

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2012

Martin Pavlačka

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Katedra analytické chemie

Stanovení sloučenin obsahující N, S a O v motorových palivech

Martin Pavlačka

Bakalářská práce
2012

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology
Department of Analytical Chemistry

Determination of compounds containing N, S and O in fuels

Martin Pavlačka

Bachelor thesis
2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin Pavlačka**
Osobní číslo: **C09084**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Stanovení sloučenin obsahujících N, S a O v motorových palivech**
Zadávací katedra: **Katedra analytické chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :


1. Proveďte literární rešerši zabývající se stanovením látek obsahujících N, S a O v motorových palivech.
2. Závěry kriticky zhodnoťte.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:
Podle pokynů vedoucího práce.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Aleš Eisner, Ph.D.**
Katedra analytické chemie
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Petra Bajerová, Ph.D.**
Katedra analytické chemie
Datum zadání bakalářské práce: **20. února 2012**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**


prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.
děkan

L.S.


prof. Ing. Karel Ventura, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 20. února 2012

Prohlášení autora

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 6. 6. 2012

Martin Pavlačka

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce Ing. Aleši Eisnerovi, Ph.D. za zadání zajímavého tématu a jeho odborné vedení.

Zároveň chci poděkovat své rodině za podporu při studiu.

Anotace

Tato práce se zabývá složením motorových paliv. Důraz je kladen především na stanovení sloučenin obsahující atomy síry, dusíku a kyslíku. Při stanovení těchto sloučenin jsou využity separační, spektrální a kombinace separačních a spektrálních technik. S ohledem na současnou situaci fosilních paliv a stále rostoucí poptávkou energie, byla velká pozornost věnována mísení biopaliv do motorových paliv a jejich analýza.

Klíčová slova

Ropa

Heterocyklické sloučeniny

Plynová chromatografie

Hmotnostní spektrometrie

Magnetická rezonanční spektroskopie

Kombinace chromatografických a spektrálních metod

Title

Determination of compounds containing N, S and O in fuels

Annotation

Bachelor thesis deals with contaminants in motor fuels with emphasis in determination of sulphur, nitrogen and oxygen compounds. Separation analytical methods, spectral analytical methods and combination of a chromatographic and spectral methods were used to determinate the contaminants. Attention of this work was directed on biofuels and increasing consumption of energy with respect to situation of fossil fuel. Mixing biofuels with crude oil and their analysis was also discussed.

Keywords

Oil

Heterocyclic compound

Gas chromatography

Mass spectrometry

Nuclear magnetic resonance spectroscopy

The combination of a chromatographic and spectral methods

Obsah

1	Úvod	13
2	Obecné údaje o palivech	14
2.1	Využití fosilních paliv.....	14
2.2	Naleziště ropy v ČR.....	14
2.3	Biopaliva.....	15
3	Používané techniky pro stanovení látek v motorových palivech	17
3.1	Separáčn3 techniky	17
3.1.1	Plynová chromatografie	17
3.2	Spektrální techniky	20
3.2.1	Nukleární magnetická rezonance	21
4	Stanovení látek obsahujících N, S a O v motorových palivech	23
4.1	Stanovení obsahu vody v ropě.....	23
4.2	Sírné sloučeniny v motorových palivech.....	24
4.2.1	Stanovení sloučenin obsahujících síru pomocí GC-AED.....	25
4.2.2	Stanovení sloučenin obsahujících síru s komprehensivní dvoudimenzionální plynovou chromatografií s chemiluminiscenčním detektorem.....	27
4.3	Dusíkaté sloučeniny v motorových palivech	31
4.3.1	Stanovení dusíkatých sloučenin v ropě.....	32
4.3.2	Hmotnostní spektrometrie s atmosférickou chemickou ionizací (APCI-MS)	32
4.3.3	APCI-MS pro F3	33
4.3.4	GC-MS.....	34
4.3.5	GC-MS pro F3.....	35
4.4	Stanovení kyslíkatých sloučenin v motorových palivech.....	36
4.4.1	¹ H NMR analýza.....	37
4.4.2	Infračervená spektrometrie ropy.....	37
5	Závěr	39
	Seznam použité literatury	40

Seznam zkratek

FAME	Methyl estery mastných kyselin
MEŘO	Methyl ester řepkového oleje
GC	Plynová chromatografie
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
GLC	Rozdělovací plynová chromatografie
GSC	Adsorpční plynová chromatografie
TCD	Tepelně vodivostní detektor
FID	Plamenově ionizační detektor
ECD	Detektor elektronového záchytu
AED	Atomový emisní detektor
ELSD	Detektor rozptylu světla
NMR	Nukleární magnetická rezonance
GC-AED	Plynová chromatografie s atomovým emisním detektorem
PASHs	Polycyklické aromatické heterocykly
FT-IR	Infračervená spektroskopie s fourierovou transformací
APCI-MS	Chemická ionizace při atmosférickém tlaku s využitím hmotnostního detektoru
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním detektorem
RFCC	Reziduální fluidní katalytické krakování
TMS	Tetramethylsilan
DTGS	Deuterovaný triglycerinsulfátový detektor
SCD	Chemiluminiscenční detektor síry

Seznam obrázků

Obrázek 1 Transesterifikace triacylglycerolu	15
Obrázek 2 Závislost dodávky motorové nafty a FAME/MEŘO v letech 2006 - 2010 v ČR	16
Obrázek 3 Závislost dodávky automobilového benzínu a bioethanolu v letech 2006 - 2010 v ČR	17
Obrázek 4 Schéma plynového chromatografu [9].....	18
Obrázek 5 ELSD [11]	20
Obrázek 6 Oblasti infračerveného spektra [1]	21
Obrázek 7 Schéma NMR spektroskopie.....	21
Obrázek 8 Fourierova transformace	23
Obrázek 9 Karl Fisher titrátor [16].....	24
Obrázek 10 Sirné sloučeniny v ropě.....	25
Obrázek 11 Analýza PASHs prostřednictvím GC-AED [18].....	27
Obrázek 12 Analýza PASHs prostřednictvím GC-AED [18].....	27
Obrázek 13 Schéma komprehensivní plynové chromatografie [22]	28
Obrázek 14 Chromatogram směsi sloučenin obsahující síru a vnitřního standardu GCxGC-SCD [23]	29
Obrázek 15 Chromatogram motorové nafty získaný pomocí GCxGC-SCD [23]	30
Obrázek 16 Dusíkaté sloučeniny v ropě	31
Obrázek 17 Hmotnostní spektrum získané z APCI-MS pro F2 [24].....	33
Obrázek 18 Hmotnostní spektrum získané z APCI-MS pro F3 [24].....	34
Obrázek 19 Chromatogram frakce F2 [24]	34
Obrázek 20 Celková intenzita všech píků v závislosti na čase (TIC chromatogram) pro F3 [24].....	35
Obrázek 21 ¹ H NMR spektrum motorové nafty (A), biosložky (B) [4]	37
Obrázek 22 Infračervené spektrum ropy: oblast charakteristických vibrací (A), oblast otisku palce infračerveného spektra (B) [28]	38

Seznam tabulek

Tab. 1 Sírné sloučeniny v ropě zjištěné pomocí GC-AED [18]	26
Tab. 2 Sloučeniny obsahující síru identifikované pomocí GC x GC-SCD [20].....	31
Tab. 3 Obsah dusíku v RFCC ze společnosti Lanzhou Petrochemical [24].....	32
Tab. 4 Dusíkaté sloučeniny obsažené ve frakci F2 [24].....	35
Tab. 5 Dusíkaté sloučeniny obsažené ve frakci F3 [24].....	36

1 Úvod

V roce 1859 byl otevřen první ropný vrt v Pensylvánii. V té době byl jako hlavní produkt odebírán petrolej a lampový olej. Benzín byl považován za odpad, protože se díky své těkavosti nedal použít do lamp.

Některá ropa je snadno dostupná, některá se naopak nachází na nepřístupných místech. Pokud se naleziště ropy nachází na souši, tak se těžba provádí pomocí hlubinných vrtů. Na mořském dně se využívá vrtných věží. Příkladem získávání ropy z nepřístupného místa je ropná plošina Statfjord B ležící v Severním moři. Těžbu ropy z mořského dna či oceánů využívají desítky zemí z celého světa (např. ropné plošiny v Mexickém zálivu, podmořský vrt na dně Indického oceánu, ropná plošina v Ochotském moři).

Je velký rozdíl mezi těžbou ropy na Středním východě, kde ropa tryská ze země a mezi dobýváním ropných písků a břidlic v Kanadě, které se dá označit za dolování.

Největší naleziště ropy je na Středním východě, kde se nachází dvě třetiny veškeré ropy. Další významná naleziště ropy jsou v Kuvajtu, ve Spojených arabských emirátech, Spojených státech amerických a v Rusku.

Snížení negativních vlivů dopravy na kvalitu životního prostředí je v zájmu lidí na celém světě. Právě proto jsou stále více zpřísnovány požadavky na kvalitu motorových paliv. I z tohoto důvodu je složení motorových paliv sledováno velmi pečlivě.

Motorová paliva se liší svým složením. Obsah sloučenin obsahujících S, N a O se tudíž liší u jednotlivých typů motorových paliv.

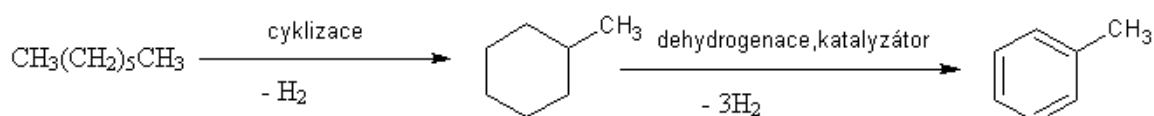
2 Obecné údaje o palivech

2.1 Využití fosilních paliv

Ropa, uhlí a zemní plyn jsou fosilní paliva a patří mezi hlavní zdroje aromatických a alifatických uhlovodíků. Uhlí je směs látek obsahujících aromatické sloučeniny. Makromolekuly uhlí se za vysoké teploty a nepřístupu vzduchu štěpí na produkty, které jsou dále oddělovány destilací. Uhlí slouží jako vstupní surovina pro mnohé významné aromatické sloučeniny (benzen, toluen, naftalen, anthracen).

Ropa je vzhledem k uhlí bohatší na alifatické uhlovodíky. Aromatické sloučeniny mohou vznikat reformováním alkanů. Reformace probíhá při vysokých teplotách, za vysokého tlaku a s použitím vhodného katalyzátoru.

Př.



Ropná ložiska doprovází zemní plyn, který je umístěn blíže u zemského povrchu. Zemní plyn obsahuje především metan, v malém množství ethan, propan, butan a isobutan.

Alkany se vyskytují i v potravinách, se kterými přicházíme běžně do styku. Hlávkové zelí a brokolice obsahují nonakosan ($\text{C}_{29}\text{H}_{60}$). Alkany se vyskytují také v Jeffreyově borovici rostoucí v Kalifornii. Jeffreyova borovice obsahuje heptan (C_7H_{16}). Nejdůležitějším zdrojem alkanů je ropa a zemní plyn. [1]

2.2 Naleziště ropy v ČR

Oblast jižní Moravy představuje nejrozsáhlejší území s nalezišti ropy a zemního plynu v ČR. Těžbu a průzkum ropy a zemního plynu zajišťuje společnost MND a. s. se sídlem v Hodoníně.

Ropa těžená na jižní Moravě je vysoce kvalitní, neboť obsahuje velmi malé množství síry. Většina vytěžené ropy se vyváží do zahraničí, kde nachází své uplatnění ve farmaceutickém a chemickém průmyslu. Nejvýznamnější ropná ložiska jsou v Dambořicích, Uhřicích, Žarošicích a Ždánicích. Ropné ložisko poblíž Dambořic bylo objeveno v roce 1986 a je dosud největším objeveným ložiskem v ČR. Podíl Dambořic

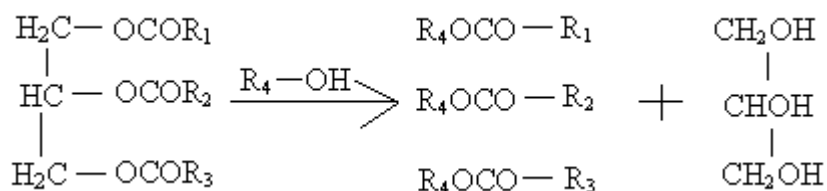
na celkové produkci ropy v ČR tvoří více než 50 % z celkové těžby. Proto se Dambořice označují jako “Moravský Kuvajt”. [2]

2.3 Biopaliva

Biopaliva jsou paliva vzniklá z biomasy nebo biologického odpadu. Biomasa je organická hmota rostlinného nebo živočišného původu. Pro energetické účely má význam především rostlinná biomasa. Dosud nejvyužívanější biopaliva jsou bioetanol a bionafta.

Bioetanol je vyráběn z cukrové třtiny, pšenice, kukuřice a cukrové řepy. Zdrojem bionafty jsou rostlinné oleje, odpadní oleje a živočišný tuk. [3]

Bionafta obsahuje alkylestery mastných kyselin. Vzniká reakcí rostlinného oleje nebo živočišného tuku s alkoholem (methanol, ethanol). Výroba alkylesterů mastných kyselin je katalyzována nejčastěji hydroxidem sodným či draselným. Alkyl estery mastných kyselin se poté přidávají k motorové naftě za vzniku bionafty. Obchodní názvy bionafty mají obecnou signaturu BXX. Např. B2 znamená, že obsah bionafty v palivu jsou 2 % v/v. [4]



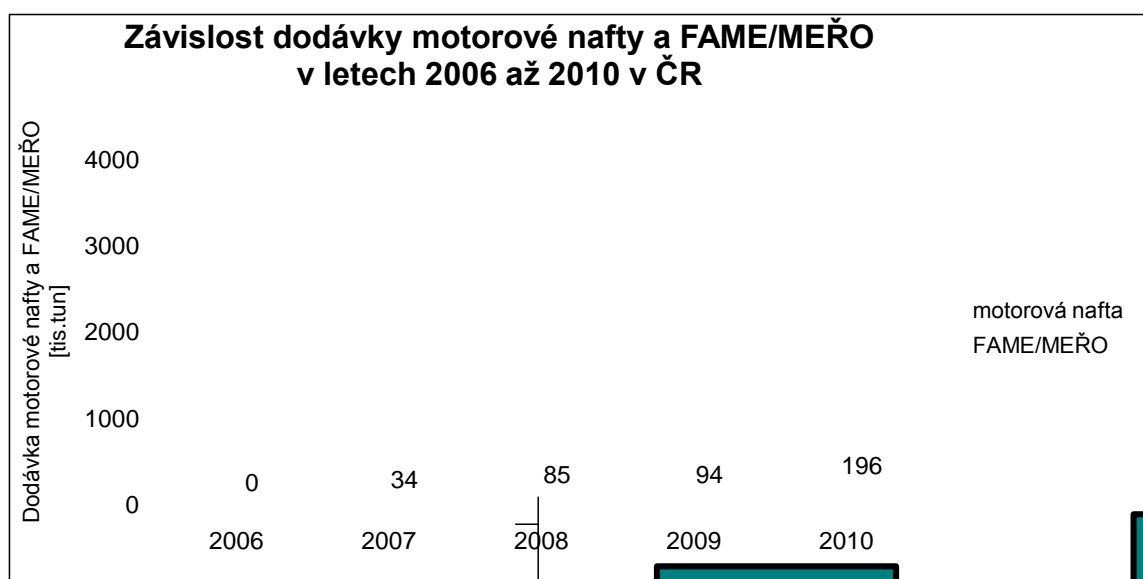
Obrázek 1 Transesterifikace triacylglycerolu

Výrobu alkyl esterů mastných kyselin popisuje Rovnice 1. Triacylglycerol je katalyticky transesterifikován za vzniku esteru mastné kyseliny a glycerolu. Glycerol je v motorovém palivu považován za nežádoucí kontaminant. [5]

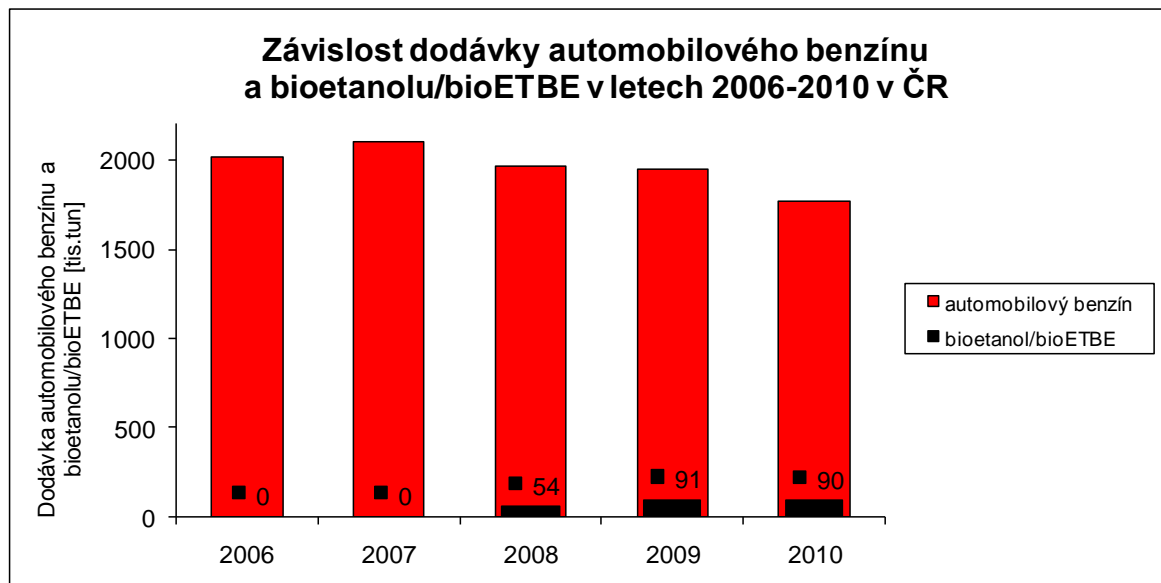
Přidávání biopaliv do fosilních motorových paliv bylo v ČR zahájeno 1. 9. 2007. Od roku 2007 je obsah biopaliva zakotven v legislativě. V letech 2007 a 2008 byla minimální hranice obsahu biopaliva v motorové naftě 2 % v/v . V roce 2009 to bylo již 4,5 % v/v a asi o rok později již 6 % v/v. Od roku 2009 je povinnost mísit biosložky do motorových paliv, dle smyslu zákona o ochraně ovzduší, což vedlo ke zvýšení hranice obsahu biopaliva na přibližně dvojnásobnou hodnotu. Podíl biopaliv v motorové naftě

zahrnuje obsah FAME (methylestery mastných kyselin), převážně jako methylestery řepkového oleje (MEŘO).

Od roku 2008 se povinně začínají přidávat biopaliva do automobilových benzínů. V roce 2008 byla legislativou stanovena hranice 2 % v/v biopaliva, o rok později to bylo již 3,5 % v/v. V roce 2010 to bylo již 4,1 % v/v. Podíl biopaliv v automobilovém benzínu zahrnuje obsah bioetanolu (kvasný líh obecně nebo zvlášť denaturovaný) nebo bioETBE (tercbutylether). [6]



Obrázek 2 Závislost dodávky motorové nafty a FAME/MEŘO v letech 2006 - 2010 v ČR



Obrázek 3 Závislost dodávky automobilového benzínu a bioethanolu v letech 2006 - 2010 v ČR

3 Používané techniky pro stanovení látek v motorových palivech

3.1 Separační techniky

Mezi nejpoužívanější techniky charakterizující bionaftu patří plynová chromatografie (GC) a vysoko účinná kapalinová chromatografie (HPLC).

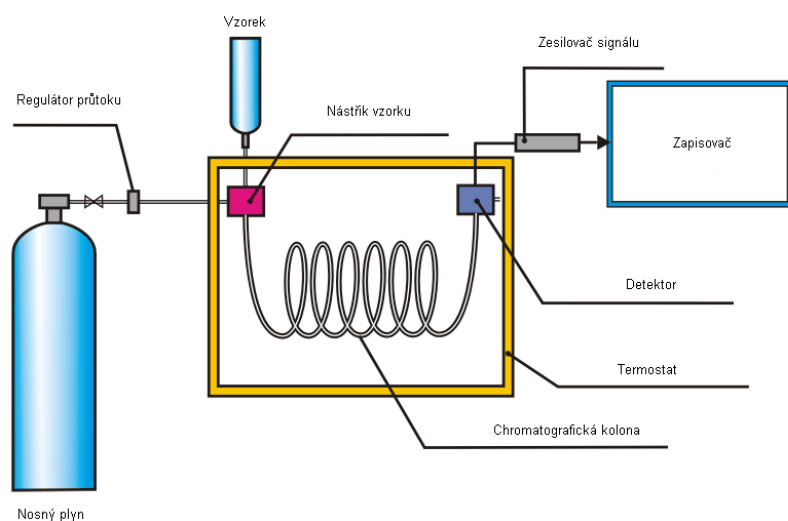
Pro stanovení mastných kyselin, methyl esterů mastných kyselin a glycerolu se používá GC a HPLC. Velkou výhodou GC je vyšší citlivost pro kvantifikace minoritních složek v bionaftě. [7]

3.1.1 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie patří mezi separační techniky, které se využívají převážně ke stanovení těkavých látek bez ohledu na jejich skupenství. Oblast použití plynové chromatografie má široké uplatnění v chemickém, petrochemickém a farmaceutickém průmyslu. Plynová chromatografie se především využívá k analýze ovzduší. Principem plynové chromatografie je migrace stanovované látky mezi dvěma fázemi. Je-li stacionární fází kapalinový film zakotvený na inertním nosiči, jedná se o rozdělovací plynovou chromatografii – GLC (rozdělovací plynová chromatografie). Jako stacionární fáze se zde používají polyestery, polyethylenglykoly, polypropylenglykoly či polysiloxany. Tvoří-li stacionární fází adsorbent, hovoříme o adsorpční plynové chromatografii - GSC (adsorpční plynová chromatografie). Jako adsorbent zde slouží například aktivní uhlí nebo silikagel. [8]

Mobilní fáze má za úkol transportovat složky kolonou. Mobilní fází bývají nejčastěji tyto plyny: dusík, vodík, argon a helium. Nosný plyn musí být zbaven vlhkosti a nečistot.

Dávkování plynů k separaci se nejčastěji provádí injekčními stříkačkami. Nastaví se optimální hodnota teploty v chromatografické koloně, poté se nastaví teplota v dávkovači, která bývá o desítky stupňů celsia vyšší. Separace se provádí v plynovém chromatografu (viz Obrázek 4).



Obrázek 4 Schéma plynového chromatografu [9]

Významnou částí plynového chromatografu je chromatografická kolona. Dělíme je na náplňové a kapilární. Náplňové kolony jsou trubice vyrobené ze skla či nerez oceli, jsou dlouhé 0,1 m až 10 m. Průměr těchto kolon je obvykle 5 mm. Náplňové kolony se mohou ještě dále dělit na klasické a mikronáplňové.

Kapilární kolony bývají nejčastěji vyrobené ze skla, kovu nebo z plastu. Zvláštním typem je kapilární kolona vyrobená z křemene potažená polyimidem. [8,10]

Výhodou kapilárních kolon je jejich účinnost, která je mnohonásobně vyšší oproti náplňovým kolonám.

Další významnou část plynového chromatografu tvoří detektor. Detektor musí poskytovat vhodný záznam signálu, a také musí rychle a citlivě reagovat na separovanou složku. Zmíním se zde o pěti druzích detektorů:

- 1) tepelně vodivostní detektor (TCD),
- 2) plamenový ionizační detektor (FID),

- 3) detektor elektronového záchytu (ECD),
- 4) atomový emisní detektor (AED),
- 5) hmotnostní detektor.

Tepelně vodivostní detektor (katarometr) našel své využití při analýze anorganických plynů. Důležitou roli zde hraje tepelná vodivost plynů. Při velkém rozdílu tepelné vodivosti nosného plynu a stanovované látky je dosahováno nejlepších výsledků. Nosným plynem bývá helium díky vysoké tepelné vodivosti, dá se použít i vodík. TCD se používá pro stanovení dusíku, oxidu uhelnatého a sulfanu.

Plamenový ionizační detektor je nejpoužívanějším typem detektoru. Používá se pro analýzu organických látek. Průchod proudu v prostředí elektrod zajišťují ionty či radikály vzniklé spálením organické látky.

Detektor elektronového záchytu našel své uplatnění při analýze organokovových sloučenin, nitrilů a sloučenin obsahující více atomů halogenů. Zdrojem měkkého radioaktivního záření β je izotop ^{63}Ni nebo ^3H . Nosným plynem je dusík.

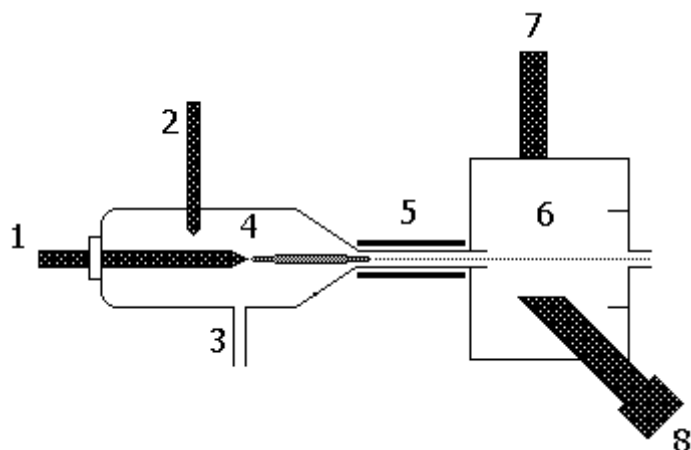
Atomový emisní detektor umožňuje analyzovat stopová množství látek ve vzorku. Umožňuje například sledování fosforu, síry a chlóru. [8]

Napojení hmotnostního spektrometru jako detektoru při plynové chromatografii je další varianta detekce.

Plynová chromatografie slouží ke kvalitativní i kvantitativní analýze zkoumaného vzorku. Kvalitativní analýza podává informaci o tom, jaké látky jsou obsaženy ve vzorku. Cílem kvantitativní analýzy je zjištění koncentrace látky.

Výhoda plynové chromatografie spočívá v mobilní fázi, kterou je stlačitelný plyn s nízkou hodnotou viskozity. Je-li jako mobilní fáze použita kapalina (jako tomu je u kapalinové chromatografie) má tato kapalina podstatně větší interakci molekul než-li je tomu u plyné fáze. Mezi hlavní výhody plynové chromatografie patří účinná separace látek s použitím minimálního množství vzorku k analýze. Její provedení je rychlé, jednoduché a přesné.

HPLC se k analýze bionafty používá méně než GC. Výhodou HPLC je kratší doba analýzy oproti GC. Složení mobilní fáze se mění s časem, což má za následek zvýšení eluční síly. Této technice se říká gradientová eluce. ELSD se ukázal jako vhodný detektor pro stanovení látek obsažených v bionaftě pomocí HPLC (Obrázek 5).



Obrázek 5 ELSD [11]

1 – vstup mobilní fáze, 2 – vstup inertního plynu, 3 – odvod eluentu, 4 – zamlžovač, 5 – odpařovací komůrka, 6 – optická komůrka, 7 – zdroj záření, 8 – fotodetektor. [11]

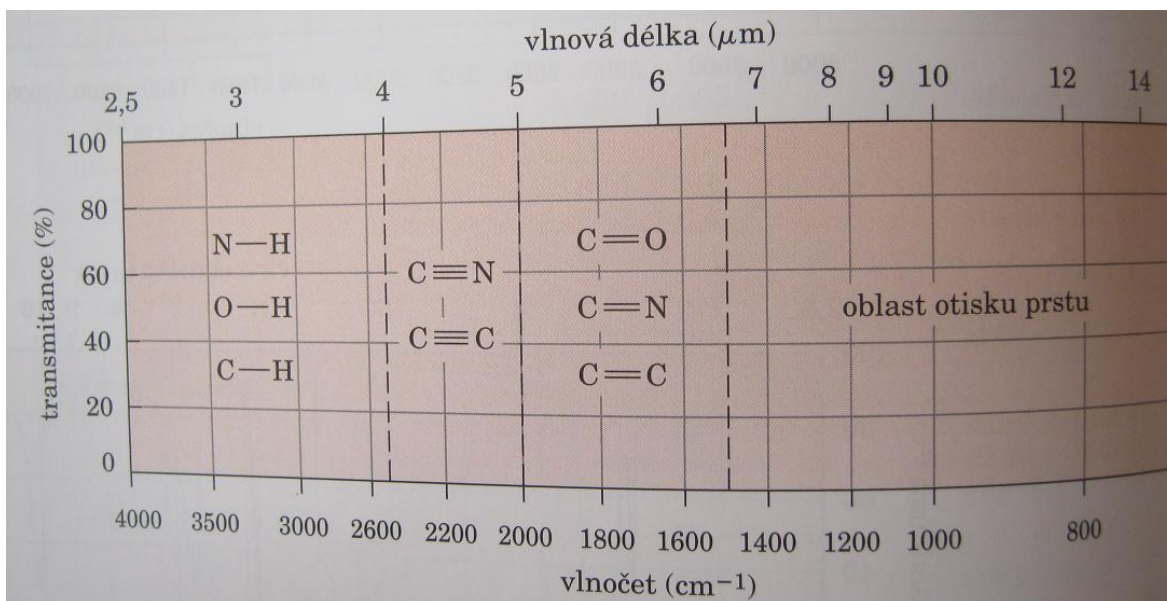
Vysokoúčinná kapalinová chromatografie s využitím ELSD detektoru se využívá ke stanovení lipidů s velmi podobnou strukturou a polaritou. Analýza acylglycerolů a alkoxyglycerolů v motorových palivech lze provést pomocí HPLC s využitím ELSD detektoru. [11, 12]

3.2 Spektrální techniky

Ke stanovení nežádoucích složek v palivu se používá infračervená spektroskopie. Obvykle se používá infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR). Fourierova transformace umožňuje konverzi z domény časové do domény frekvenční. Jednoduché a rychlé stanovení funkčních skupin patří mezi výhody FT-IR. [13]

Pro objasnění struktury molekuly pomocí infračervené spektroskopie slouží tabulka charakteristických absorpčních pásů funkčních skupin. Na Obrázku 6 se nachází informace o vlnočtu pásu v cm^{-1} a sílu absorpčních pásů jednotlivých typů sloučeniny. [1]

Čtyři oblasti infračerveného spektra:

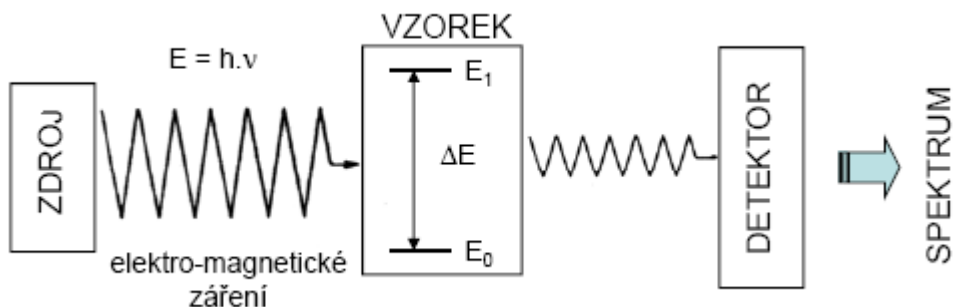


Obrázek 6 Oblasti infračerveného spektra [1]

3.2.1 Nukleární magnetická rezonance

Nukleární magnetická rezonance (NMR) a několik dalších technik založených na infračervené spektrometrii se používají k monitorování procesu transesterifikace. NMR je efektivní pro analýzu paliv, protože nevyžaduje předúpravu vzorku. Používá se ^1H NMR, která dovede analyzovat velký počet vzorků během krátké doby. [7]

Nukleární magnetická rezonance poskytuje informace o uhlíkatém skeletu organických molekul a o typu atomů vodíku v molekule. Elektromagnetické záření vyvolá změnu v orientaci jaderných spinů atomových jader. Při nukleární magnetické rezonanční spektroskopii se využívá magnetických vlastností jádra.



Obrázek 7 Schéma NMR spektroskopie

Dle počtu protonů a neutronů v jádře můžeme rozdělit jádra atomů do tří kategorií:

1) atomová jádra se sudým protonovým i neutronovým číslem,

Tato atomová jádra mají nulovou hodnotu spinového čísla ($I = 0$). Hodnota magnetického momentu je rovněž nulová ($\mu = 0$). Atomová jádra jsou nemagnetická a nelze u nich získat NMR spektrum.

2) protonové číslo liché, neutronové číslo sudé či naopak,

Je-li hodnota spinového čísla rovna $\frac{1}{2}$, hodnota magnetického momentu není nulová, jsou tato atomová jádra aktivní v NMR spektrometrii. Mezi atomová jádra s hodnotou spinového čísla $I = \frac{1}{2}$ řadíme ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{119}Sn . Atomová jádra se spinovým číslem větším než $\frac{1}{2}$ a zároveň jsou násobky $\frac{1}{2}$, též označovaná jako kvadrupólová jádra, poskytují komplikované NMR experimenty. Příkladem takového jádra je ^7Li , ^{17}O , ^{33}S .

3) protonové a neutronové číslo je liché.

$I > 1$ a magnetický moment je nenulový. Příkladem takových jader jsou ^6Li , ^2H , ^{14}N . Tato jádra jdou aktivní poskytující složité NMR spektrum.

V praxi se nejvíce využívají dva aktivní nuklidy a to ^1H a ^{13}C . Měříme NMR spektra vždy pro jeden typ jader, podle toho dané spektrum je označováno jako ^1H NMR spektrum též nazývané jako protonové spektrum, nebo ^{13}C NMR spektrum. Nevýhodou nuklidu ^{13}C je skutečnost, že jeho zastoupení v přírodě je pouhé 1%.

Na jádro atomu nepůsobí vnější magnetické pole (B_0), nýbrž efektivní magnetické pole (B_{ef}). Vnější magnetické pole je zesíleno (deshielding) či zeslabeno (shielding) díky pohybu elektronů v orbitalech. Toto magnetické pole se označuje termínem lokální magnetické pole (B_{lok}).

$$B_{\text{ef}} = B_0 - B_{\text{lok}} = B_0 (1 - \sigma) \quad (1)$$

Výpočet efektivního magnetického pole popisuje rovnice (1).

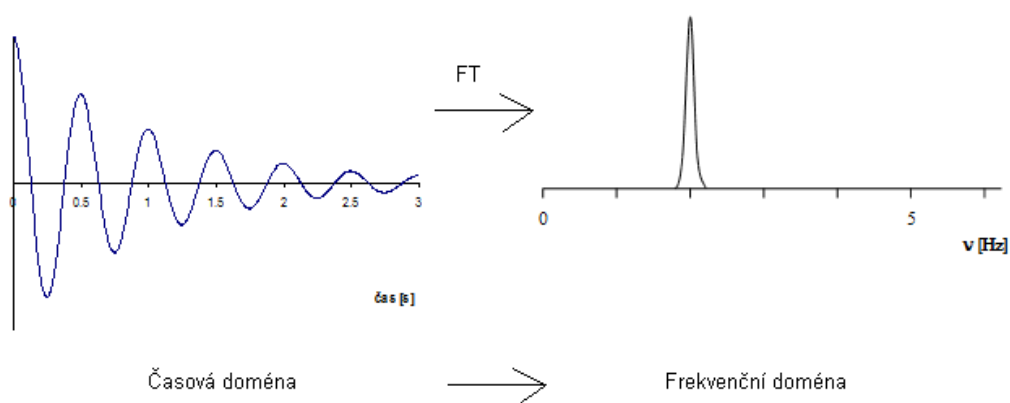
σ je stínící konstanta, která vyjadřuje míru stínícího účinku elektronů na jádro a závisí na struktuře molekuly.

Základním parametrem v NMR spektrometrii je veličina s názvem chemický posun (δ). Jedná se o bezrozměrnou veličinu, která závisí na intenzitě magnetického pole oscilátoru.

$$\delta = \frac{V_{\text{vzorek}} - V_{\text{standard}}}{V_{\text{ocilátor}}} \cdot 10^6 \quad (2)$$

Chemický posun (δ) popisuje rovnice (2).

Veličina označená řeckým písmenem ν značí frekvenci. Tetramethylsilan (TMS) se používá jako standard při ^1H , ^{13}C a ^{29}Si NMR analýze. Chemický vzorec TMS je $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Standardem pro ^{119}Sn NMR je tetramethylcín- chemický vzorec $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$. Kyselina trihydrogenfosforečná (H_3PO_4) se používá jako standard při ^{31}P NMR analýze. Společným znakem všech standardů je maximální možné stínění atomů v molekule. NMR spektrometrie je většinou kombinována s Fourierovou transformací, která provádí konverzi z domény časové do domény frekvenční (viz Obrázek 8). [1,14]



Obrázek 8 Fourierova transformace

4 Stanovení látek obsahujících N, S a O v motorových palivech

4.1 Stanovení obsahu vody v ropě

Ropa obsahuje kromě uhlovodíkových sloučenin také minerální příměsi (voda, sůl, písek). Velká část vody se odstraňuje již v místě těžby.

Pro stanovení obsahu vody v různých materiálech se používá Karl Fisherova titrace (Obrázek 9). Německý chemik, podle kterého byla tato metoda pojmenována, používal při stanovení obsahu vody pyridin. Dnes se tato chemikálie pro svou toxicitu již nepoužívá, byla nahrazena imidazolem. Jedná se o jodometrické stanovení vody v amoniakálním roztoku (imidazol, dříve pyridin). Imidazol je méně nebezpečný pro lidské zdraví

a šetrnější k životnímu prostředí. Díky větší bazicitě imidazol urychluje vznik koncových produktů a zvyšuje jejich stabilitu. [15,16]



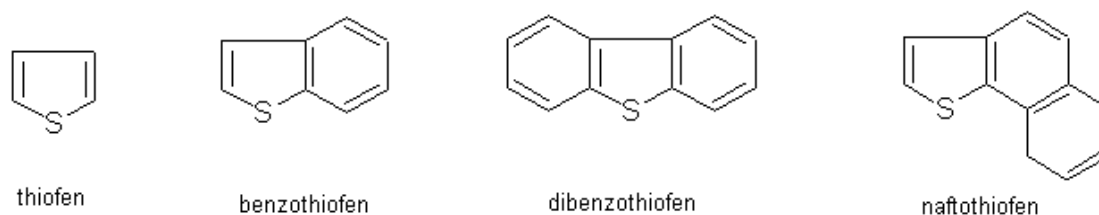
Obrázek 9 Karl Fisher titrátor [16]

Karl Fisher titrátor našel své uplatnění ve farmaceutickém, potravinářském i chemickém průmyslu. Lze jej využít všude, kde je potřeba stanovit obsah vody v materiálu. Materiál s obsahem vody od 10 ppm lze stanovit s využitím Karl Fisher titrátoru. [16]

4.2 Sirné sloučeniny v motorových palivech

Síra je nejvíce zastoupeným heteroatomem nacházejícím se v ropě. Hmotnostní obsah síry v ropě se pohybuje v rozmezí od 0,5 do 3 procent. Sladké ropy s obsahem síry okolo 0,5 % jsou nejžádanější na trhu. Naleziště ropy s touto nízkou hodnotou obsahu síry se nachází v Texasu, Louisianě a v oblasti skandinávského poloostrova. Ropa s obsahem síry pohybujícím se kolem 3 %, někdy též označovaná jako kyselá ropa, je na trhu méně žádaná. Taková naleziště jsou např. v Mexiku a Kuvajtu.

Hlavní podíl síry v palivech je vázán v heterocyklických sloučeninách. Alifatické sirné sloučeniny (thioly, sulfidy a disulfidy) se vyskytují ve velmi nízkých koncentracích především v mladých a nezralých ropách. Elementární síra se v palivech vyskytuje jen výjimečně a to ve formě koloidního roztoku. Sirné aromatické sloučeniny jsou odvozeny od thiofenu. V ropě se nejvíce vyskytují sloučeniny obsahující benzo-, dibenzo- či nafto-thiofen. [17]



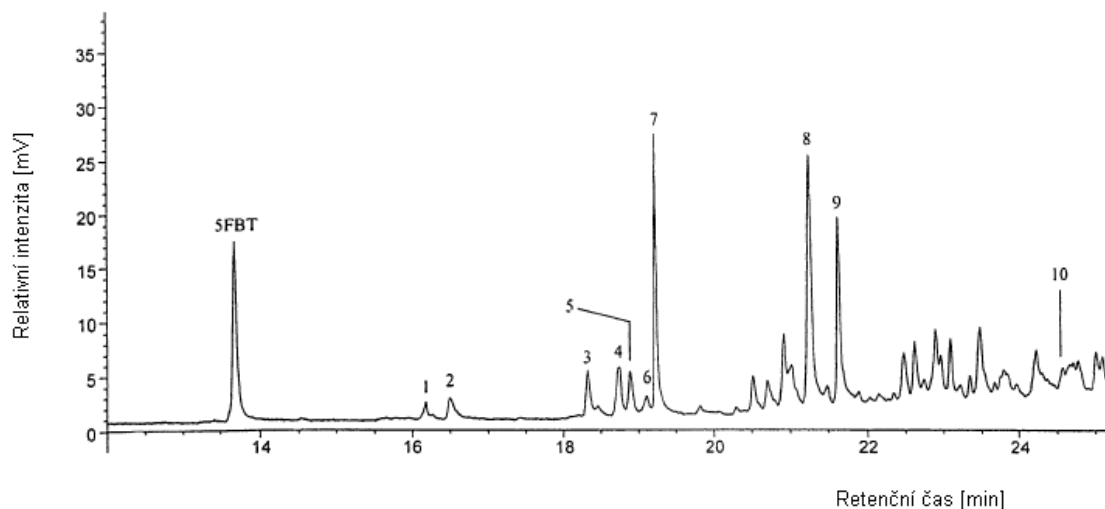
Obrázek 10 Sírné sloučeniny v ropě

4.2.1 Stanovení sloučenin obsahujících síru pomocí GC-AED

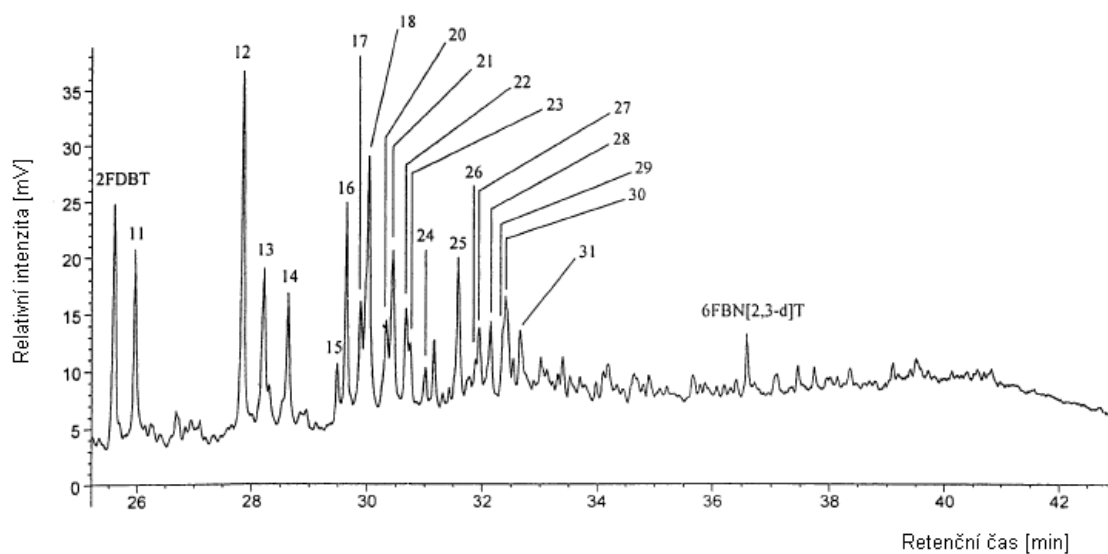
Polycyklické aromatické sloučeniny síry (PASHs) obsažené v ropě SW RAML-2 (poblíž Egypta) byly analyzovány pomocí GC-AED. Byla použita kapilární kolona ZB-5 (30m x 0,25mm). Tloušťka filmu kolony byla 0,25 μm . Teplota v termostatu byla naprogramována od 50°C do 250°C. Nárůst teploty byl 6°C za minutu. Ve stanovené ropě se nacházely dva typy sloučenin obsahující síru – benzothiofeny a dibenzothiofeny (viz Tab. 1). Ve zkoumané ropě měl z benzothiofenů největší zastoupení 2,3-dimethylbenzothiolen (pík 7), 2,3,7-trimethylbenzothiolen (pík 8) a 2,3,5-trimethylbenzothiolen (pík 9). 4-methyldibenzothiolen (pík 12), 4,6-dimethyldibenzothiolen (pík 16) a 3,6-dimethyldibenzothiolen (pík 18) byly nejpočetněji zastoupeny z řady dibenzothiofenů (viz Obrázek 11,12).

Tab. 1 Sírné sloučeniny v ropě zjištěné pomocí GC-AED [18]

Pík č.	Sloučenina
1	2-methylbenzothiofen
2	3-methylbenzothiofen
3	2,7-dimethylbenzothiofen
4	2,6+3,7+4,7-dimethylbenzothiofen
5	4,6-dimethylbenzothiofen
6	3,5-dimethylbenzothiofen
7	2,3-dimethylbenzothiofen
8	2,3,7-trimethylbenzothiofen
9	2,3,5-trimethylbenzothiofen
10	2,3,4,7-tetramethylbenzothiofen
11	dibenzothiofen
12	4-methyldibenzothiofen
13	2+3-methyldibenzothiofeny
14	1-methyldibenzothiofen
15	4-ethyldibenzothiofen
16	4,6-dimethyldibenzothiofen
17	2,4+2,6-dimethyldibenzothiofen+2-ethyldibenzothiofen
18	3,6-dimethyldibenzothiofen
19	3-ethyldibenzothiofen
20	2,7+2,8+3,7-dimethyldibenzothiofeny
21	1,4+1,6+1,8-dimethyldibenzothiofeny
22	1,3-dimethyldibenzothiofen
23	3,4-dimethyldibenzothiofen
24	2,3-dimethyldibenzothiofen
25	2,4,6-trimethyldibenzothiofen
26	2,4,8-trimethyldibenzothiofen
27	2,4,7-trimethyldibenzothiofen
28	1,4,8-trimethyldibenzothiofen
29	1,4,7-trimethyldibenzothiofen
30	2-methyl-3-ethyldibenzothiofen
31	1,3,7-trimethyldibenzothiofen



Obrázek 11 Analýza PASHs prostřednictvím GC-AED [18]



Obrázek 12 Analýza PASHs prostřednictvím GC-AED [18]

Píky označené symboly 5FBT, 2FDBT, 6FBN[2, 3-d]T jsou vnitřní standardy použité při analýze. [19]

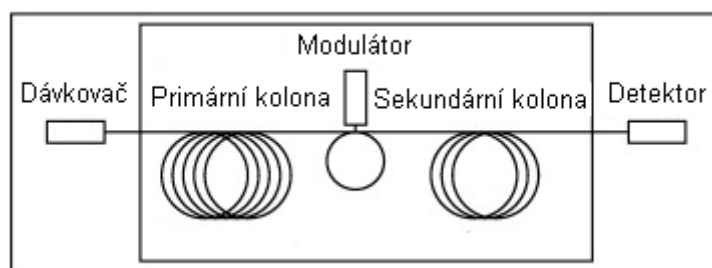
4.2.2 Stanovení sloučenin obsahující síru s komprehensivní dvoudimenzionální plynovou chromatografií s chemiluminiscenčním detektorem

Někdy i jednoduché směsi obsahují mnoho složek na to, aby byla směs kompletně rozdělena. Pro směsi obsahující mnoho složek našly uplatnění multidimenzionální

techniky. Dělí se do dvou kategorií a to komprehensivní plynovou chromatografií (GCxGC) a multidimenzionální plynovou chromatografií (MDGC). [19]

Principem komprehensivní plynové chromatografie je využití dvou separačních kolon s odlišným separačním mechanismem. Po separaci složek směsi v jedné dimenzi se pomocí modulátoru převádí složky do druhé dimenze. [20]

Nezbytnou součástí komprehensivní plynové chromatografie je modulátor. Slouží k propojení dvou kolon a je schopen zadržovat eluent z první kolony (viz Obrázek 13). Modulátor rovněž slouží k periodickému dávkování vzorku z první do druhé kolony. [21]



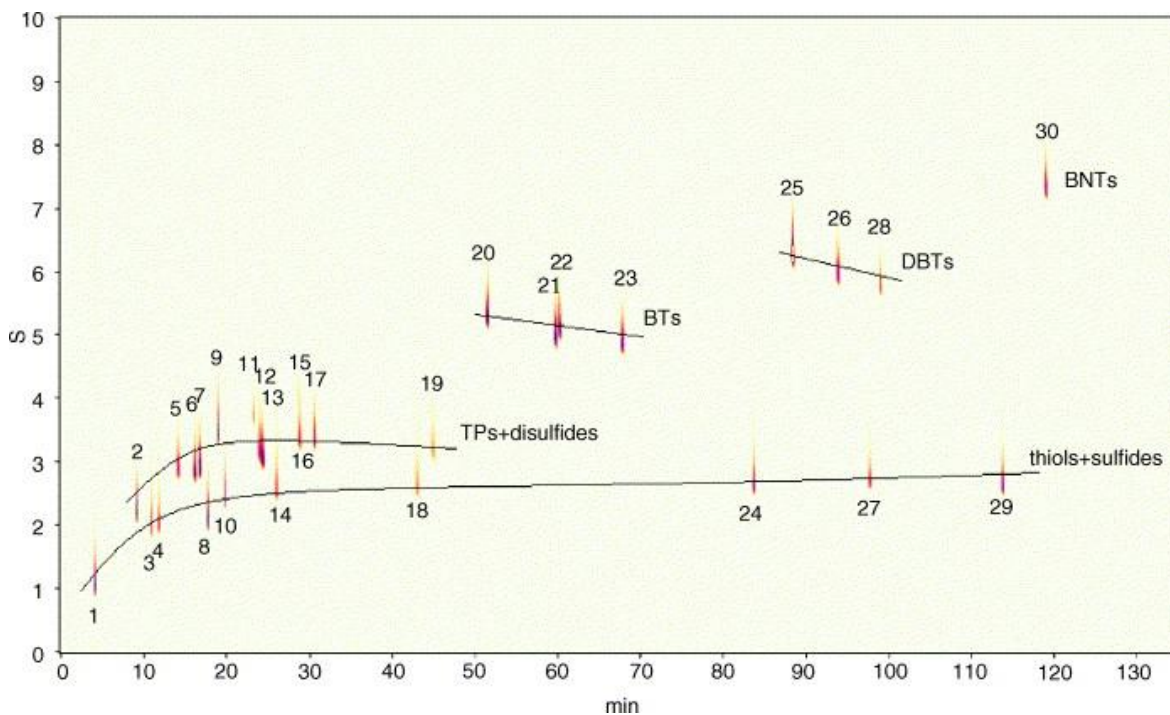
Obrázek 13 Schéma komprehensivní plynové chromatografie [22]

Identifikace a stanovení motorové nafty byla prováděna prostřednictvím komprehensivní dvoudimenzionální plynové chromatografie s využitím chemiluminiscenčního detektoru. [23]

Stanovení bylo prováděno prostřednictvím dvoudimenzionálního plynového chromatografu HP 6890 GC. Parametry primární kolony jsou 6,0 m x 0,18 mm. Tloušťka filmu primární kolony je 3,5 μm . Jako primární kolona byla použita kolona typu VB-5. Parametry sekundární kolony jsou 2,0 m x 0,1 mm. Kolona s označením fáze 007-17 byla použita jako sekundární. Tloušťka filmu sekundární kolony je 0,1 μm . Nástřik vzorku byl 0,5 μl a teplota nástřiku 340°C. Teplota v termostatu byla nastavena od 30°C do 280°C. Průtok nosného plynu byl nastaven na konstantní hodnotu 50 cm/s. Jako nosný plyn bylo použito helium s čistotou 99,999%. Chemiluminiscenční detektor síry (SCD) byl použit jako detektor pro analýzu motorové nafty.

Ke stanovení bylo použito 30 μl vnitřního standardu a 970 μl vzorku. 3 - chlorthiofen byl použit jako vnitřní standard.

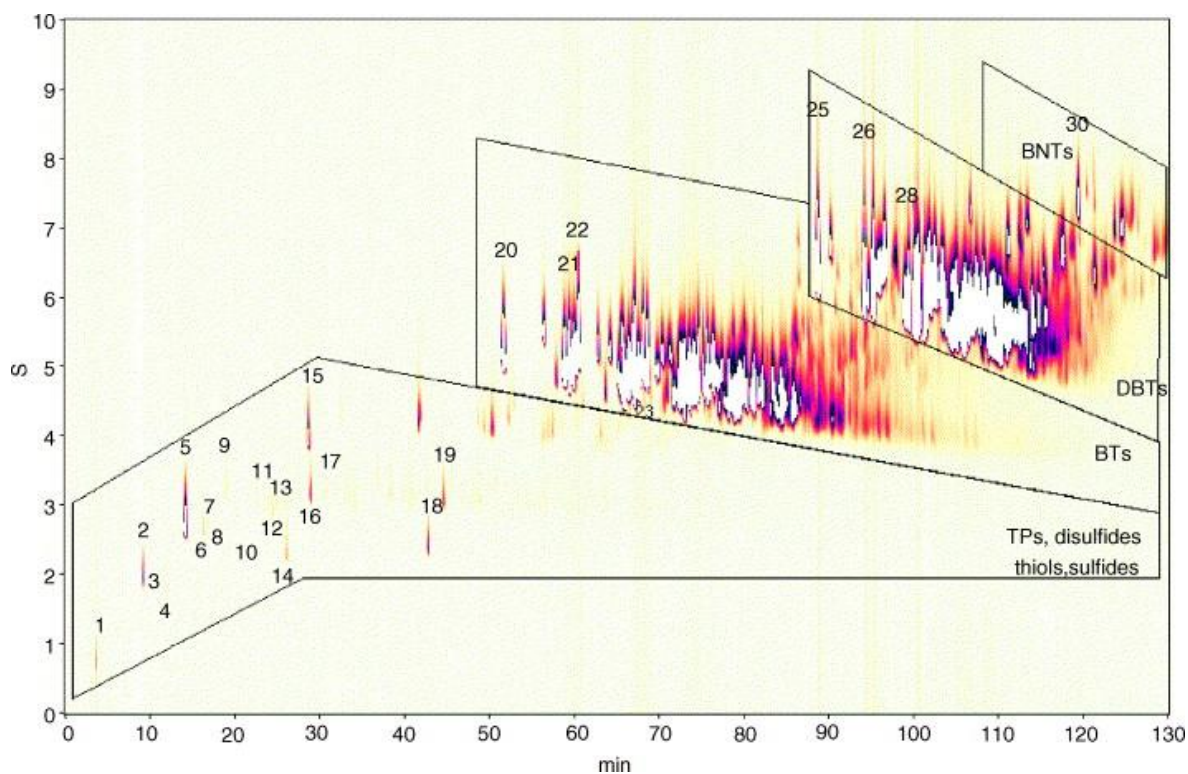
Standard použitý pro GCxGC-SCD obsahoval řadu sirných sloučenin. Jsou jimi thioly, sulfidy, thiofeny, benzothiofeny, dibenzothiofeny a benzonafthiofeny (Obrázek 13).



Obrázek 14 Chromatogram směsi sloučenin obsahující síru a vnitřního standardu GCxGC-SCD [23]

Na Obrázku 14 jsou použity zkratky těchto sloučenin - TPs (thiofeny), BTs (benzothiofeny), DBTs (dibenzothiofeny), BNTs (benzonafthiofeny). Třicet sloučenin obsahující sirné heteroatomy lze rozpoznat z Obrázku 13.

Na ose x je znázorněn retenční čas v minutách. Na ose y se znázorňuje retenční čas v sekundách.



Obrázek 15 Chromatogram motorové nafty získaný pomocí GCxGC-SCD [23]

Pomocí GCxGC-SCD bylo ve vzorku motorové nafty identifikováno 1364 píků, které jsou rozděleny do 4 zón. První zónu tvoří thiofeny, disulfidy, thioly a sulfidy. Ve druhé zóně se vyskytují benzothiofeny. Třetí zónu okupují dibenzothiofeny a ve čtvrté zóně byly nalezeny benzonaftothiofeny (viz Obrázek 15).

S využitím speciálního programu GC Image od firmy Zoex bylo ve vzorku motorové nafty odhaleno 1364 píků, které přísluší sirným sloučeninám (viz Tab. 2). Získat takové množství pomocí klasické (jednodimenzionální) plynové chromatografie je nemožné. Množství píků, které je jedna kolona schopna rozdělit je limitovaná píkovou kapacitou kolony. Tato limitace je překonána zavedením dvoudimenzionální plynové chromatografie. [20]

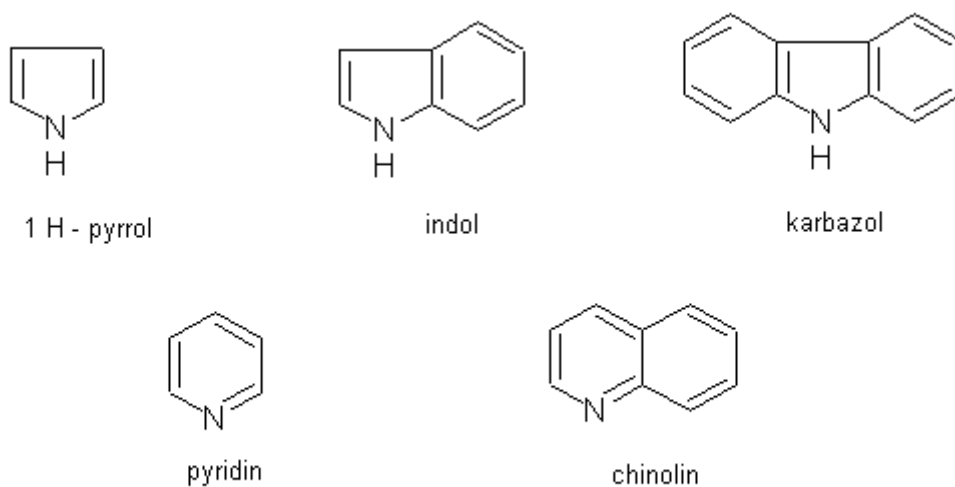
Tab. 2 Sloučeniny obsahující síru identifikované pomocí GC x GC-SCD [20]

Sloučeniny obsahující síru identifikované pomocí GC x GC-SCD	Počet píků
Thioly, sulfidy	192
Disulfidy, thiofeny	412
Benzothiofeny	473
Dibenzothiofeny	245
Benzonafthiofeny	42
Celkem	1364

4.3 Dusíkaté sloučeniny v motorových palivech

Průměrný obsah dusíku v ropě se pohybuje od 0,1 do 0,4 hm %.

Z dusíkatých sloučenin se v ropě nejvíce vyskytují aromatické sloučeniny obsahující jeden atom dusíku. Dělí se do dvou kategorií - nebazické a bazické dusíkaté sloučeniny. Nebazické dusíkaté sloučeniny jsou odvozeny od 1 H – pyrrolu. V motorových palivech se vyskytují dicyklické, tricyklické tetracyklické a pentacyklické sloučeniny odvozené od 1 H – pyrrolu. Indol je zástupcem dicyklické aromatické sloučeniny obsahující 1 H – pyrrol. Tricyklickou sloučeninu představuje karbazol. Bazických dusíkatých sloučenin se v motorových palivech vyskytuje méně než nebazických. Jejich struktury jsou odvozeny od pyridinu. Dicyklická sloučenina pyridinu je chinolin a jeho deriváty jsou sloučeniny nejvíce zastoupené v motorových palivech, co se týče bazických sloučenin (viz Obrázek 16). [24,25]



Obrázek 16 Dusíkaté sloučeniny v ropě

4.3.1 Stanovení dusíkatých sloučenin v ropě

Ke stanovení byla použita ropa ze společnosti Lanzhou Petrochemical. RFCC vzniklý katalytickým krakováním ropy byl podroben extrakci. Roztok 300 ml 2% H_2SO_4 v etanolu byl použit jako extrahovadlo. Extrakce byla provedena třikrát. Do extraktu se přidalo 100 ml vody a tento roztok byl neutralizován 20% roztokem NaOH. Ke zpětné extrakci dusíkatých sloučenin byl použit diethyl ether.

Roztok obsahující dusíkaté sloučeniny byl dále podroben sloupcové chromatografii, aby se odstranily nežádoucí sloučeniny, jako jsou aromatické uhlovodíky a fenoly. Poté proběhla separace do čtyř rozdílných rozpouštědel (F1 – F4). Pro frakci F1 byla použita směs motorový ether:benzen (2:1). Ve frakci F2 byl použit benzen jako rozpouštědlo, pro frakci F3 směs benzen:diethyl ether (1:2) a pro F4 byl použit etanol. Téměř 85 % dusíku bylo odstraněno s použitím extrakce. Ve frakci F1 se nevyskytoval žádný obsah dusíku, tudíž se s touto frakcí dále nepracovalo. Frakce F4 obsahovala kyslíkaté sloučeniny, které by rušily stanovení, proto se další řádky budou věnovat pouze frakcím F2 a F3. Procenta dusíku v jednotlivých frakcích jsou uvedeny v Tab. 3

Tab. 3 Obsah dusíku v RFCC ze společnosti Lanzhou Petrochemical [24]

Vzorek	Procenta dusíku
Palivo před extrakcí	0,0013
Palivo po extrakci	0,0002
F1	---
F2	0,0672
F3	0,0378
F4	0,0234

4.3.2 Hmotnostní spektrometrie s atmosférickou chemickou ionizací (APCI-MS)

Velmi čistý dusík byl použit jako zmlžující plyn. Jeho průtok byl 3,1 ml za minutu při tlaku 2,6 MPa. Jako rozpouštědlo byla použita směs metanol:voda (4:1). $[M+1]^+$ ionty se dají rozdělit do dvou skupin. [24]

Na základě znalosti molárních hmotností indolu a karbazolu bylo rozhodnuto, že první série píků náleží indolu a jeho derivátům, druhá série náleží karbazolu a jeho

derivátům. Molární hmotnost indolu $M = 117,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Molární hmotnost karbazolu $M = 167,206 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

První série: $[\text{M}+1]^+ = 118 + 14n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), (Obrázek 17 červené označení)

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 14 = 132$$

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 28 = 146$$

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 42 = 160$$

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 56 = 174$$

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 70 = 188$$

$$[\text{M}+1]^+ = 118 + 84 = 202$$

Druhá série: $[\text{M}+1]^+ = 168 + 14n$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), (Obrázek 17 zelené označení)

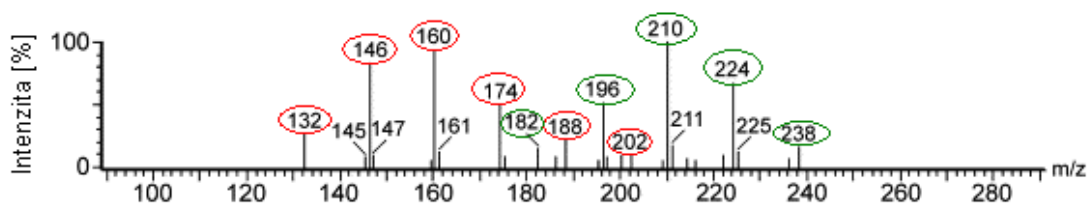
$$[\text{M}+1]^+ = 168 + 14 = 182$$

$$[\text{M}+1]^+ = 168 + 28 = 196$$

$$[\text{M}+1]^+ = 168 + 42 = 210$$

$$[\text{M}+1]^+ = 168 + 56 = 224$$

$$[\text{M}+1]^+ = 168 + 70 = 238$$



Obrázek 17 Hmotnostní spektrum získané z APCI-MS pro F2 [24]

4.3.3 APCI-MS pro F3

Převaha sudých iontů potvrdila přítomnost dusíkatých sloučenin. Z Obrázku 18 lze rozpoznat dvě série. Molární hmotnost chinolinu $M = 129,159 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. První série píků náleží chinolinu a jeho derivátům (červené označení v Obrázku 18) a alkyl substituovaným anilinům. Interpretace $[\text{M}+1]^+$ iontů v F3 frakci je komplikovaná, protože se zde vyskytuje spousta $[\text{M}+1]^+$ iontů.

První série: $[\text{M}+1]^+ = 130 + 14n$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, \dots$)

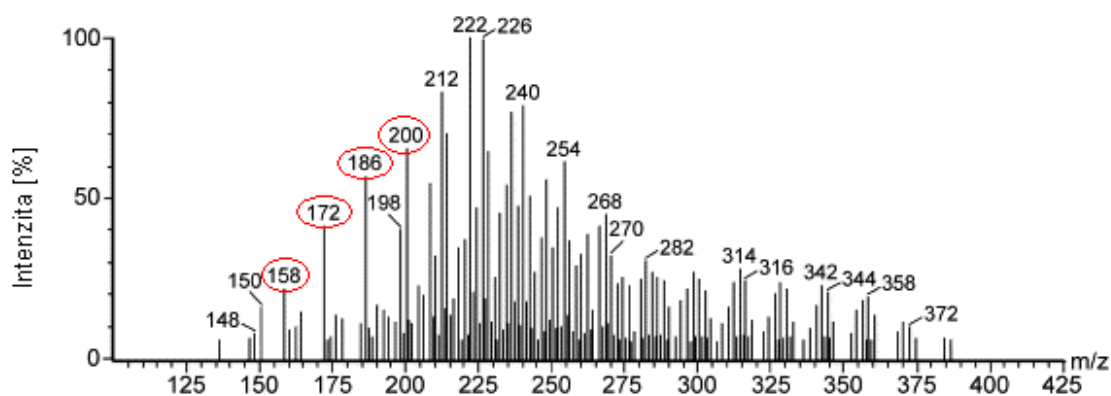
$$[\text{M}+1]^+ = 130 + 28 = 158$$

$$[M+1]^+ = 130 + 42 = 172$$

$$[M+1]^+ = 130 + 56 = 186$$

$$[M+1]^+ = 130 + 70 = 200$$

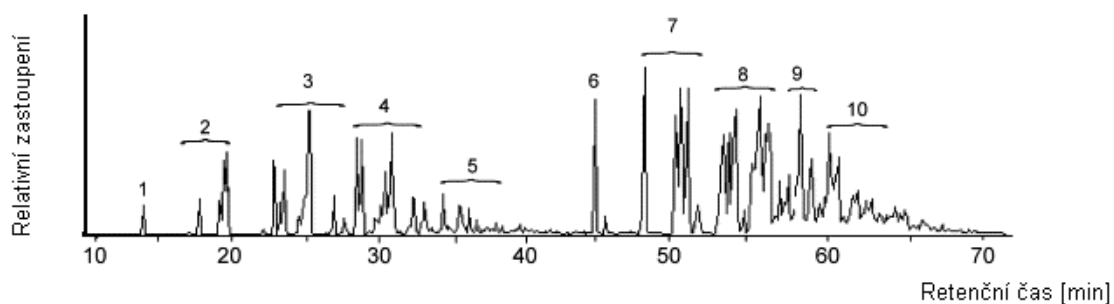
$$\text{Druhá série: } [M+1]^+ = 170 + 14n \text{ (} n = 2, 3, 4, 5, 5, 7, 8, 9, 10, 11\dots\text{)}$$



Obrázek 18 Hmotnostní spektrum získané z APCI-MS pro F3 [24]

4.3.4 GC-MS

Rychlost proudění nosného plynu byla 20 ml za minutu. Jako nosný plyn bylo použito helium.



Obrázek 19 Chromatogram frakce F2 [24]

$$MI = 117 + 14n \text{ (} n = 0, 1, 2, 3, 4\text{)}$$

$$MI = 167 + 14n \text{ (} n = 0, 1, 2, 3, 4\text{)}$$

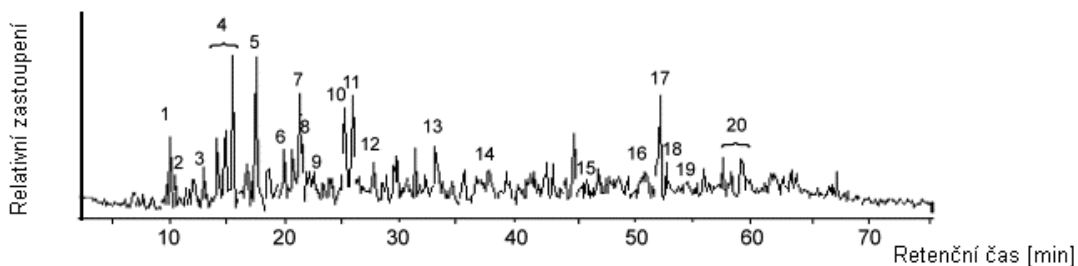
Tab. 4 Dusíkaté sloučeniny obsažené ve frakci F2 [24]

Pík	MI	Sloučenina
1	117	indol
2	131	C1 - indol
3	145	C2 - indol
4	159	C3 - indol
5	173	C4 - indol
6	167	karbazol
7	181	C1 - karbazol
8	195	C2 - karbazol
9	209	C3 - karbazol
10	223	C4 - karbazol

Prvních pět píků v grafu odpovídá indolu a jeho derivátům, píky 6 až 10 náleží karbazolu a jeho derivátům (Obrázek 19). Alkylové řetězce indolu a karbazolu jsou v rozmezí od C1 do C4 viz Tab. 4. Pomocí metod APCI-MS i GC-MS byly ve frakci F2 nalezeny sloučeniny obsahující indol a karbazol.

4.3.5 GC-MS pro F3

20 sloučenin obsahujících dusík ve své struktuře bylo identifikováno pomocí GC-MS (Obrázek 20). Nejvíce píků přísluší derivátům anilinu a chinolinu. Substituované fenyлиндoly se také vyskytly v chromatogramu (pík 15-18). Zástupcem alkyl indolů je pouze pík 12 (Tab. 5).



Obrázek 20 Celková intenzita všech píků v závislosti na čase (TIC chromatogram) pro F3 [24]

Tab. 5 Dusíkaté sloučeniny obsažené ve frakci F3 [24]

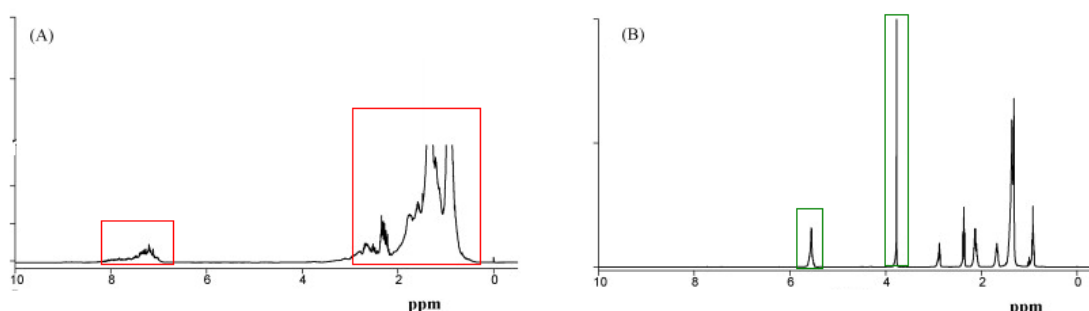
Pík	Molekulová hmotnost	Sumární vzorec	Sloučenina
1	135	C ₉ H ₁₃ N	N-propylanilin
2	135	C ₉ H ₁₃ N	N-ethyl-N-propylanilin
3	135	C ₉ H ₁₃ N	trimethylanilin
4	149	C ₁₀ H ₉ N	methylchinolin
5	157	C ₁₁ H ₁₁ N	dimethylchinolin
6	157	C ₁₁ H ₁₁ N	ethylchinolin
7	157	C ₁₁ H ₁₁ N	dimethylchinolin
8	157	C ₁₁ H ₁₁ N	dimethylchinolin
9	157	C ₁₁ H ₁₁ N	dimethylchinolin
10	171	C ₁₂ H ₁₃ N	trimethylchinolin
11	171	C ₁₂ H ₁₃ N	N-N-dimethylnaftalen-1-methanamin
12	159	C ₁₁ H ₁₃ N	trimethylindol
13	171	C ₁₂ H ₁₃ N	methylnaftalen-1-amin
14	183	C ₁₃ H ₁₃ N	methyl-difenylamin
15	193	C ₁₄ H ₁₁ N	fenylindol
16	207	C ₁₅ H ₁₃ N	methylfenylindol
17	207	C ₁₅ H ₁₃ N	methylfenylindol
18	207	C ₁₅ H ₁₃ N	methylfenylindol
19	221	C ₁₅ H ₁₁ NO	fenylchinolin
20	221	C ₁₅ H ₁₁ NO	fenylchinolin

4.4 Stanovení kyslíkatých sloučenin v motorových palivech

Obsah kyslíku v ropě se pohybuje v rozmezí od 0,01 do 1 hmotnostního procenta. Spodní hranice obsahu kyslíku v ropě přísluší americkým ropám, naopak ruským ropám náleží ve většině případů horní hranice. Většina organicky vázaného kyslíku v ropě se vyskytuje v mastných kyselinách, alifatických ketonech či jako naftenové kyseliny. Přítomnost kyslíkatých sloučenin v ropě má za následek zvýšení kyselosti ropy. Celková kyselost ropy se označuje zkratkou TAN (celkové číslo kyselosti). Vysoký obsah kyslíku způsobuje korozi zařízení a korozi potrubí. Vysoký obsah kyslíkatých sloučenin se projevuje ve změně barvy a vůně ropy. [26, 27]

4.4.1 ^1H NMR analýza

Analýza byla prováděna na spektrometru Bruker DRX 400 – 9.4. Vzorek byl rozpuštěn v CDCl_3 (deuteriochloroform). Výhodou tohoto rozpouštědla je skutečnost, že neobsahuje vodíky, tudíž neruší stanovení. Jako standard (referenční látka) byl použit tetramethylsilan (TMS). Pro stanovení bylo použito 300 μl vzorku a stejné množství TMS.

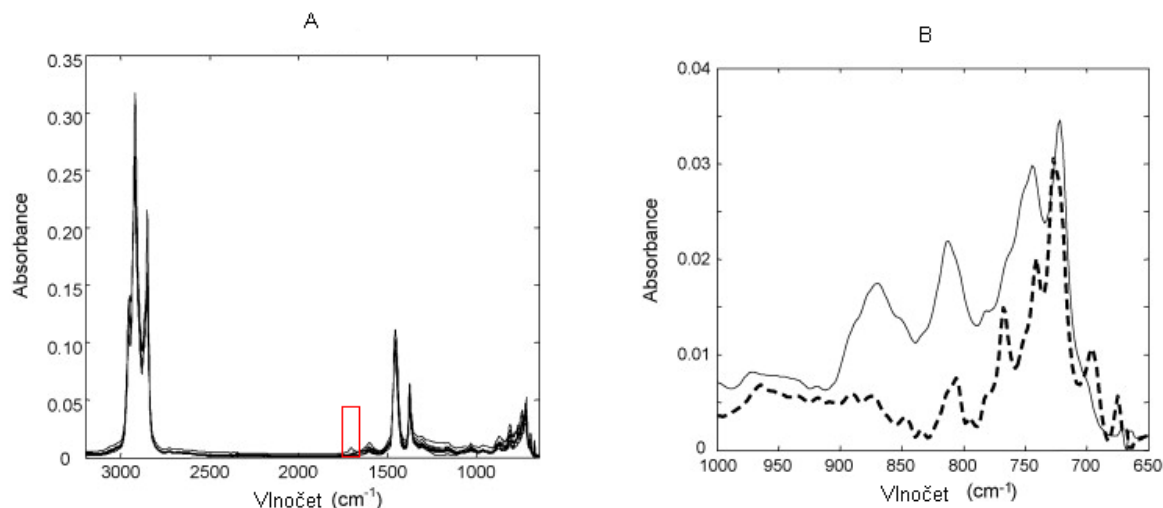


Obrázek 21 ^1H NMR spektrum motorové nafty (A), biosložky (B) [4]

Píky s hodnotou chemického posunu od 6,5 do 8,2 ppm přísluší vodíkům navázaným na aromatické jádro. Alifatické vodíky mají hodnotu chemického posunu od 0,4 do 3,3 (viz Obrázek 21 A). Biosložka, která se přidává do motorové nafty, byla stejným způsobem analyzována, jako tomu bylo v případě čisté motorové nafty. Na Obrázku 21 B jsou patrné 2 píky, (zvýrazněny zelenou barvou). Pík s hodnotou chemického posunu $\delta = 5,6$ ppm přísluší alkenům. Podle tabulky spekter v knize prof. Jandery [14] odpovídá Singlet s $\delta = 3,2-3,8$ ppm methoxy skupině. [4, 14]

4.4.2 Infračervená spektrometrie ropy

Vzorky ropy byly skladovány v lednici při teplotě 3°C . 8 hodin před analýzou byly vzorky vyndány z lednice, aby se ustálila teplota na 20°C . Po sedmi hodinách byly vzorky homogenizovány. Homogenizace se prováděla třepáním vzorků každých 10 minut po dobu 1 hodiny. Analýza byla prováděna na přístroji Bruker TENSOR 27. DTGS (deuterovaný triglycerinsulfát detektor) byl použit jako detektor. Předností DTGS detektoru je možnost chodu bez nutnosti chlazení a citlivost v celém spektrálním rozsahu. Prostor v kyvetě byl vysušen suchým vzduchem, aby se snížila interference vody a oxidu uhličitého. Optické rozlišení infračerveného spektra bylo 4 cm^{-1} . [28]



Obrázek 22 Infračervené spektrum ropy: oblast charakteristických vibrací (A), oblast otisku palce infračerveného spektra (B) [28]

Charakteristické absorpční pásy s vlnočtem 2900 a 1450 cm^{-1} s vysokou hodnotou absorpce odpovídají vibracím C-H skupin alifatických sloučenin. Pás se střední hodnotou absorpce o vlnočtu 1375 cm^{-1} náleží symetrické valenční vibraci metyl skupin navázaným k uhlíkovým atomům (Obrázek 22). Absorpční pás s hodnotou vlnočtu 1705 cm^{-1} odpovídá vibraci karbonylové skupiny (červené označení). Pásky ležící v rozmezí chemického posunu od 1200 do 650 cm^{-1} přísluší skeletálním vibracím směsi alifatických a aromatických sloučenin.

Ropa se často rozděluje podle hustoty na lehkou a těžkou ropu. Na Obrázku 21 B jsou znázorněny absorpční pásy těžké ropy (plná čára) a lehké ropy (přerušovaná čára). V oblasti otisku palce v infračerveném spektru se vyskytuje intenzivní pás s vlnočtem 720 cm^{-1} , který odpovídá vibraci dlouhých alifatických skupin. Aromatická jádra s heteroatomy se na Obrázku 21 B projevily absorpcí s hodnotou vlnočtu v okolí 875 cm^{-1} . Absorpce těchto vibrací je intenzivnější u těžké ropy. [28]

5 Závěr

Každá vytěžená ropa se liší svým složením. Obsahuje-li ropa větší množství sirných, dusíkatých či kyslíkatých sloučenin, ztrácí těmito příměsi svou kvalitu. Zvýšený obsah nežádoucí látky v ropě má za následek zvýšení nákladů díky procesům nutným k odstranění těchto škodlivin.

Stanovení sirných sloučenin pomocí GC-AED potvrdilo přítomnost benzothiofenů a dibenzothiofenů v ropě.

Pomocí GC x GC-SCD bylo v motorové naftě separováno 1364 různých sloučenin obsahujících síru během 135 min. Tato technika odhalila přítomnost několika skupin sirných heteroatomů v motorové naftě. Byly jimi thiofeny, disulfidy, thioly, sulfidy, benzothiofeny, dibenzothiofeny a benzonafthiofeny. Separace takového množství látek je pomocí jednorozměrné plynové chromatografie nemožná.

Metodou APCI-MS a GC-MS byla zjištěna přítomnost dusíkatých sloučenin v motorových palivech. Metodou APCI-MS byly nalezeny deriváty indolu, karbazolu, chinolinu a anilinu. GC-MS potvrdila přítomnost dusíkatých aromatických derivátů zjištěných pomocí APCI-MS.

Pomocí ^1H NMR spektroskopie byla nalezena methoxy skupina v motorovém palivu. ^1H NMR spektroskopie tedy odhalila kyslík v uhlíkatém skeletu paliva.

Infračervená spektroskopie paliva prokázala přítomnost karbonylové skupiny. Tudiž potvrdila přítomnost kyslíku vázaného dvojnou vazbou na uhlík.

Kombinací separačních a chromatografických metod (např. GC-MS) bylo získáno nejlepších výsledků při analýze motorových paliv. Kombinace separačních a spektrálních metod je nejúčinnějším nástrojem pro identifikaci a strukturní analýzu vzorků organických látek.

Seznam použité literatury

- [1] McMurry, J.: *Organická chemie*. Vutium, VŠCHT Praha 2007. ISBN 978-80-7080-637-1.
- [2] Kavina, P., Jirásek, J., Sivek, M.: *Energy Policy* 6, 2139 (2009).
- [3] Agarwal, A. K.: *Progress in Energy and Combustion Science* 3, 233 (2007).
- [4] Monteiro, M. R., Ambrozin, A. R. P., da Silva Santos M., Boffo E. F., Pereira-Filho, E. R., Liao, L. M., Ferreira, A. G.: *Talanta* 3, 660 (2009).
- [5] Nagy, M., Kerr, B. J., Ziemer, C. J., Ragauskas, A. J.: *Fuel* 9, 1793 (2009).
- [6] ČAPPO. *Česká asociace petrolejářského průmyslu a obchodu* [online]. © 2012 [cit. 2012-03-12].
- [7] Monteiro, M. R., Ambrozin, A. R. P., Liao, L. M., Ferreira, A. G.: *Talanta* 2, 593 (2008).
- [8] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Pavel Klouda, Ostrava 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [9] Schéma plynové chromatografie. *Schéma plynové chromatografie* [online]. [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/81/SchemaGC.png>
- [10] Sommer, L.: *Základy analytické chemie II*. Vutium, Brno 2000. ISBN 80-214-1742-0.

[11] ELSD - DETEKTOR. *ELSD - DETEKTOR* [online]. [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: <<http://www.hplc.cz/Teorie/ELSD.htm>>

[12] Torres, C. F., Vázquez, L., Senoráns, J., Reglero, G.: *Journal of Chromatography A* 1-2, 28 (2005).

[13] Torres-Jimenez, E., Svoljšak Jerman, M., Gregorc, A., Lisec, I., Dorado, M. P.: *Fuel* 2, 795 (2011).

[14] Jandera, P.: *Atomová a molekulová spektroskopie se zaměřením na stopovou analýzu: Díl B-Molekulová spektroskopie v organické analýze*. 3. vyd. Univerzita Pardubice, Pardubice 2011. ISBN 978-80-7395-392.

[15] *HYDRANAL – E – netoxická řada činidel pro titrace podle Karl Fischera* [online]. 2000 [cit.2012-06-20]. Dostupné z: <<http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/6404/03HYDRANAL.pdf>>

[16] Karl Fischer Titrator. *Karl Fischer Titrator* [online]. 2008 [cit. 2012-06-19]. Dostupné z: <http://www.spectralabinstruments.com/karl_fischer_titrator_main.php>

[17] Sirné sloučeniny v ropě. *Petroleum* [online]. © 2007-2012 [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: <<http://www.petroleum.cz/ropa/sirne-slouceniny.aspx>>

[18] Hegazi, A. H., Andersson, J. T.: *Fuel Processing Technology* 1, 1 (2004).

[19] Marriott, P. J., Haglund, P., Ong, R. C. Y.: *Clinica Chimica Acta* 1, 1 (2003).

[20] Silva, B. J. G., Tranchida, P. Q., Purcaro, G., Queiroz, M. E. C., Mondello, L., Lancas, F. M.: *Journal of Chromatography A*, (2012).

[21] Harynuk, J., Górecki, T.: *Journal of Chromatography A 1-2*, 53 (2003).

[22] Reichenbach, S. E., Tian, X., Tao, Q., Ledford, E. B., Wu, Z., Fiehn, O.: *Talanta 4*, 1279 (2011).

[23] Hua, R., Li, Y., Liu, W., Zheng, J., Wei, H., Wang, J., Lu, X., Kong, H., Xu, G.: *Journal of Chromatography A 1-2*, 101 (2003).

[24] Cheng, X., Zhao, T., Fu, X., Hu, Z.: *Fuel Processing Technology 13*, 1463 (2004).

[25] Dusíkaté sloučeniny v ropě. *Petroleum* [online]. © 2007-2012 [cit. 2012-03-12].
Dostupné z: < <http://www.petroleum.cz/ropa/dusikate-slouceniny.aspx>>

[26] Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. A., Silva, C. M.: *Analytica Chimica Acta 1-2*, 18 (2011).

[27] Kyslíkaté sloučeniny v ropě. *Petroleum* [online]. © 2007-2012 [cit. 2012-03-12].
Dostupné z: < <http://www.petroleum.cz/ropa/kyslikate-slouceniny.aspx>>

[28] de Peinder, P., Visser, T., Petrauskas, D. D., Salvatori, F., Soulimani, F., Weckhuysen, B. M.: *Vibrational Spectroscopy 2*, 205 (2009).