

VYUŽITÍ GC-FID PŘI KONTROLE SLOŽENÍ MOTOROVÝCH PALIV

ZLATA MUŽÍKOVÁ a PAVEL ŠIMÁČEK

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
zlata.muzikova@vscht.cz*

Došlo 27.6.13, přijato 24.10.13.

Klíčová slova: motorový benzin, motorová nafta, nepovolené příměsi motorových paliv

Úvod

Kvalitu motorových paliv na čerpacích stanicích v ČR kontroluje Česká obchodní inspekce. Z jejích kontrol vyplývá, že na trhu se stále objevují paliva s nevyhovující nebo podezřelou kvalitou. Obvykle méně závažné jsou odchylky v kvalitě způsobené vzájemnou kontaminací různých typů (benzin, nafta) nebo druhů paliv (zimní, letní kvalita). Druhý typ odchylek pak tvoří neoprávněná manipulace s palivem nejčastěji za účelem daňových úniků. U druhého typu odchylek dochází nejčastěji k mísení různých kapalin, které původem nemusí být určeny k pohonu motorových vozidel a kromě daňových úniků mohou mít za následek i poškození pohonné jednotky vozidla. Takto vyrobená paliva mají obvykle kvalitu vyhovující požadavkům příslušné normy, ale lze je identifikovat na základě nestandardního složení porovnáním se standardní produkcí z okolních rafinérií. Obdobně jako v ČR jsou zaznamenávány odchylky v kvalitě paliv i v různých zemích světa. Např. zpráva¹ o kvalitě paliv v rámci EU z roku 2009 znamená podobné odchylky na Slovensku, v Bulharsku, v Rumunsku. I v ostatních částech světa jako např. v Indii (cit.²⁻⁴), Řecku⁵ nebo Ghaně⁶ se potýkají se stejnými problémy.

Kvalita pohonných hmot v ČR musí splňovat požadavky dle příslušných technických norem. V případě dvou nejrozšířenějších paliv motorové nafty a benzínu jsou to ČSN EN 590 a ČSN EN 228. Rozsah zkoušek dle příslušných norem však mnohdy nepostačuje k tomu, aby bylo prokázáno nestandardní složení paliva. Nicméně nestandardní, ale normě vyhovující, hodnoty některých zkoušek mohou upozornit na to, že palivo má neobvyklé složení a mohlo by být předmětem např. úniku daně v podobě přimísené nezdaněné složky nebo použití přímo nezdaněného produktu. Účinným nástrojem v odhalování nestandardních složek by v tomto případě mohla být plynová chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem, která umožňuje získat charakteristické záznamy pro různé druhy paliv. Podobné možnosti nabízí také infračervená spektroskopie ve spojení s chemometrickými postupy zpracování

dat, jak vyplynulo z rozsáhlé rešerše provedené v rámci projektu TA02031126, který se zabývá právě touto tematikou^{7,8}. Tento projekt je financován agenturou TAČR a probíhá ve spolupráci s firmou SGS Czech republic, s.r.o.

Součástí cílů projektu bylo zmapování kvality trhu s pohonnými hmotami, které se uskutečnilo na základě odběru pohonných hmot na čerpacích stanicích, a dále nalezení vhodné analytické metodiky, která by sloužila k hlubší kontrole kvality paliv. Pro ověření možností zvolené metodiky byly připraveny směsi z motorové nafty vyhovující požadavkům ČSN EN 590 (dále jen vyhovující nafty) ze standardní produkce a různých typů průmyslových olejů. Průmyslové oleje byly vybrány s ohledem na jejich vlastnosti a možnost jejich přidavku do motorové nafty za účelem úpravy složení, které pak umožňuje deklaraci takto upravené motorové nafty jako minerálního oleje bez nutnosti placení spotřební daně. U těchto směsí byla stanovena viskozita a provedena destilační zkouška a chromatografická analýza metodou GC-FID.

Experimentální podmínky

Sběr vzorků motorových paliv

V průběhu let 2012 a 2013 byly na čerpacích stanicích provedeny odběry vzorků benzínu a motorové nafty tak, aby byla zahrnuta kvalita obou pohonných hmot v letním, zimním i přechodném období. U odebraných vzorků byly ve zkušebně SGS Czech Republic, s.r.o. provedeny základní kvalitativní zkoušky podle ČSN EN 228 a ČSN EN 590.

Standardní produkce byla zajištěna odběrem vzorků na výdejních terminálech Čepro, a.s. a zahrnovala produkci tří rafinérií České rafinérské, a.s. v Kralupech a Litvínově a Slovnaftu. Průmyslové oleje byly získány z produkce Paramo, a.s.

Modelové směsi

V rámci experimentu byly pro ověření možností metodiky GC-FID připraveny směsi z vyhovující motorové nafty (Česká rafinérská, a.s.) ze standardní produkce a průmyslových olejů s různou viskozitou dostupných na trhu. Interní označení olejů, oblast použití a jejich viskozita při 40 °C jsou uvedeny v tab. I. Přídavek oleje činil 10 hm.% do motorové nafty.

Použité přístroje a metody

Kinematická viskozita byla stanovena na automatickém viskozimetru Stabinger Viskozimetr SVM 300 (Anton Paar). Kinematická viskozita byla stanovena i u průmyslových olejů při 40 °C tak, jak je to vyžadováno normou na motorové nafty ČSN EN 590. Destilační zkouška byla stanovena dle ČSN EN ISO 3405 pomocí poloautomatického přístroje s vestavěnou topnou spirálou, odečítání jednotlivých bodů na destilační křivce bylo provedeno

Tabulka I

Viskozita motorové nafty a použitých průmyslových olejů a viskozita jejich 10 % hm. směsi s motorovou naftou

Označení	Účel použití oleje	Viskozita oleje při 40 °C [mm ² s ⁻¹]	Viskozita 10 % hm. směsi s motorovou naftou
Motorová nafta	–	2,87	–
Olej 1	ložiskový olej	2,77	2,86
Olej 2	ložiskový olej	5,35	3,03
Olej 3	separační olej	8,21	3,13
Olej 4	základový olej	8,60	3,14
Olej 5	elektroizolační olej	9,07	3,16
Olej 6	univerzální olej	12,33	2,85
Olej 7	řezný olej	12,92	3,24
Olej 8	tlumičový olej	15,96	3,35
Olej 9	základový olej	21,91	3,03

digitálním teploměrem s platinovým odporovým čidlem umístěným v destilační baňce. Všechny vzorky (nafta, oleje, směsi) byly analyzovány vysokoteplotní plynově-chromatografickou metodou umožňující výstup v podobě tzv. simulované destilace (SD). Analýzy vzorků byly provedeny na plynovém chromatografu TRACE GC ULTRA (Thermo Scientific) vybaveném automatickým dávkovačem vzorků TRI PLUS a kryogenním chlazením chromatografické pece (viz tab. II). Použitá metoda vychází z ASTM D2887 a umožňuje charakterizaci vzorků v širokém rozmezí bodů varu od benzinových frakcí až po uhlovodíky s normálním bodem varu do cca 700 °C. Vzorek byl do kolony dávkován ve formě sirouhlíkového roztoku technikou „on-column“, takže nedocházelo k diskriminaci těžších podílů vzorku. Obzvláště užitečnou procedurou se ukázala transformace standardních chromatografických záznamů (souřadnice signál vs. retenční čas) do souřadnic signál vs. teplota varu. Použitá metoda umož-

ňuje zjistit přítomnost olejových frakcí a do jisté míry provést i odhad destilačního rozmezí a jejich obsahu v motorové naftě. V tomto případě byl zvolen postup určení podílu frakce vroucí nad 360 nebo 380 °C, od kterého byl odečten stejný podíl standardní referenční motorové nafty.

Výsledky a diskuse

Průzkum trhu s motorovými palivy

V rámci projektu TA02031126 byly během loňského a letošního roku odebírány vzorky paliv (motorové nafty a benziny) na čerpacích stanicích a detailně analyzovány právě vzorky, které nevyhověly požadavkům příslušných ČSN norem, tzn. ČSN EN 228 pro benziny a ČSN EN 590 pro nafty. V dalším textu jsou tyto vzorky označovány

Tabulka II

Parametry plynového chromatografu s FID-detektorem

Chromatograf	TRACE GC ULTRA
Analytická kolona	kovová předkolona o délce 1,5 m + analytická kolona Varian WCOT ULTIMETAL (10 m × 0,53 mm i.d., tloušťka filmu 0,17 μm)
Technika nástřiku	on-column (1 μl vzorku rozpuštěného v sirouhlíku)
Nosný plyn	He, konstantní průtok 5 ml min ⁻¹
Teplotní program	izotermicky –30 °C po dobu 2 min, poté lineární gradient 10 °C/min na teplotu 410 °C (5 min)
FID detektor	teplota detektoru: 430 °C průtok vodíku: 35 ml min ⁻¹ průtok vzduchu: 350 ml min ⁻¹ Průtok make-upu (dusík): 30 ml min ⁻¹
Software pro sběr dat	Chrom-Card, Ver. 2.2
Software pro vyhodnocení simulované destilace	SimDiChrom, Ver. 1.02.20

jako nevyhovující. Na základě zkušeností s analýzou paliv na VŠCHT byla vybrána pro detailní analýzu paliv metoda plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem (GC-FID). Tato metoda se vyznačuje tím, že ropné produkty poskytují charakteristické GC-FID záznamy. U benzinu lze pomocí GC-FID provést až detailní analýzu jednotlivých složek, u motorové nafty umožňuje GC-FID stanovit přítomnost FAME a kontaminaci lehkými i těžšími složkami.

Hodnocení automobilových benzinů

Z celkového počtu 27 nevyhovujících vzorků automobilových benzinů obsahovalo prokazatelně 52 % vzorků motorovou naftu v množství 2–7 hm.% a dva vzorky (7 % z celkového počtu) obsahovaly motorovou naftu v množství 14, resp. 34 hm.%. Tyto vzorky pravděpodobně nespádají do skupiny paliv mísených za účelem daňových úniků, na druhé straně však mohou ohrožovat provozuschopnost motoru koncového uživatele. Vzorky s obsahem motorové nafty nevyhověly zejména překročením maximální hodnoty konce destilace (210 °C), přičemž byly naměřeny i hodnoty překračující 300 °C. V některých případech, při vyšším obsahu motorové nafty, byl zaznamenán také pokles oktanového čísla pod limitní hodnoty. Přítomnost motorové nafty byla ve všech výše uvedených vzorcích bezpečně prokázána metodou GC-FID. Dalším nejčastěji ohroženým parametrem automobilových benzinů byl obsah ethanolu. Povolené množství ethanolu bylo překročeno v téměř 19 % případů nevyhovujících vzorků, přičemž hodnoty jeho obsahu dosahovaly hodnot 45 až 60 obj.%. Maximální přípustná hodnota obsahu ethanolu v benzinu podle ČSN EN 228 je 5 obj.%. Současně s tak vysokým obsahem ethanolu nebyla splněna podmínka pro předestilované množství při 100 °C v rozmezí 46–71 hm.% (třída pro letní období). Pouze jeden vzorek automobilového benzinu vykazoval nadlimitní obsah aromátů 46 obj.% (limit 35 obj.%) způsobený především nezvykle vysokým obsahem toluenu a xylenů (zjištěno pomocí GC-FID).

Hodnocení motorových naft

Metodou GC-FID byla u naprosté většiny nevyhovujících vzorků motorových naft zjištěna přítomnost nestandardních složek. Ve 28 % nevyhovujících motorových naft byla zjištěna přítomnost menšího množství benzinu, cca do 2 hm.%. V těchto případech se jednalo o klasický případ kontaminace motorové nafty benzinem, která se projevila snížením bodu vzplanutí pod hranici 55 °C (limit dle ČSN EN 590). Závažnější problém však představovaly nevyhovující vzorky, které obsahovaly nestandardní olejovou frakci, tedy frakci těžší (s vyšším bodem varu) než je motorová nafta. Těžší frakce byla na základě chromatografické analýzy identifikována jako minerální olej. Tyto případy tvořily 64 % všech nevyhovujících vzorků motorových naft. Obsah těžší frakce byl vypočítán z GC-FID analýzy porovnáním se standardní produkcí motorové nafty. Na základě tohoto výpočtu bylo odhadnuto, že obsah olejové frakce v motorové naftě se pohyboval v roz-

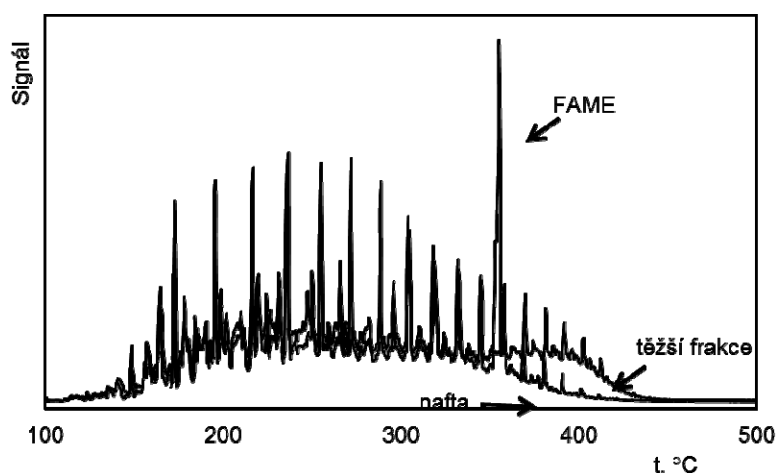
mezí 3–20 hm.%. Přesný obsah olejové frakce nebylo možné ve většině případů určit, neboť dochází k překryvu destilačního rozmezí frakcí nafty a oleje. Frakční složení olejových frakcí přítomných ve vzorcích naft se lišilo, nicméně obecně lze konstatovat, že spadalo do destilačního rozmezí 300–560 °C. Vzorky naft obsahující těžší frakci překročily limit teploty, při které předestiluje 95 obj.% vzorku (max. 360 °C dle ČSN EN 590). V některých případech nebylo dodrženo ani minimální množství vzorku, které předestiluje při 350 °C (min. 85 obj.%). Dalším parametrem, který poukazoval na nestandardní složení naft, byla viskozita při 40 °C. Předepsané rozmezí hodnot bylo sice ve všech případech dodrženo, ale hodnoty byly neobvykle vyšší než u vyhovujících vzorků. U všech vzorků motorových naft s nevyhovujícím koncem destilace (překročení teploty předestilování 95 obj.%) bylo zjištěno, že tyto vzorky mají viskozitu při 40 °C vyšší než vzorky ze standardní produkce. Hranice mezi vyhovujícím a nevyhovujícím průběhem destilační křivky je přibližně na úrovni 2,95 mm² s⁻¹ viskozity při 40 °C. Tyto dva základní parametry, viskozita při 40 °C a destilační charakteristika, pak sloužily jako klíčové parametry pro identifikaci nevyhovujících vzorků naft s možností daňových úniků, u kterých je nutné provést detailnější analýzu složení.

Zatímco u benzinů je metodika GC-FID rozšířená na úrovni evropských technických norem a prakticky jediná látka, která byla v rámci běžných zkoušek nalezena jako nestandardní složka, byl ethanol, u motorových naft je problematika nestandardního složení způsobeného přídavkem olejů poměrně nová a složitá záležitost. Z tohoto důvodu byla další část práce zaměřena na motorové nafty a přípravu tzv. modelových směsí, které mají za úkol simulovat přídavek minerálního oleje do motorové nafty.

Vlastnosti modelových směsí motorové nafty

Pro motorovou naftu dle ČSN EN 590 je povolen rozsah viskozity 2,0–4,5 mm² s⁻¹. Z destilačních parametrů musí splnit maximální předestilované množství 65 obj.% při 250 °C (R250), při 350 °C musí předestilovat minimálně 85 obj.% (R350) a 95 obj.% musí předestilovat maximálně do 360 °C (T95).

Použité vzorky olejů Olej 1 – Olej 9 pokrývaly rozsah viskozit od 2,77 do 21,91 mm² s⁻¹. Z těchto olejů a standardní motorové nafty (2,87 mm² s⁻¹) byly připraveny směsi s obsahem 10 hm.% hm oleje (viz tab. I). Ani v jednom z případů nepřekročila viskozita směsi hranici 4,5 mm² s⁻¹ stanovenou ČSN EN 590. Pouze ve dvou případech nepřekročila viskozita směsi výše zmíněnou hranici 2,95 mm² s⁻¹. V prvním případě byla směs připravena z Oleje 1 o viskozitě nižší (2,77 mm² s⁻¹) než byla viskozita motorové nafty. V druhém případě byl pro výrobu směsi použit Olej 6 (viz tab. I) s viskozitou 12,33 mm² s⁻¹ a i přes opakovanou přípravu směsi a měření bylo dosaženo stejných hodnot. Ve všech ostatních případech byla viskozita směsi vyšší než 2,95 mm² s⁻¹. To je maximální obvyklá hodnota u vyhovujících naft, která byla stanovena na základě zpracování viskozit a destilačních charakteristik



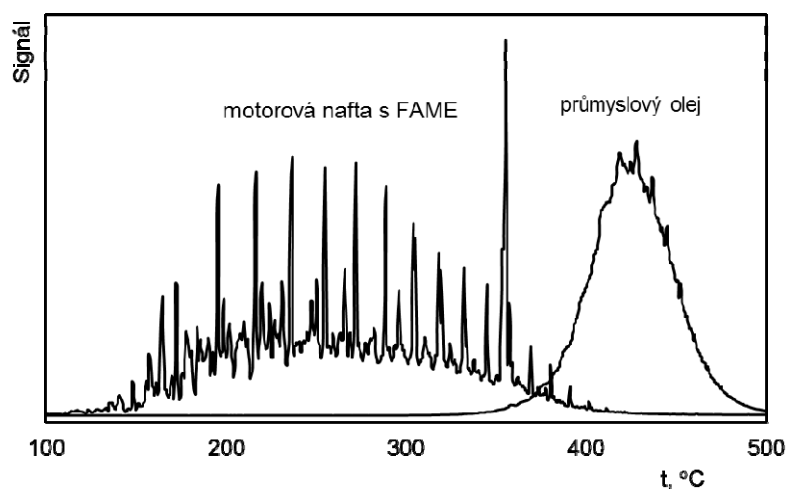
Obr. 1. Záznam simulované destilace v souřadnicích signál vs. teplota varu pro standardní motorovou naftu s FAME a vzorek nafty o nestandardním složení odebraný na čerpací stanici

vzorků odebraných na čerpacích stanicích (viz kap. Průzkum trhu s motorovými palivy).

V případě destilační charakteristiky, nesplnění požadavku v bodě R250 nebylo zaznamenáno a ani u vzorků nestandardně složených a odebraných na čerpacích stanicích nebyla tato maximální hodnota překročena. Požadavek ČSN EN 590 na množství předestilované při 350 °C byl splněn u všech připravených směsí. Teplota destilace při 95 obj.% byla se započtením rozšířené nejistoty měření také splněna a z tohoto pohledu tedy všechny směsi naft s průmyslovými oleji splnily požadavky ČSN EN 590 u sledovaných parametrů. Bod R350 společně s bodem T95 jsou kritickými parametry v případě nevyhovujících nebo nestandardních vzorků nafty. Z naměřených hodnot jasně vyplývá, že pouze na základě destilační zkoušky dle ČSN EN 590 nelze podezřelá paliva vždy jednoznačně odhalit. Dalším ukazatelem, který může upozornit na možné nestandardní složení, je ještě hodnota viskozity při

40 °C porovnaná se statisticky zjištěnou maximální hodnotou $2,95 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$. Překročení této hodnoty, doplněné v některých případech i nevyhovující teplotou 95 % předestilovaného množství, by mělo být varovným signálem a měla by následovat detailnější analýza např. pomocí zmiňované GC-FID.

Už na standardním chromatografickém záznamu lze porovnáním se standardní motorovou naftou obvykle určit, že motorová nafta obsahuje nestandardní příměs (viz obr. 1). Přítomnost biosložky v podobě methylesterů mastných kyselin (FAME), která je běžně v motorové naftě obsažena až do výše 7 hm.%, lze na záznamu jednoznačně určit a neovlivňuje vyhodnocení nestandardních uhlovodíkových příměsí. Transformací standardních chromatografických záznamů (souřadnice signál vs. retenční čas) do souřadnic signál vs. teplota varu pak umožňuje určit i destilační rozmezí přidané frakce (viz obr. 1 a 2). Simulované destilace byly podrobeny jednak původní průmyslové oleje



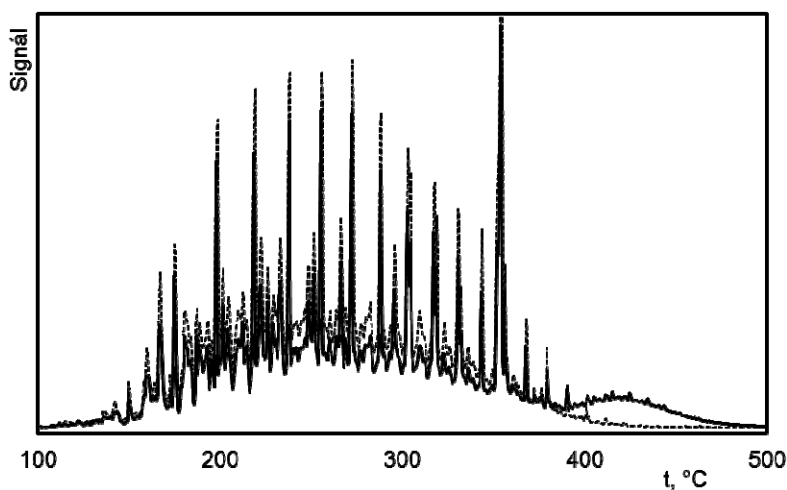
Obr. 2. Záznam simulované destilace v souřadnicích signál vs. teplota varu pro standardní motorovou s FAME a průmyslový Olej 9

(příklad na obr. 2), jednak připravené směsi (obr. 3). Na obr. 3 je velmi zřetelně vidět, jak se na chromatogramu projeví přidavek oleje s vyšším bodem varu. V oblasti 400–500 °C je vidět zvýšení intenzity signálu v porovnání se standardní naftou, která v této oblasti už signál nevykazuje. Další analýzou dat lze získat i informaci o obsahu cizí frakce. V tomto případě se zvolený postup omezuje pouze na určení podílu frakce vroucí nad 360 nebo 380 °C, od kterého byl odečten stejný podíl standardní referenční motorové nafty. Tímto postupem bylo zjištěno, že v některých případech přidaný průmyslový olej zcela zapadá do destilačního rozmezí nafty a stanovený obsah těžší frakce byl podstatně nižší než 10 hm.%. Ve třech případech (Oleje 4, 7, 8) se odhad cizí frakce pohyboval v rozmezí 2–6 hm.%. Příklad takovéto směsi je uveden na obr. 4. Podhodnocení

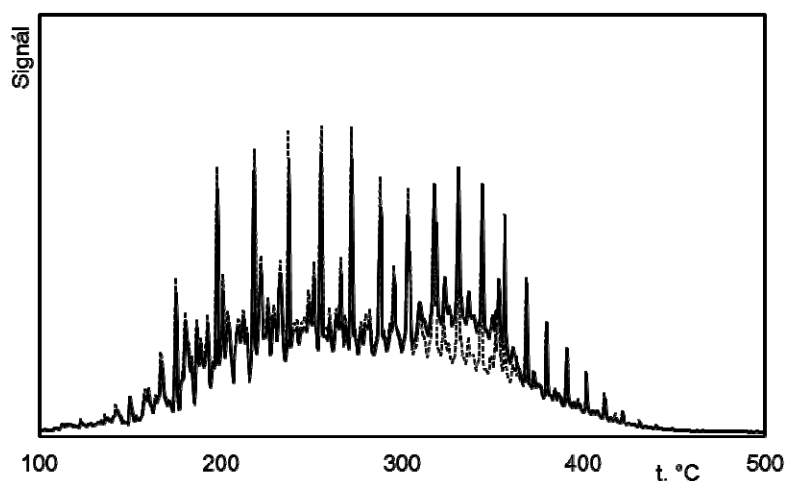
obsahu olejové frakce je způsobeno tím, že nelze striktně odlišit uhlovodíky pocházející z motorové nafty a z průmyslového oleje. Odhad je tedy pouze orientační a závislý na povaze konkrétní olejové frakce. Ve dvou případech bylo dokonce prakticky nemožné z chromatogramu určit, že nafta obsahuje přídavek průmyslového oleje (Oleje 2 a 6). Ukázka takového záznamu je na obr. 5.

Závěr

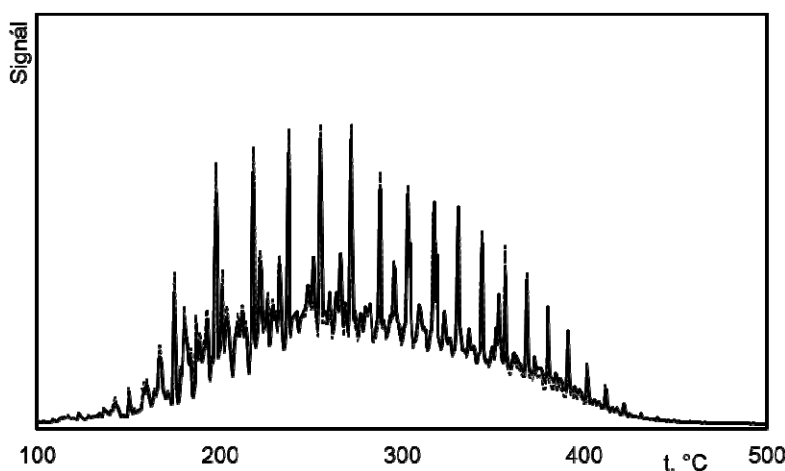
Plynová chromatografie s FID detektorem je jedna z metod, která by mohla být nositelem informací o kvalitě paliv. Standardní hodnocení kvality motorové nafty dle ČSN EN 590 není dostačující a neumožňuje detailnější



Obr. 3. Záznam simulované destilace v souřadnicích signál vs. teplota varu pro standardní motorovou s FAME (slabá přerušovaná čára) a její směs s Olejem 9 (plná silná čára)



Obr. 4. Záznam simulované destilace v souřadnicích signál vs. teplota varu pro standardní motorovou s FAME (slabá přerušovaná čára) a její směs s Olejem 4 (plná silná čára)



Obr. 5. Záznam simulované destilace v souřadnicích signál vs. teplota varu pro standardní motorovou bez FAME (slabá přerušovaná čára) a průmyslový Olej 2 (plná silná čára)

analýzu paliva. GC-FID s vhodnou instrumentací pro vysokoteplotní analýzu poskytuje charakteristické záznamy pro ropné frakce s odlišným složením a destilačním rozmezím a umožňuje odhalit přítomnost nestandardních složek. V případě motorového benzínu lze obvykle jednoznačně určit obsah nestandardních složek (motorová nafta, ethanol). V případě motorové nafty lze pomocí GC-FID bezpečně určit kontaminaci benzinem a u přimísené olejové frakce přibližný destilační profil a orientační obsah této cizí frakce. Z provedených měření vyplývá, že s využitím plynové chromatografie v kombinaci se sledováním viskozity při 40 °C a destilační zkoušky tvoří toto spojení poměrně účinný nástroj v odhalování nekvalitních nebo nestandardních paliv. Nicméně bylo také potvrzeno, že při vhodné volbě minerálního oleje (destilační rozmezí), který se přidává do motorové nafty jako nezdaněná složka, nelze jeho přísadky s použitou metodikou jednoznačně identifikovat.

Tato práce byla vypracována v rámci projektu TA02031126 s finanční podporou TA ČR a ve spolupráci s SGS Czech Republic, s.r.o.

LITERATURA

1. Twisse F.: EU Fuel Quality Monitoring – 2009 Summary Report, Report to the European Commission, DG Climate Action, January 2011, <https://circabc.europa.eu>, staženo 26. 6. 2013.
2. Sengupta B.: Transport Fuel Adulteration, Envis Centre on Control of Pollution, India, staženo z www.cpcbenvi.nic.in 26. 6. 2013.
3. Gusta A. K., Sharma R. K.: Chapter 16 A new method for estimation of automobile fuel adulteration, z knihy

Air Pollution (Vanda Villanyi, ed.). Dostupné na www.intechopen.com.

4. Motor Gasoline technical Review (FTR 1), Chevron corporation 2009, staženo 26. 6. 2013 http://www.chevronwithtech.com/products/documents/69083_motorgas_tech_review.pdf.
5. Mattheou L., Zannikos F., Schinas P.: Global NEST Journal 8 (3), 291 (2006).
6. Osueke C. O., Ofondu I. O.: Int. J. Mech. Mechatronics Eng. IJMME-IJENS 11 (04), 34 (2011).
7. Paliva pro dopravu a odchylky v jejich kvalitě, Literární řešerše pro projekt TA vypracovaná SGS Czech Republic, s.r.o. a VŠCHT Praha, 2012.
8. Projekt TA02031126 Identifikace odchylek v kvalitě motorových paliv, jejich příčin a zdrojů a vytvoření postupů vedoucích k minimalizaci negativních vlivů na životní prostředí, spolehlivost provozu automobilů a fiskální politiku státu, financovaný agenturou TAČR, program Alfa – 2. veřejná soutěž, příjemce SGS Czech Republic, s.r.o., doba řešení 01/2012–06/2014, www.tacr.cz

Z. Mužíková and P. Šimáček (*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Application of GC-FID in Monitoring Composition of Motor Fuels**

Unsatisfactory quality of motor fuels is caused by contamination in handling or by illegal manipulation. Sophisticated analytical methods such as GC may be necessary.