s \cdot V_m)/(n_m \cdot V_s),$$

kde n_s a n_m jsou látková množství dělené složky v molech ve stacionární fázi.

Pravděpodobnost, že jakákoliv molekula se nachází v mobilní, resp. stacionární fázi je $n_m/(n_m + n_s)$, resp. $n_s/(n_m + n_s)$, takže platí vztah:

$$n_m/n_s = t_M/t'_R,$$

kde t_M je mrtvý retenční čas, který odpovídá době strávené molekulou složky v mobilní fázi a t'_R je redukovaný retenční čas, který odpovídá době strávené molekulou složky ve stacionární fázi.

Celková doba, po kterou složka setrvává v koloně, je retenční čas t_R :

$$t_R = t_M + t'_R,$$

který po dosazení z předchozích rovnic lze vyjádřit vztahem:

$$t_R = [t_M(V_m + K_D V_s)]/V_m.$$

2.5.13 Transportní jevy v chromatografické koloně

Podstatou dělení při chromatografickém procesu je rychlost, s jakou se jednotlivé složky pohybují kolonou.

Důležitým faktorem ovlivňujícím účinnost separace je rozmývání zón při jejich průchodu kolonou. Toto rozmývání může být způsobeno jednak nelineárností sorpční izotermy, jednak difúzními procesy, obecně tedy charakterem toku mobilní fáze a rychlostí ustavování rovnováhy. Transport hmoty kolonou je uvažován jako neideální.

V reálných podmínkách chromatografické kolony, kdy dochází k difúzi (kap. 2.5.13.1) zóny v toku mobilní fáze a u náplňových kolon v zrnitém materiálu, jsou tyto procesy velmi složité.

2.5.13.1 Základní zákony difúze

Difúzní pochody se uplatňují v systémech s rozdílnou koncentrací, tj. v soustavě, která není v rovnováze, a vedou k vyrovnání těchto koncentračních rozdílů. Pokud je tato soustava v klidu, pak vyrovnání koncentračních rozdílů je způsobeno molekulárním pohybem a

brzděno silami vnitřního tření. Rychlost difúzních procesů závisí tedy především na hustotě daného systému. V kapalně fázi je proto výrazně pomalejší než ve fázi plynné.

Rychlost difúze lze vyjádřit jako množství látky, které projde jednotkou plochy za jednotku času dN/dt . Toto množství je přímo úměrné změně koncentrace na jednotku dráhy difundující složky.

2.5.13.2 Difúze v plynech

Pro mobilní fázi chromatografického systému je důležitá difúze v plynech. Přestože vlastní rychlost molekul v plynné fázi je značná, je rychlost difúze poměrně malá. Molekuly plynu nemohou totiž postupovat do prostoru vyplněného plynem přímočaře, neboť jsou ze své dráhy vychylovány stálými srážkami. Vliv střední volné dráhy molekul na rychlost difúze charakterizuje difúzní koeficient.

V podmínkách chromatografické kolony je difúzní koeficient závislý na povaze nosného plynu a difundující látky.

2.5.14 Tok plynu kolonou

Při pohybu zóny podél kolony dochází ke specifickému rozmývání, které je charakterem toku. Z hlediska podmínek průtoku je třeba uvažovat dva základní typy chromatografických kolon, a to kapilární, v nichž je stacionární fáze zakotvena na vnitřních stěnách trubice a náplňové, v nichž je stacionární fázi buď pevný sorbent, nebo kapalina zakotvená na inertním nosiči.

Vlivem zpomalujícího působení částic náplňové kolony může dojít k výraznému rozdílu rychlostí v jednotlivých vrstvách, takže výsledný profil nebude ani v případě laminárního toku parabolický, ale podobný ideálnímu průchodu kolonou. V náplňových kolonách se může uplatňovat ještě další děj, způsobený tzv. efektem stěn. Odpor u stěn náplňové kolony je v důsledku nižší hustoty uložení materiálu ve srovnání se středem trubice nižší. Proto rychlost toku v blízkosti stěn trubice je vyšší než ve středu. Tento efekt se uplatňuje tím víc, čím menší je poměr průměru trubice k velikosti zrna. Vedle vnější geometrie zrna uplatňuje se též velikost pórů granulovaného materiálu. Zatímco v prvním

případě, vzhledem k relativně nízkým průtokovým rychlostem, užívaných v plynové chromatografii, lze uvažovat především laminární tok, dochází v pórech převážně k tzv. Knudsenovu toku. Tento efekt se nijak výrazně neuplatňuje v celkovém toku kolonou; ovlivňuje však rozdělení látky v koloně v důsledku difúzních dějů [10].

Průtok mobilní fáze musí být optimalizován tak, aby se dosáhlo co nejlepšího rozdělení látek na koloně, tj. nejmenšího rozšíření zón separovaných látek. Čtyři hlavní děje, které se podílejí na rozšiřování zón během průchodu kolonou, jsou: vířivá difúze, podélná molekulární difúze, odpor proti přenosu hmoty ve stacionární fázi, odpor proti přenosu hmoty v mobilní fázi [15].

2.5.15 Teorie plynové chromatografie

Chromatografický proces lze interpretovat jako děj související s distribucí látek mezi různé fáze a vlivy způsobující rozšíření zón v důsledku transportu látek kolonou. Základní podmínky pro dělení látek jsou dány jednak jejich rozdílnou migrační rychlostí, tak i rozšiřováním zón během chromatografického procesu. Migrační rychlost závisí na podmínkách rovnováhy tj. na distribuční konstantě K_D a průtokové rychlosti nosného plynu, zatímco rozšiřování zóny je důsledkem základních procesů toku, difúze a přenosu hmoty.

Teoretický přístup řešení chromatografických procesů se soustřeďuje na dvě základní skupiny problémů. Jsou to jednak otázky interakce mezi stacionární fází a složkami, tj. podmínky rovnováhy, které úzce souvisejí se správnou volbou stacionární fáze, jednak problémy zabývající se procesy spojenými s dynamikou plynově chromatografického děje, které ovlivňují rozšiřování zóny a určují účinnost kolony.

Teorie popisující procesy v plynově chromatografické koloně lze podle jejich přístupu dělit do dvou skupin na tzv. teorii pater (kap. 2.5.15.1) a rychlostní teorie (kap. 2.5.15.2). Tyto teorie vycházejí vesměs z modelu lineární neideální chromatografie. Existují teorie popisující též děje pro nelineární neideální chromatografii, tak jak je představují některé systémy v GSC.

2.5.15.1 Teorie pater

Teorie postihující kvantitativně účinnost kolony jsou převážně založeny na představě teoretického patra. Pojem teoretického patra byl zaveden do chromatografie s procesy v destilační koloně.

Teorie pater nahlíží na chromatografickou kolonu jako by byla složena z mnoha identických objemových elementů, v nichž dochází k rovnovážnému rozdělení, které je dáno příslušnou distribuční konstantou. Teoretické patro je tedy úsek kolony, v němž dochází právě k jednomu rovnovážnému rozdělení dělené složky mezi různé fáze. Plynná fáze složky je z jednoho elementu transportována nosným plynem do druhého, kde se vždy ustaví odpovídající rovnováha. Převod z jednoho patra do druhého je umožněn přidáním vždy dalšího objemového množství nosného plynu. Toto opakované ustanovování rovnováhy vede v případě jedné složky k rozšiřování zóny, v případě dvou a více složek s rozdílnými distribučními konstantami k jejich rozdělení.

Martin a Synge, kteří zavedli pojem teoretického patra do chromatografie [10], předpokládali tyto zjednodušující podmínky:

- 1) distribuční konstanta je po celé délce kolony konstantní a nezávislá na koncentraci,
- 2) ustavování rovnováhy je prakticky okamžité resp. velice rychlé ve srovnání s rychlostí pohybu mobilní fáze,
- 3) podélná difúze v mobilní i stacionární fázi je zanedbatelná,
- 4) kolona je složena z řady shodných objemových elementů, z nichž v každém dochází k ustanovení rovnováhy,
- 5) průtok mobilní fáze je diskontinuální, tj. skládá se z postupného přidávání takových objemů pohyblivé fáze, které se rovnají volnému objemu jednoho patra.

První předpoklad je platný pro většinu systémů. Druhý a třetí předpoklad je protimyslný, neboť rychlé ustavování rovnováhy vyžaduje rychlou difúzi ve všech fázích. Poslední předpoklad je umělý; byl proto také nejostřeji napadán a nahrazen později představou kontinuálního procesu.

Z teorie pater lze získat představu o rozšiřování píků při průchodu složky kolonou. Na základě Glueckaufovy dedukce je šířka píku úměrná odmocnině z počtu teoretických pater [10].

Teorie pater vycházejí z idealizujícího popisu chromatografického děje a neposkytují proto obraz o skutečných procesech na koloně. Při popisu reálných podmínek je třeba zdůraznit především tyto rozdíly:

- 1) Rovnováha mezi fázemi se neustavuje nekonečně rychle.
- 2) Pohyb složky kolonou v mobilní fázi je ovlivňován difúzí.
- 3) Vlivem geometrické struktury náplně se liší dráhy molekul v mobilní fázi.
- 4) Průtok mobilní fáze kolonou má charakter laminárního toku a není v celém průřezu kolony konstantní.
- 5) V důsledku stlačitelnosti plynu a změny permeability se uplatňuje tlakový spád podél kolony, který způsobuje různou lineární rychlost toku plynu.

V teorii pater jsou důležité veličiny víceméně statické. V teoriích, vycházejících z mnohem reálnějších modelů, jsou uvažovány také kinetické děje, jejichž důsledkem je rozšiřování zón. Protože tyto procesy určují více či méně rychlost přenosu hmoty, jsou příslušné teorie označovány jako teorie rychlostní (kap. 2.5.15.2).

2.5.15.2 Rychlostní teorie

Dosud nejlepší přiblížení ke skutečným dějům v chromatografické koloně představuje rychlostní teorie, která předpokládá lineární průběh separačního děje a zároveň bere v úvahu nerealitu chromatografického procesu.

Rychlostní teorií se zabývala řada autorů, především Lapidus a Amundsen, kteří rozšiřování zóny v koloně vysvětlovali konečnou rychlostí přenosu hmoty a podélnou difúzí. Tunickij poukázal na difúzi do tuhé částice. Glueckauf se spolupracovníky ukázali, jak tyto faktory, tj. velikost částic, difúze do zrn a podélná i radiální difúze mohou být spojeny s pojmem teoretického patra. Teprve van Deemter se spolupracovníky formulovali tyto vztahy

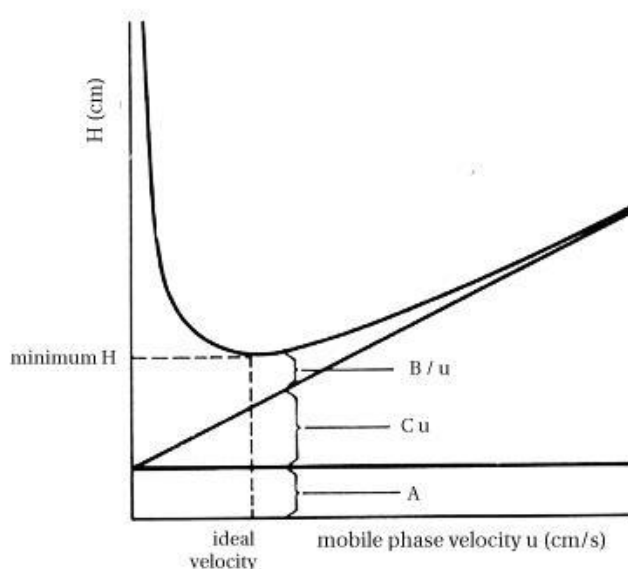
tak, že vedou k praktickým závěrům, důležitým pro správné vedení chromatografického experimentu [10].

2.5.15.3 Teorie van Deemtera

Teorie van Deemtera předpokládá, že nehomogenita náplně působí nepravidelností v toku plynu, které vedou k rozšíření zóny látky a že ke stejnému jevu přispívá skutečnost, že rozpuštěná látka v plynné fázi se šíří podélnou difúzí a difúze do stacionární fáze je natolik pomalá, že nelze předpokládat okamžité ustavování rovnováhy. Všechny tyto faktory jsou vyjádřeny tzv. van Deemterovou rovnicí, která ve své původní podobě platí pro náplňové kolony GLC systému, a která je ve zjednodušeném zápisu dána vztahem:

$$H = A + B/u + C u.$$

Jde tedy o vztah mezi výškou teoretického patra H , difúzními jevy a průtokovou rychlostí u . Člen A zachycuje vlivy způsobené geometrií lože, člen B molekulární difúzi a člen C odpor proti převodu hmoty (obr. 3) [10].



Obrázek č. 3 – Grafické vyjádření van Deemterovy rovnice [15].

Vliv geometrie lože

První člen van Deemterovy rovnice (A) je charakteristický pro pevné částice náplňové kolony a je nezávislý na vlastnostech zakotvené fáze, sorbátu i na ostatních pracovních parametrech. Tento člen v sobě zahrnuje nepravidelnost kanálek mezi zrny, což vede k jevům podobným turbulentnímu toku. Jiné označení je „multipach“ efekt (vícecestý efekt). Vzhledem k nehomogenitě náplně kolony dochází při stejném tlakovém spádu k jevu, při němž některé částice sorbátu předstihnou jiné, neboť doba potřebná pro průchod úzkými kanálky je větší, než doba potřebná pro průchod širokými kanálky. Molekuly sorbátu putují tedy rozdílnými cestami, což vede k jejich podélnému rozptylu.

Vliv molekulární difúze

Druhý člen B/u zachycuje vliv molekulární difúze v plynné fázi na rozšiřování zóny. V důsledku křivolaké cesty, kterou plyn musí procházet kolonou, byl zaveden tzv. labyrintový faktor, vystihující tuto křivolakost (faktor tortuozity).

Vliv odporu proti převodu hmoty

Třetí člen C rovnice vyjadřuje vlivy, které působí při převodu hmoty mezi mobilní a stacionární fází. Odpor plynné fáze proti převodu hmoty je považován za podstatně menší než odpor v kapalině. Odpor kapaliny lze však značně zmenšit tím, že se použije tenkých kapalinových filmů, aby vzdálenost, kterou látka musí urazit, byla mnohem menší v kapalině než v plynné fázi.

Jsou-li dvě fáze ve vzájemném styku, bude se uskutečňovat takový pohyb, aby bylo dosaženo rovnováhy, přičemž rychlost tohoto děje bude dána odchylkami od rovnováhy. Čím blíže bude systém rovnováze, tím pomaleji bude probíhat děj vedoucí k dosažení rovnováhy. Při přechodu z jedné fáze do druhé musí molekuly projít mezifází určitého druhu. Odpor proti převodu hmoty se uplatňuje buď v jedné, nebo v obou fázích, jež jsou ve styku. Na základě této představy musí být na místě styku fází ostrá koncentrační změna.

2.5.16 Teorie kapilárních kolon

Pro teorii kapilárních kolon měly veliký význam poznatky a výsledky při studiu náplňových kolon. Téměř všechny teorie týkající se účinnosti náplňových kolon používají aproximace, že na náplň kolony lze pohlížet jako na svazek paralelních kapilár, které jsou víceméně stejné a mají přibližně stejný průměr jako částice náplně.

Teorii kapilárních kolon vypracoval Golay, který provedl také první praktické ověření. Teoretický přístup Golayův byl podstatně zjednodušen poznatkem o vlivu geometrie lože v náplňových kolonách, který se v kapilárních kolonách nevyskytuje. Kapilární kolony mají tu přednost, že jsou na rozdíl od kapilár v náplňových kolonách tvarově a rozměrově jednodušší. Golay ve své teorii vycházel z obecného difúzního zákona a difúzní tok uvažoval v prostředí proudícího plynu. Jeho dedukce vycházely z předpokladů, že existuje laminární tok kolonou a že vnitřní stěny kapiláry jsou pokryty homogenním kapalinovým filmem [10].

2.5.17 Metody identifikace benzínů na základě retenčních dat

2.5.17.1 Vyjadřování retenčních dat

Experimentálně zjištěný retenční čas závisí na rozměrech kolony, vlastnostech a množství stacionární fáze, průtokové rychlosti nosného plynu, teplotě kolony a tlakovém spádu. Z tohoto důvodu nelze retenční čas srovnávat s literárními údaji. Proto byly navrženy specifické retenční objemy nebo vyjadřování retence relativně ke standardu.

Specifický retenční objem V_g zahrnuje korekce na průtok nosného plynu, tlakový spád v koloně, teplotu a množství zakotvené fáze. Tato veličina se však pro identifikační účely příliš nepoužívá, protože výpočty s ní jsou pracné a spolehlivých výsledků se dosáhne pouze při přesně kontrolovaných pracovních podmínkách.

Dnes je mnohem rozšířenější používání relativních retenčních dat, kdy retence různých látek jsou srovnávány se standardem, který je přímo součástí vzorku nebo je alespoň analyzován za stejných podmínek. Oproti specifickému retenčnímu objemu lze relativní retenci zjistit přímo z chromatogramu.

Vyjádřením retence relativně ke standardu se eliminují chyby vzniklé nepřesným měřením pracovních podmínek i parametrů kolony. Relativní retence nezávisí na průtokové rychlosti, tlakovém spádu ani na množství stacionární fáze v koloně.

Látka použitá jako standard nesmí interferovat s žádnou složkou směsi a její retenční čas by měl být vůči stanovené látce takový, aby relativní retence nenabývala vyšších hodnot. Nevýhodou při použití relativních retencí je skutečnost, že nelze pevně stanovit jeden standard, který by vyhovoval ve všech případech, a proto publikovaná data nelze vždy přímo srovnávat.

Nevýhody, které vyplývají ze vztahování retence látek k jednomu standardu, byly odstraněny zavedením jednotné stupnice standardů danou sérií *n*-alkanů. Toto vyjadřování relativních retencí navrhl Kovats a označil jako retenční indexy *I*. V této stupnici jsou *n*-alkanům přiřazeny hodnoty retenčních indexů, které jsou stonásobkem počtů uhlíkových atomů v jejich molekule.

Přesnost retenčních indexů závisí také na rozlišovací schopnosti kolony. Jestliže se píky dvou látek překrývají, dochází k posunu jejich maxim. Retenční indexy mohou být podobně jako relativní retence ovlivněny do určité míry adsorpcí na nosiči nebo v mezifázi plynu s kapalinou. Zakotvená kapalina, na níž indexy zjišťujeme, musí být dobře definována a nesmí se během užívání měnit.

2.5.17.2 Retenční shoda se standardy

Zjišťování retenční shody je nejrozšířenější metoda identifikace v plynové chromatografii. Jestliže standard a neznámá látka mají odlišné retenční chování, pak lze jednoznačně usuzovat, že jde o různá chemická individua. Naopak shoda retenčních dat na jedné stacionární fázi není ještě důkazem totožnosti obou látek. Teprve opakovaná retenční shoda na různých stacionárních fázích svědčí o velmi pravděpodobné identitě látek. Při tomto postupu je třeba znát původ vzorku a tím i okruh možných látek a mít k dispozici dostatečný počet standardů. Někdy lze identifikovat látky pouze na základě shody retenčních dat s hodnotami publikovanými v literatuře. Zejména v případě použití retenčních indexů lze vzhledem k jejich vysoké reprodukovatelnosti dosáhnout spolehlivé identifikace.

Reprodukovatelnost a tím i spolehlivost identifikace na základě retenční shody můžeme zvýšit chromatografováním neznámé látky a standardu za pokud možno stejných podmínek. Buď přidáváme standard přímo ke vzorku a analyzujeme oba současně, nebo je chromatografujeme odděleně v co nejkratším časovém intervalu [16].

2.5.18 Praktická aplikace plynové chromatografie

Plynová chromatografie má velmi široké praktické uplatnění v mnoha aplikačních oblastech, jsou to např.:

Analýza životního prostředí. Typickou aplikací GC v této oblasti je analýza plynných a těkavých organických polutantů v ovzduší a vodách. Významná je analýza pesticidů, herbicidů a insekticidů ve vzorcích vody a půd.

Klinická a toxikologická analýza. Plynová chromatografie je běžně používána pro monitorování obsahů drog v krvi. Široké veřejnosti je dobře známé stanovení obsahu alkoholu v krvi.

Analýza potravin a kosmetických přípravků. Plynová chromatografie se uplatňuje při objektivním hodnocení chutí a vůní.

Analýza ropných produktů. Zájem ropného průmyslu od počátku podpořit rozvoj metodiky plynové chromatografie. Tato metoda je běžně užívána pro posouzení kvality ropy a jejích destilačních produktů [16].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Standardní látky a vzorky benzínů

benzen	SIGMA Aldrich
ethylbenzen	SIGMA Aldrich
heptan	PENTA
hexan	PENTA
<i>iso</i> -oktan	SIGMA Aldrich
nonan	PENTA
oktan	PENTA
<i>o</i> -xylen	SIGMA Aldrich
<i>p</i> -xylen	SIGMA Aldrich
toluen	SIGMA Aldrich

Vzorky benzínů:

ELF LMS 102	ELF Racing – internetový obchod
Natural 95	čerpací stanice KONT.CZ Háje, Praha

3.2 Přístrojové vybavení

Typ přístroje: GC-FID VARIAN 3350 Kolona: DB5; 25 m; 0,2 μ m

Plyny: mobilní fáze – N₂ (5 psi), O₂, vzduch z kompresoru

Teplotní program:

Počáteční teplota začínala na 45 °C, kde byla držena dvě minuty. Poté teplota vzrůstala s rychlostí 10 °C za minutu (teplotní gradient), až dosáhla 150 °C. Tato závěrečná teplota byla přístrojem držena ještě dalších 5 minut (izotermní program), aby se vylouovaly poslední zbytky nastříknuté látky. Teplota dávkovače byla nastavena na 200 °C a teplota detektoru na 250 °C. Na kolonu bylo vždy nastříkováno 0,2 μ l vzorku.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Standardní látky

Do plynového chromatografu GC-FID byl proveden nástřik 0,2 μ l standardních látek – nevětvených uhlovodíků (hexanu, heptanu, oktanu a nonanu). Na kapilární koloně došlo k separaci jednotlivých uhlovodíků (tab. I). Retenční čas byl měřen s přesností $\pm 0,1$ min. Podle očekávání se první eluoval uhlovodík C₆, jako poslední uhlovodík C₉. Délka retenčních časů tedy závisí na délce uhlíkového řetězce. Čím je uhlíkový řetězec delší, tím se zvyšuje retenční čas eluovaných látek.

Tabulka I. Chromatografické údaje nevětvených uhlovodíků.

	Retenční čas [min]	Plocha píku [mV.s]	W ₀₅ [min]
C ₆	2,8	143,697	0,02
C ₇	3,1	92,738	0,023
C ₈	4,1	123,344	0,03
C ₉	6,3	132,063	0,037

Dále byl proveden nástřik 0,2 μ l standardních látek – větvených a cyklických uhlovodíků (benzenu, *iso*-oktanu, toluenu, ethylbenzenu, *p*-xylenu, *o*-xylenu). Jednotlivé separované uhlovodíky a jejich chromatografické údaje jsou uvedeny v tabulce II. Výsledky byly opět získány s přesností $\pm 0,1$ min.

Tabulka II. Chromatografické údaje rozvětvených a cyklických uhlovodíků.

	Retenční čas [min]	Plocha píku [mV.s]	W₀₅ [min]
benzen	2,1	2188,589	0,03
iso-oktan	3,1	92,738	0,023
toluen	4,1	123,344	0,03
ethylbenzen	5,7	123,233	0,037
p-xylen	5,8	132,409	0,037
o-xylen	6,3	132,063	0,037

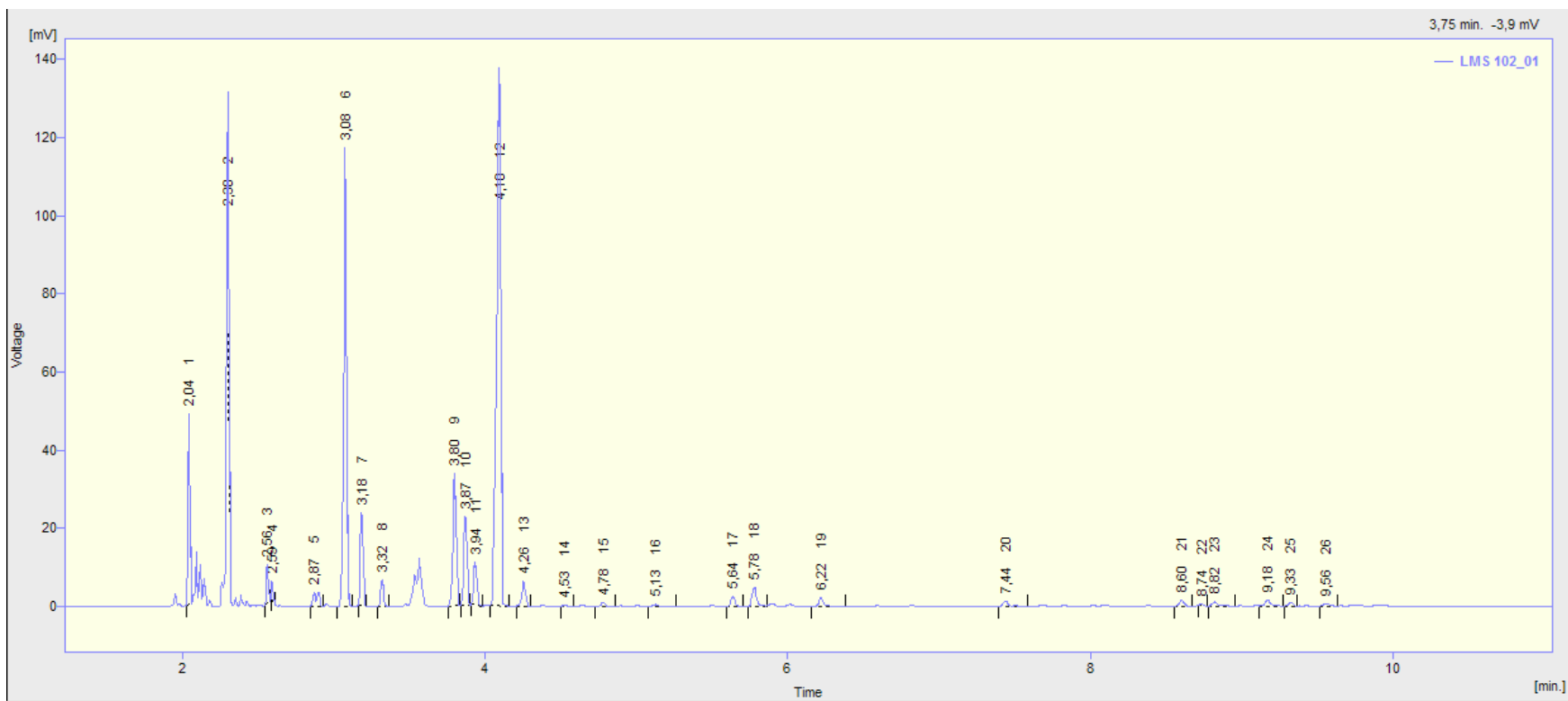
4.2 Reálné vzorky

Do plynového chromatografu bylo nastříknuto 0,2 µl benzínu ELF LMS 102. Jde o speciálně vyvinuté palivo dle předpisů FIA pro závody na okruzích. Po nástřiku vzorku došlo na koloně k separaci uhlovodíků, jež se některé podařilo přiřadit ke standardním látkám (tab. III). Výsledky měření retenčních časů jsou uvedeny s přesností ± 0,1 min.

Tabulka III. Chromatografické údaje benzínu ELF LMS 102.

	Retenční čas [min]	Plocha píku [mV.s]	W₀₅ [min]
benzen	2,87	8,115	0,02
iso-oktan	3,08	154,003	0,023
C₇	3,18	29,107	0,023
toluen	4,10	257,43	0,03
C₈	4,53	0,637	0,03
p-xylen	5,78	9,936	0,033
o-xylen	6,22	4,724	0,033

Ve vzorku ELF LMS 102 došlo k rozpoznání uhlovodíků shodujících se se standardními látkami i dalších rozvětvených uhlovodíků (obr. č. 4). Od desáté minuty plynový chromatograf nezaznamenal žádné vyšší uhlovodíky. Rovněž nebyly rozpoznány vyšší rozvětvené uhlovodíky, a to z důvodu absence standardních látek.



Obrázek č. 4 – Plynový chromatogram vzorku ELF LMS 102 (pík 5 – benzen, 6 – *iso*-oktan, 7 – C₇, 12 – toluen, 14 – C₈, 18 – *p*-xylen, 19 – *o*-xylen)

Za povšimnutí stojí výška píku pro *iso*-oktan (6). Dá se usoudit, že tento speciálně upravovaný benzín má mnohem vyšší oktanové číslo než běžně dostupné benzíny na čerpacích stanicích.

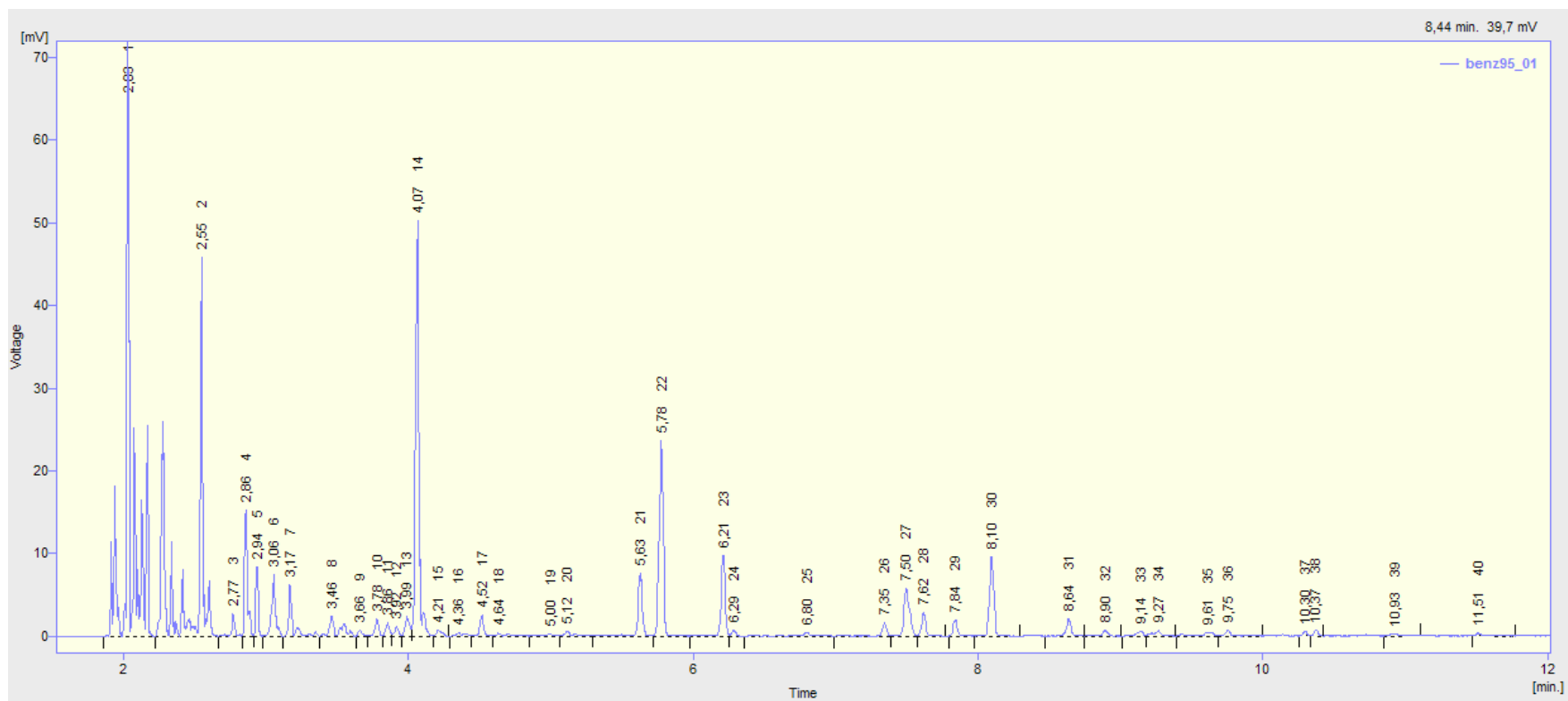
Do plynového chromatografu byl proveden nástřik 0,2 μ l druhého vzorku benzínu, kterým byl běžně dostupný bezolovnatý Natural 95 z čerpací stanice KONT.CZ na Hájích v Praze. Jednotlivé uhlovodíky se separovaly na koloně (tab. IV). Měření retenčních časů je uvedeno s přesností $\pm 0,01$ min.

Tabulka IV. Chromatografické údaje vzorku KONT 95.

	Retenční čas [min]	Plocha píku [mV.s]	W₀₅ [min]
C₇	3,17	11,598	0,023
C₈	4,52	4,87	0,03
C₉	6,29	1,539	0,033
benzen	2,86	21,03	0,02
iso-oktan	3,06	13,863	0,027
toluen	4,07	85,288	0,03
etylbenzen	5,00	1,411	0,04
p-xylen	5,78	48,034	0,037
o-xylen	6,21	19,109	0,033

Ve druhém vzorku se na koloně separovalo více jednoduchých uhlovodíků, jejichž standardy byly k dispozici (obr. č. 5).

Běžně dostupný benzín bezolovnatý Natural 95 obsahuje větší počet nevětvených uhlovodíků (C₆–C₉). Chromatograf odseparoval uhlovodíky s poměrně velkou koncentrací ve vzorku (poměrně velké píky), které nebyly standardizovány. Jedná se pravděpodobně o různě větvené izomery lineárních uhlovodíků, které jsou odseparovány až za těmito větvenými uhlovodíky.



Obrázek č. 5 – Chromatogram vzorku KONT 95 (pík 4 – benzen, 6 – *iso*-oktan, 7 – C₇, 14 – toluen, 17 – C₈, 19 – ethylbenzen, 22 – *p*-xylen, 23 – *o*-xylen, 24 – C₉).

5. ZÁVĚR

Bakalářská práce uvádí přehled vlastností a složení používaných benzínů. Práce dále obsahuje experimentální část, ve které byly analyzovány dva vzorky benzínů (ELF LMS 102 a Natural 95) pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem (GC-FID) spolu se standardními látkami (nevětvenými uhlovodíky C₆–C₉, benzenem, toluenem, etylbenzenem, *iso*-oktanem, *p*- a *o*-xylenem).

Porovnáním dat bylo zjištěno, že vzorek Natural 95 obsahuje více nevětvených uhlovodíků (C₆–C₉), ale daleko méně *iso*-oktanu než závodní benzín ELF LMS 102, který je speciálně vyráběn pro jízdu na okruhu (Formule 1). Z toho důvodu má pravděpodobně ELF LMS 102 mnohem vyšší oktanové číslo než Natural 95, což je v souladu s označením výrobků.

6. LITERATURA

[1] SPEIGHT, J. G. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process and Performance*. The United States of America: Copyright, 2008. ISBN 978-0-07-149023-8.

[2] MATĚJOVSKÝ, V. *Automobilová paliva*. První. Praha: Grada Publishing, a. s., 2005. ISBN 80-247-0350-5. 2423-2431 [cit. 2012-04-10]. ISSN 1618-2642. DOI: 10.1007/s00216-011-5130-0. Dostupné z:

<http://www.springerlink.com/index/10.1007/s00216-011-5130-0>

[3] Těkavost. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-01-04]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Těkavost>

[4] *Co prozradí o benzínu oktanové číslo* [online]. 3. 5. 2010 [cit. 2012-02-08]. Dostupné z: <http://www.auto.cz/co-prozradi-oktanove-cislo-22941>

[5] BALABIN, R. M., SAFIEVA, R. Z. a LOMAKINA, E. I., Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. *Anal. Chim. Acta* [online]. 2010-06-25, roč. 671, 1-2, s. 27-35 [cit. 2012-04-10]. ISSN 00032670. DOI: 10.1016/j.aca.2010.05.013. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267010005842>

[6] FLUMIGNAN, D. L., BORALLE, N. a de OLIVEIRA, J. E., Carbon nuclear magnetic resonance spectroscopic fingerprinting of commercial gasoline: Pattern-recognition analyses for screening quality control purposes. *Talanta* [online]. 2010-06-30, roč. 82, č. 1, s. 392-397 [cit. 2012-04-10]. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.058. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914010003322>

[7] DE GODOY, L. A. F., PEDROSO, M. P., FERREIRA, E. C., AUGUSTO, F., POPPI, R. J. Prediction of the physicochemical properties of gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate data processing. *J. Chromatogr A* [online]. 2011, roč. 1218, č. 12, s. 1663-1667 [cit. 2012-04-10]. ISSN 00219673. DOI: 10.1016/j.chroma.2011.01.056. Dostupné z:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021967311001270>

[8] ZORZETTI, B. M., HARYNUK, J. J.. Using GC × GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples. *Anal. Bioanal. Chem.*[online]. 2011, roč. 401, č. 8, s.

[9] OPEKAR, F., JELÍNEK, I., RYCHLOVSKÝ, P., PLZÁK, R. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Praha, 2010. ISBN 978-80-2461775-6. Skriptum. Univerzita Karlova v Praze.

[10] SMOLKOVÁ, E., FELTL, L., PACÁKOVÁ, V. *Plynová chromatografie I.: Teoretické základy*. Praha, 1983. ISBN 60-151-82. Skriptum. Přírodovědecká Fakulta UK.

[11] STRAKA, L. *Datový standard MZ ČR - verze 4* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds4/hypertext/AJAOH.htm

[12] SMOLKOVÁ, E., FELTL, L., PACÁKOVÁ, V. *Plynová chromatografie II.: Instrumentální část*. Praha, 1983. ISBN 60-152-82. Skriptum. Přírodovědecká fakulta UK.

[13] COUFAL, P. GC. In: *Web.natur.cuni.cz* [online]. 28. 7. 2004 [cit. 2012-03-28]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/gc.html>

[14] Adsorpce. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-01-04]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Adsorpce>

[15] 06. Plynová chromatografie (GC). In: *Stránky chemické sekce* [online]. [cit. 2012-03-30]. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/chem_sekce/predmety/C7300/GC/uvod.pdf

[16] Van-Deemter.jpg. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Van-deemter.jpg>

[17] SMOLKOVÁ, E., PACÁKOVÁ, V., FELTL, L. *Plynová chromatografie III.: Kvalitativní a kvantitativní analýza*. první. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1976. ISBN 17-080-76.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AFID	alkalický plamenově ionizační detektor (Alkali Flame Ionization Detector)
ANN – MLP	vícevrstevný perceptron (Multilayer Perceptron)
AVSRA	přípravek proti zatloukání výfukových ventilů (Anti Valve Seat Recession Additive)
CD	coulometrický detektor (Coulometric Detector)
CNG	stlačený zemní plyn (Compressed Natural Gas)
ECD	detektor elektronového záchyty (Electron Capture Detector)
EHGO	extra těžké plynné oleje (Extra Heavy Gas Oil)
ETBE	ethylterbutylether
FID	plamenově ionizační detektor (Flame Ionization Detector)
FPD	plamenově fotometrický detektor (Flame Photometric Detector)
GC	plynová chromatografie (Gas Chromatography)
GLC	gas-liquid chromatogramy
GSC	gas-solid chromatography
HeD	heliový detektor (Helium Detector)
LDA	lineární diskriminační analýza (Linear Discriminant Analysis)
LNG	zkapalněný zemní plyn (Liquefied Natural Gas)
LPG	zkapalněný ropný plyn (Liquefied Petroleum Gas)
MMT	methylcyklopentadienyl mangan trikarbonyl
MTBE	methylterbutylether
NFID	dusíkový plamenově ionizační detektor (Nitrogen Flame Ionization Detector)
NIR	blízká infračervená spektroskopie (Near Infrared Spectroscopy)
OČMM	oktanové číslo zjištěné motorovou metodou
OČVM	oktanové číslo zjištěné výzkumnou metodou
PLS	metoda částečných nejmenších čtverců (Partial Least Squares)
PNN	pravděpodobnostní neuronové sítě (Probabilistic Neural Network)
PSI	anglosaská jednotka tlaku (Pound per Square Inch)

RDA	regulovaná diskriminační analýza (Regularized Discriminant Analysis)
SIMCA	společnost (Soft Independent Modelling of Class Analogy)
QDA	kvadratická diskriminační analýza (Quadratic Discriminant Analysis)
TAME	tercamylmethylether
TCD	detektor tepelné vodivosti (Thermal Conductivity Detector)
TEO	tetraethylolovo
TID	termoionizační detektor (Termionic Detector)
TMO	tetraethylolovo
TOF MS	„time-of-flight“ hmotnostní spektrometrie (Time of Flight Mass Spectrometry)