Xymena Mazur-Badura, Michał Krasodomski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Charakterystyka składu strukturalno-grupowego olejów napędowych i średnich frakcji naftowych z zastosowaniem GC/MS

Wstęp

Paliwa uzyskiwane z ropy naftowej, a szczególnie komponowane z udziałem średnich destylatów, są niezwykle złożonymi mieszaninami różnych grup węglowodorów. Złożoność ta jest wynikiem lawinowo rosnącej liczby struktur izomerycznych przy wzroście temperatury wrzenia frakcji. Wiąże się to z rosnącą liczbą atomów węgla w destylujących w coraz wyższej temperaturze cząsteczkach węglowodorów i wzrastającą wraz z nią liczbą sposobów uporządkowania tworzących je atomów węgla, zarówno w strukturach węglowodorów parafinowych, jak i podstawników w alkilonaftenach czy alkiloarenach (izomeria konstytucyjna). Dodatkowy wzrost liczby składników frakcji jest związany z możliwością występowania różnic w strukturach przestrzennych węglowodorów (stereoizomeria).

Destylowana frakcja naftowa jest w pełni zdefiniowana, gdy znana jest zawartość i budowa wszystkich jej komponentów, jednak z powodu różnorodności i znacznej liczby składników w destylatach naftowych wrzących powyżej około 200°C (średnie destylaty) tak dokładne określenie ich składu jest obecnie niemożliwe. Mówiąc ogólnie, węglowodory występujące w średnich destylatach naftowych mogą być, dla zastosowań praktycznych, definiowane przez podanie liczby atomów tworzącego je węgla albo poprzez rodzaj struktury molekularnej. Z tego względu zwykle nie oznacza się indywidualnych składników w wyżej wrzących frakcjach naftowych, natomiast charakteryzuje się je pod względem zawartości poszczególnych grup węglowodorów, tj. parafin, naftenów i arenów, co jest zadaniem analizy składu strukturalno-grupowego. W praktyce oznacza to poznanie statystycznej dystrybucji określonych elementów strukturalnych w badanej frakcji, bez względu na to, w jakim konkretnym połączeniu znajduje się określany element strukturalny [15]. Informacje o dystrybucji we frakcjach naftowych struktur o określonej liczbie atomów węgla uzyskuje się najczęściej metodami destylacyjnymi w połączeniu z oznaczaniem mas cząsteczkowych wąskich destylatów. Ocenę składu strukturalno-grupowego prowadzi się (tablica 1) metodami chromatograficznymi, w tym głównie klasyczną chromatografią elucyjną [4, 5, 6, 14].

Zastosowanie chromatografii gazowej do bezpośredniej analizy składników frakcji z destylacji ropy naftowej natrafia na wiele ograniczeń. Przede wszystkim, jak już wspomniano, liczba możliwych składników frakcji o określonym zakresie temperatury destylacji rośnie gwałtownie wraz ze zwiększaniem się ich masy cząsteczkowej, co gorsza – towarzyszy temu zmniejszanie się różnic właściwości fizykochemicznych (powinowactwo sorpcyjne) związków będących izomerami. To zjawisko jest przyczyną znacznych trudności, a czasem wręcz braku możliwości wydzielenia i identyfikacji pojedynczego związku z destylatów naftowych techniką chromatografii gazowej. Techniki te co prawda pozwalają na właściwie pełną identyfikację składników frakcji benzynowych [3], lecz już badania składu cięższych frakcji naftowych nie dają oczekiwanych rezultatów. Dopiero sprzężenie chromatografu gazowego z detektorem mas (GC/MS) umożliwiło głębsze poznanie typów struktur węglowodorów występujących w średnich destylatach (zakres wrzenia od około 200°C do 350°C).

Istotą GC/MS jest wykorzystanie połączenia zalet spektrometrii mas, zastosowanej jako narzędzia identyfikacji

Tablica 1. Zestawienie znormalizowanych metod oznaczania składu strukturalno-grupowego produktów naftowych techniką chromatografii elucyjnej [4, 5, 6, 14]

Norma	Tytuł normy	Stosowane sorbenty	Stosowane eluenty
PN-72/C-04025	Oznaczanie składu grupowego metodą chromatografii elucyjnej	– żel krzemionkowy – tlenek glinu	– eter naftowy – benzen – etanol
ASTM D 2007	Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method	– żel krzemionkowy – attapulgit	– n-pentan – toluen – aceton
ASTM D 4124	Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions	– tlenek glinu	– n-heptan – toluen – metanol – trichloroetylen
ASTM D 2549	Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography	– żel krzemionkowy – tlenek glinu	

substancji organicznych, z techniką ich rozdziału w fazie gazowej. Zastosowanie niepolarnej kolumny chromatograficznej skutkuje rozdziałem komponentów mieszaniny, praktycznie zgodnym z ich temperaturami wrzenia, a możliwość rejestracji widma mas pojedynczego składnika umożliwia jego identyfikację. Rozwój techniki komputerowej z jednej strony, a z drugiej doskonalenie techniki separacji jonów wytworzonych w źródle spektrometru mas umożliwiają rejestrację widm mas składników pików chromatograficznych niemal w czasie rzeczywistym, co z kolei stało się podstawą tworzenia map występowania określonych jonów we frakcjach eluowanych z kolumny chromatograficznej. Niestety, już w przypadku analizy średnich destylatów stosunkowo rzadko można obserwować na chromatogramie wyraźny pik (zwykle n-parafin), częściej poddaje się analizie spektrometrycznej określoną frakcję chromatograficzną, zawierającą wiele połączeń.

W przypadku mieszanin wieloskładnikowych ilościowa interpretacja widma mas jest stosunkowo trudna. Wykorzystanie warunków wzbudzenia preferujących powstawanie pików molekularnych (zastosowanie niskiej energii jonizacji) znacznie obniża czułość analizy i wymaga większych ilości substancji, a to wpływa negatywnie zarówno na pracę kolumny chromatograficznej, jak i na czystość źródła jonów. Zastosowanie warunków standardowych dla wzbudzenia strumieniem elektronów (70 eV) prowadzi z kolei do tworzenia znacznej liczby jonów fragmentacyjnych, niekiedy o tej samej masie, a pochodzących od różnych składników mieszaniny. Z tego względu wykorzystanie techniki GC/MS do ilościowej oceny składu mediów węglowodorowych opiera się przede wszystkim na badaniach doświadczalnych [10].

Analiza składu grupowego metodą spektrometrii mas była rozwijana w XX w., wyniki tych badań opisują m.in. prace Hooda [7, 11], Fitzgeralda [8], Snydera [16] i Gehrona [9]. Wszyscy ci autorzy zakładają, że widmo mas mieszaniny węglowodorów jest sumą widm poszczególnych składników frakcji naftowej, a obserwowane w nim piki stanowią sumę pików o tym samym *m*/*e* pochodzących od tych składników. Inaczej mówiąc, intensywność piku o określonej wartości *m*/*e* jest sumą intensywności odpowiednich pików powstałych w wyniku jonizacji każdego związku obecnego w mieszaninie. Cząstkowa wartość intensywności piku o określonym *m*/*e*, pochodzącego od określonego związku, jest z kolei zależna od stężenia tego związku w mieszaninie oraz od intensywności tego piku w jego widmie mas. Wynika z tego, że rozwiązując odpowiednio rozbudowany układ równań liniowych, można określić udział poszczególnych typów związków w badanej frakcji.

Problemem jest to, że różne struktury węglowodorowe mają różną energię jonizacji i ich rozpad na jony fragmentacyjne jest zróżnicowany, a energia ta zależy również od wielkości cząsteczki. W badaniach, a następnie w normach (ASTM D 2425 [1] i ASTM D 2786 [2]) wyróżniono do piętnastu grup związków o podobnych schematach fragmentacji: parafiny, izoparafiny, cykloparafiny nieskondensowane, bi-, tri-, tetra- penta-, heksacykloparafiny, alkilobenzeny, indany i tetraliny, indeny, naftalen i naftaleny, acenafteny, acenaftyleny oraz tricykliczne węglowodory aromatyczne. Metoda ASTM D 2425 pozwala na wyznaczenie składu grupowego z widma mas średnich destylatów naftowych (204÷343°C) przy zastosowaniu klasycznej jonizacji elektronami o energii 70 eV. Rejestruje

się prąd jonowy dla *m/e* od 40 do 292. Badane mogą być produkty o średniej liczbie atomów węgla pomiędzy C_{12} a C_{16}, zawierające parafiny o liczbie atomów węgla od C_{10} do ok. C_{18}. Próbki mogą być dzielone na frakcję nasyconą i arenową, zgodnie z metodą ASTM D 2549, i analizowane odrębnie. Oznaczanych jest jedenaście grup węglowodorów wymienionych wraz z zestawami mas charakterystycznych w tablicy 2.

Tablica 2. Liczby masowe przyjęte do wyznaczenia współczynników wykorzystywanych w obliczeniach składu grupowego średnich destylatów według ASTM D 2425 [1]

Związki	*m/e*
∑**71** Alkany	71+85
∑**67** Mono- i/lub nieskondensowane policykloparafiny	67+68+69+81+82+83+96+97
∑**123** Skondensowane dicykloparafiny	123+124+137+138+151+152+165+166+179+180+193+194+207+208+221+222+235+236+249+250
∑**149** Skondensowane tricykloparafiny	149+150+163+164+177+178+191+192+205+206+219+220+233+234+247+248
∑**91** Alkilobenzeny	91+92+105+106+119+120+133+134+147+148+161+162+175+176
∑**103** Indany/tetraliny	103+104+117+118+131+132+145+146+159+160+173+174+187+188
∑**115** Indeny	115+116+129+130+143+144+157+158+171+172+185+186
∑**141** Naftaleny	141+142+155+156+169+170+183+184+197+198+211+212+225+226+239+240
∑**153** Acenafteny	153+154+167+168+181+182+195+196+209+210+223+224+237+238+251+252
∑**151** Acenaftyleny	151+152+165+166+179+180+193+194+207+208+221+222+235+236+249+250
∑**177** Tricykliczne areny	177+178+191+192+205+206+219+220+233+234+247+248

Część eksperymentalna

W związku z brakiem metod analitycznych umożliwiających szerszą charakterystykę składu strukturalno-grupowego frakcji naftowych o temperaturach wrzenia wykraczających poza zakres benzyn (<200°C) istnieje potrzeba rozpoznania tej tematyki zwłaszcza w obszarze rozróżniania struktur naftenowych i parafinowych, trudnych do oznaczenia innymi metodami. Do określania składu strukturalno-grupowego szerokiego zakresu średnich destylatów naftowych wykorzystano GC/MS. Badaniom poddano lekki olej opałowy, paliwo do lotniczych silników turboodrzutowych, paliwo żeglugowe, olej napędowy i frakcję ropy naftowej uzyskanej z destylacji o zakresie temperatur wrzenia 250÷300°C.

Badania prowadzono, wzorując się na zaleceniach normy ASTM D 2425, dotyczącej badania średnich destylatów techniką spektrometrii mas z bezpośrednim wprowadzaniem próbki do źródła jonów. Założono, że suma widm mas wszystkich eluowanych frakcji chromatograficznych uzyskiwanych podczas rozdziału badanego średniego destylatu nie różni się w istotny sposób od widma uzyskiwanego przez bezpośrednie wprowadzenie analitu do spektrometru mas.

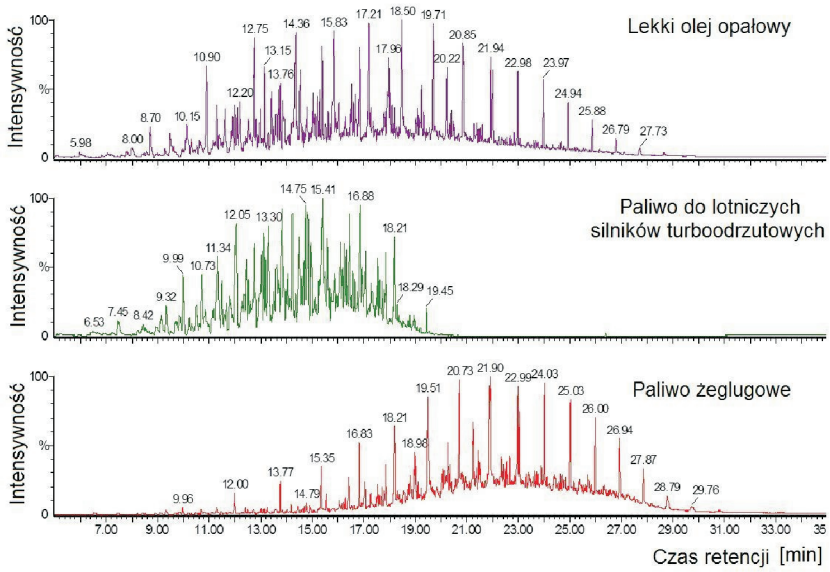
Przeprowadzono optymalizację warunków analizy techniką GC/MS i zarejestrowano prąd jonowy dla charakterystycznych mas analizowanych grup związków (tablica 2). Wdrożono procedurę obliczeniową zawartą w normie, umożliwiającą wyznaczenie procentowej zawartości w badanym produkcie: alkanów, cykloparafin, alkilobenzenów, indanów, indenów, naftalenów, acenaftenów, acenaftylenów i trójpierścieniowych arenów. W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy Clarus 500 firmy PerkinElmer z dozownikiem *split/splitless* z programowalnym sterownikiem pneumatycznym (PPC), wyposażony w kapilarną kolumnę chromatograficzną Elite 5 MS długości 30 m, o średnicy zewnętrznej 0,25 mm i grubości fazy rozdzielczej 0,5 µm. Fazą rozdzielczą był 5% difenylo-95% dimetylopolisiloksan. Chromatograf był sprzężony ze spektrometrem masowym Clarus 560D, wykorzystującym jonizację elektronową, wyposażonym w kwadrupolowy analizator mas i detektor – fotopowielacz. Pomiary prowadzono dla zakresu mas podlegających detekcji od 50 daltonów do 400 daltonów (amu), przy rozdzielczości detektora 0,1 amu. Aparat był sterowany komputerem z zainstalowanym oprogramowaniem TurboMas. Warunki pracy GC/MS zebrano w tablicy 3.

W celu przedstawienia możliwości badawczych GC/MS w zakresie oceny składu strukturalno-grupowego do badań wybrano trzy produkty handlowe z grupy średnich

Tablica 3. Warunki pracy GC/MS podczas analizy średnich destylatów ropy naftowej

Parametry pracy GC	Parametry pracy MS
Próbka o stężeniu ok. 5 mg/ml	Temp. linii transferowej – 200°C
Nastrzyk – 0,5 µl bez dzielnika strumienia, następnie split – 5	Temp. źródła – 180°C
Temp. dozownika – 300°C	Energia jonizacja EI – 70 eV
Przepływ gazu nośnego – 1 cm^3/min	Zakres mas – 40÷400 u
Program temperaturowy pieca: ▪ 50°C – 5 min ▪ ogrzewanie do 300°C z prędkością 10°C/min	Praca detektora: ▪ 0÷5 min – detektor wyłączony ▪ 5÷35 min – zbieranie danych

destylatów z ropy naftowej, tj. lekki olej opałowy, paliwo lotnicze JET oraz paliwo żeglugowe. Zarejestrowano chromatogramy badanych produktów, mierząc całkowity prąd jonowy (TIC – *Total Ion Current*) w zoptymalizowanych warunkach pracy GC/MS podanych w tablicy 3. Uzyskane chromatogramy badanych produktów przedstawiono na rysunku 1. Odzwierciedlają one różnice zakresów ich temperatur wrzenia i wskazują obszar czasów retencji, w których eluowane są składniki tych produktów. Dla lekkiego oleju opałowego zakres temperatur wrzenia wynosi 180÷360°C, dla paliwa lotniczego to 150÷290°C, a dla paliwa żeglugowego 200÷350°C.

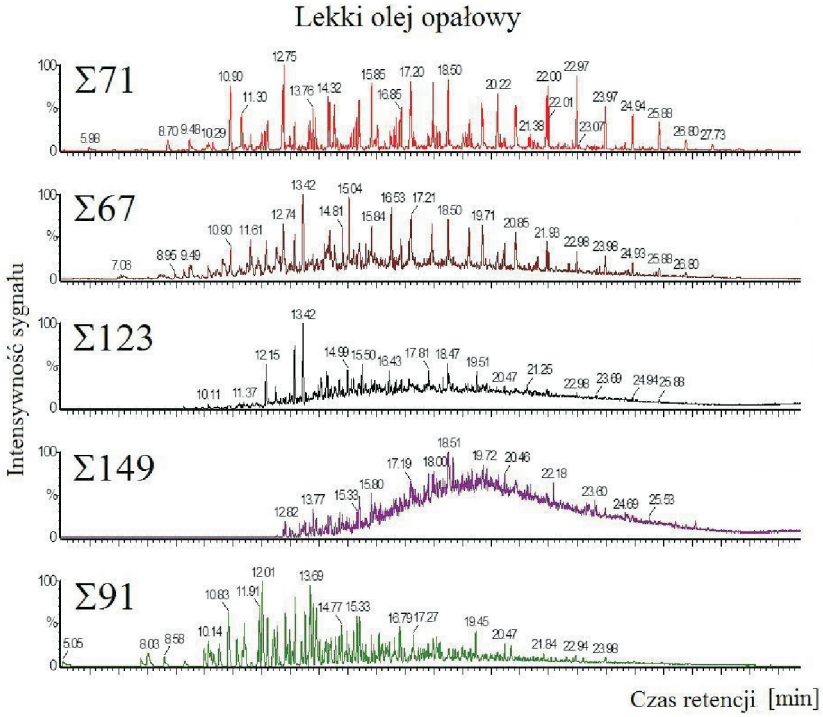


Rys. 1. Chromatogram rejestrowany w trybie TIC dla: oleju opałowego – fioletowy, paliwa do lotniczych silników turboodrzutowych – zielony i paliwa żeglugowego – czerwony

Dla wyznaczenia składu strukturalno-grupowego, zgodnie z normą ASTM D 2425, z danych GC/MS zarejestrowanych w trybie TIC dla badanych produktów uzyskano obrazy chromatograficzne, będące odzwierciedleniem intensywności prądu jonowego dla sum mas charakterystycznych dla oznaczanych, wybranych grup węglowodorów (tablica 2), dla związków eluowanych przy odpowiednich czasach retencji. Dla przykładu na rysunkach 2 i 3 przedstawiono je w postaci odrębnych wykresów zmian intensywności prądu jonowego w funkcji czasu retencji dla badanego lekkiego oleju opałowego. Mierzony prąd jonowy odpowiada sumie intensywności pików określonych mas charakterystycznych, zgodnie z tablicą 2, odpowiednio dla: alkanów **(∑71)**, mono- i/lub nieskondensowanych policykloparafin **(∑67)**, skondensowanych dicykloparafin **(∑123)**, skondensowanych tricykloparafin **(∑149)** i alkilobenzenów **(∑91)**. Intensywność określona na chromatogramach jako 100% odpowiada wartości sygnału $4 \cdot 10^9$. Pozostałe grupy związków, zgodnie z tablicą 2, to jest: indany **(∑103)**, indeny **(∑115)**, naftaleny **(∑141)**, acenafteny **(∑153)**, acenaftyleny **(∑151)** i areny trójpierścieniowe **(∑177)**, dają sygnały dziesięciokrotnie słabsze. Z tego względu pełnemu zakresowi skali intensywności odpowiada wartość sygnału $4 \cdot 10^8$.

Można na tym przykładzie zaobserwować, że intensywności pików nasyconych układów policyklicznych w miarę zwiększania liczby pierścieni są coraz mniejsze. Intensywności pików chromatogramu odpowiadającego alkilobenzenom są porównywalne z tricykloparafinami. Jak widać, największe intensywności pików są obserwowane dla alkanów, monocykloparafin i dicykloparafin, natomiast intensywność odpowiadająca związkom aromatycznym jest około dziesięciokrotnie mniejsza.

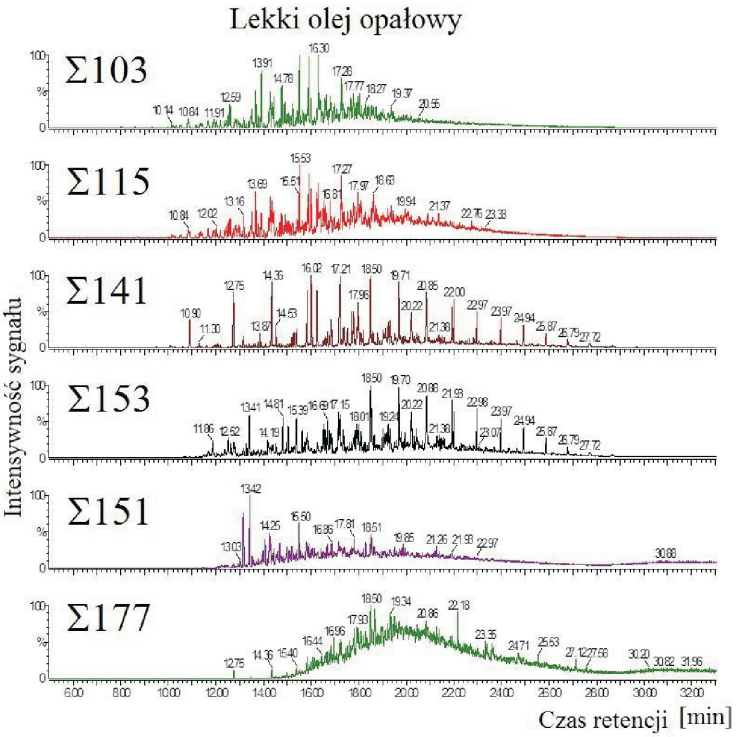
Intensywność każdego piku w chromatogramach przedstawionych na rysunkach 2 i 3 jest wynikiem sumowania wybranych, zgodnie z tablicą 2, pików widm mas związków eluowanych z kolumny przy danym czasie retencji. Z tak uzyskanej sumarycznej intensywności wybranych pików widma mas, przy zastosowaniu złożonych przeliczeń wykorzystujących stabelaryzowane w normie współczynniki, można obliczyć skład grupowy, czyli zawartość wymienionych grup związków w procentach masowych. Nie można bowiem, z powodu złożonego składu każdej eluowanej frakcji chromatograficznej, wprowadzanej do źródła jonów, i różnego stopnia jonizacji każdego ze



Rys. 2. Chromatogramy sum mas charakterystycznych dla poszczególnych grup związków według tablicy 2:

∑71 alkany – czerwony,
∑67 monocykloparafiny – brązowy,
∑123 dicykloparafiny – czarny,
∑149 tricykloparafiny – fioletowy,
∑91 alkilobenzeny – zielony.

Uwaga: intensywność 100% odpowiada sygnałowi o intensywności $4 \cdot 10^9$



Rys. 3. Chromatogramy sum mas charakterystycznych dla poszczególnych grup związków według tablicy 2:

∑103 indany – ciemnozielony,
∑115 indeny – czerwony,
∑141 naftaleny – brązowy,
∑153 acenafteny – czarny,
∑151 acenaftyleny – fioletowy,
∑177 trójpierścieniowe aromaty – jasnozielony.

Uwaga: intensywność 100% odpowiada sygnałowi o intensywności $4 \cdot 10^8$

związków, dokonywać bezpośredniej interpretacji wyników uzyskanych na przedstawionych chromatogramach.

Poniżej przedstawiono przykładowy schemat obliczania składu grupowego.

W celu określenia zawartości alkanów, cykloparafin, alkilobenzenów, indanów, indenów, naftalenów, acenaftenów, acenaftylenów i arenów trójpierścieniowych w procentach masowych należy najpierw obliczyć średnią liczbę atomów węgla w badanym produkcie.

Średnia liczba atomów węgla (A) w cząsteczce to parametr charakteryzujący wielkość cząsteczek w danej grupie związków. Wartość tego parametru oblicza się dla dwóch grup związków: alkilobenzenów i naftalenów, które najłatwiej tworzą piki molekularne. Dla tych grup stabelaryzowano odpowiednie współczynniki izotopowe i współczynniki czułości molowej, zależne od założonej liczby atomów węgla (n). Wyznaczenie średniej liczby atomów węgla w analizowanym produkcie polega na po-

miarze intensywności odpowiednich jonów macierzystych (m) i jonów (m-1), obliczeniu udziału molowego dla danego homologu zgodnie z równaniem (1) i dokonaniu obliczeń zgodnie z równaniem (2).

$$\mu_n = \left[P_m - P_{m-1}(K_1)\right] / K_2 \qquad (1)$$

$$A = \left(\Sigma_{n=10^{n=18}} n \cdot \mu_n\right) / \left(\Sigma_{n=10^{n=18}} \mu_n\right) \qquad (2)$$

gdzie:

μ_n – udział molowy dla cząstek o zadanej liczbie atomów węgla,

P_m – intensywność piku o masie m odpowiadającej cząsteczkom o zadanej liczbie atomów węgla,

P_{m-1} – intensywność piku o masie cząsteczkowej m-1,

K_1 – współczynnik izotopowy,

K_2 – współczynnik czułości molowej,

A – średnia liczba atomów węgla w cząsteczce,

n – założona liczba atomów węgla w cząsteczce.

Na podstawie wyznaczonej średniej wartości liczby atomów węgla w alkilobenzenach przyjmuje się ich odpowiednią liczbę dla parafin i cykloparafin (tablica 4).

Tablica 4. Związki pomiędzy obliczoną średnią liczbą atomów węgla w alkilobenzenach a ich średnią liczbą w parafinach i cykloparafinach w eluowanych frakcjach naftowych [1]

Średnia liczba atomów węgla	
Alkilobenzeny	Parafiny i cykloparafiny
10	11
11	12
12	13
13	15 (14,5)
14	16 (15,5)

Oszacowanie średniej liczby atomów węgla w pozostałych grupach węglowodorów nie jest wymagane i przyjmuje się, że jest ona równa wartości obliczonej dla naftalenów, z tym że dla arenów tricyklicznych przyjmuje się ją jako nie niższą od 14.

Istotą metody oznaczania składu strukturalno-grupowego destylatów naftowych jest rozwiązanie układu równań liniowych wiążących sumaryczne wartości intensywności pików o wybranych stosunkach m/e z wyznaczonymi eksperymentalnie współczynnikami udziału w nich poszczególnych grup węglowodorów. Znając średnią liczbę atomów węgla w poszczególnych grupach oznaczanych związków, można, korzystając z tablicy 5, odczytać współczynniki, jakie należy wprowadzić do układu równań liniowych.

Tablica 5. Zestawienie współczynników równań liniowych (a_i) dla poszczególnych wartości średniej liczby atomów węgla (l. at. C) [1]

l. at C	Parafiny				Monocykloparafiny				Bicykloparaf.				Tricykloparaf.				Alkilobenzeny				Indany i tetraliny				Indeny				Naftaleny				Acenafteny i CnH2n-14				Acenaftyleny i CnH2n-16				Tricykl. areny
	12	13	14,5	15,5	12	13	14,5	15,5	13	14,5	15,5		13	14,5	15,5		11	12	13	14	10	11	12	13	10	11	12	13	10	11	12	13	12	13			14	
∑71	100	100	100	100	4	4	6	6	2	1,1	1,5		1	1	2		0,3	0,3	0,4	0,5	0,2	0,4	0,4	1	0,3	1,7			0,5	5,2	1,5	2	1	1	1	1			0,6	
∑67	19	21	23	26	100	100	100	100	160	130	150		175	170	150		0,7	0,7	2	3	0,6	1	1	2	0,3	6			0,8	1,2	1,5	2	0,3	2	1	5			0,7	
∑123			0,1	0,2	1	1	1	3	100	100	100		26	10	20		0,1	0,1	0,2	0,3		0,1	1	2	0,4	4,8			0,2	0,5	7,8	4								
∑149									0,2	5	8		100	100	100		1,3	1	1,5	2		0,4	0,2	0,3		0,9				0,1	0,7	0,5							
∑91	0,4	0,4	0,4	0,4			0,2	3	4	4	5		15	15	20		4,4	4,5	5	5	20	28	25	25	100	100			0,6	0,9	1	1	0,1	0,8	0,3	2,7			1	
∑103					1	1	1	1	0,5				1	3			9	10	10	9	100	100	100	100	1,5	20,3			0,6	0,1	0,1	0,1	3	0,2	3	1,5			1,5	
∑115	0,5				1				0,5								4,4	4,5	5	5	20	28	25	25	100	100			11,4	23	19	19	0,8	0,3	2,7	1			1	
																					12																			
∑128																	0,7	1	1	1	3	5,4	7		13				100	0,7	5,6	5,6	1	0,7	0,2	0,1			0,8	
∑141	9	9	10	12			2	0,3	0,2				0,1	0,1	0,4							1	2,5		28					100	100	100	8	10	1			0,3	
∑153					1	2	2	2																	6,1					8	8	100	100	17	15			3,5	
∑151					1	5	7	10																	4,5					7	7	27	20	100	100			30	
∑177							2	2																	0,6								4	15			100	

W przypadku wyznaczania składu strukturalno-grupowego średnich destylatów z ropy naftowej otrzymuje się układ jedenastu równań o jedenastu niewiadomych. Układ takich równań liniowych pozwalający na uzyskanie jednoznacznych wyników powinien składać się z co najmniej takiej liczby równań jak liczba obliczanych zmiennych. Można więc zapisać go w postaci macierzy, w której wierszach zostaną umieszczone współczynniki równania, związane z poszczególnymi zmiennymi, oraz wartość wyrazu wolnego – kolumny będą reprezentować parametry równania związane z określoną zmienną. Poniżej przedstawiono zapis układu równań liniowych w postaci macierzowej. W wierszach umieszczone zostały współczynniki równania (a_i), związane z poszczególnymi zmiennymi (x_i), oraz wartość wyrazu wolnego (b_i).

Układ równań liniowych:

$$a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 + \ + a_{1n}x_n = b_1$$
$$a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 + \ + a_{2n}x_n = b_2$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + a_{n3}x_3 + \ + a_{nn}x_n = b_n$$

Zapis macierzowy:

$$\mathbf{W} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b} \qquad (3)$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12}\ldots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22}\ldots & a_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n1} & a_{n2}\ldots & a_{nn} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \ldots \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \ldots \\ b_n \end{bmatrix}$$

Kolejne etapy rozwiązywania tego rodzaju układu równań są szczegółowo opisane w literaturze [12, 13]. W skrócie, po sprawdzeniu, czy wyznacznik macierzy współczynników (**W**) nie jest równy zero, czyli gdy istnieje rozwiązanie układu, wyznacza się macierz odwróconą ($\mathbf{W^{-1}}$) i mnoży przez nią lewostronnie równanie (3). W wyniku otrzymujemy (w zapisie macierzowym):

$$\mathbf{W^{-1}} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{W^{-1}} \cdot \mathbf{b}$$

ponieważ

$$\mathbf{W^{-1}} \cdot \mathbf{W} = \mathbf{I} \text{ (macierz jednostkowa)}$$
$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{x}$$

zatem

$$\mathbf{x} = \mathbf{W^{-1}} \cdot \mathbf{b} \qquad (4)$$

Uzyskane równanie (4) jest rozwiązaniem układu równań.

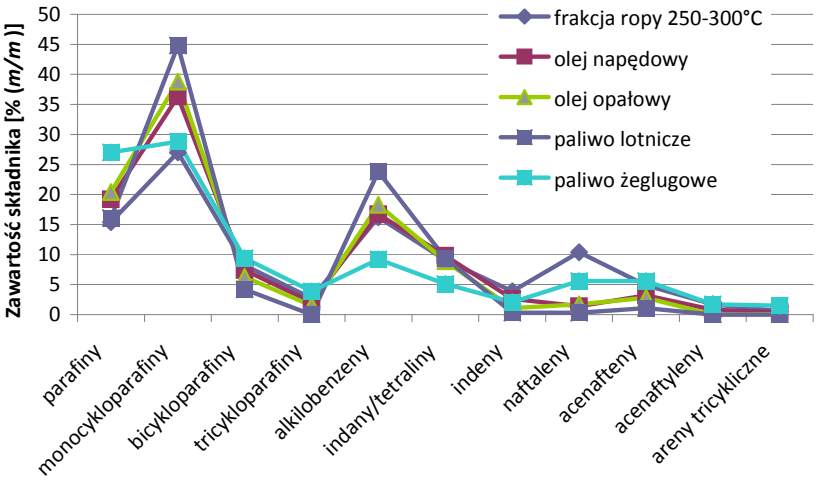
W przypadku wyznaczania wartości zmiennych spełniających układ równań uzyskany podczas analizy lekkiego oleju napędowego stosowano program obliczeniowy Excel 2007 z pakietu Microsoft Office. Należy zauważyć, że zastosowanie w obliczeniach funkcji odwracania macierzy umożliwia osiągnięcie bardziej precyzyjnych wyników od klasycznego obliczania wartości wyznaczników, co jest efektem zaokrąglania dużych liczb podczas obliczeń.

W tablicy 6 przedstawiono wyniki obliczeń zawartości poszczególnych składników w badanych produktach (zmienne x_1 do x_{11}), uzyskane zgodnie z przedstawionym schematem postępowania, wyrażone w procentach masowych. Taką samą gamą kolorów zaznaczono zawartości: parafin (ciemnopomarańczowy), naftenów (żółty) i węglowodorów aromatycznych (zielony).

Analizując uzyskane wyniki, zaobserwowano podobny przebieg zależności zawartości określonego rodzaju połączeń od ich budowy strukturalnej, co ma związek z tym, że badane

Tablica 6. Wyznaczony skład strukturalno-grupowy badanych średnich destylatów

Grupa związków	Frakcja z ropy 250÷300°C	Olej napędowy	Olej opałowy	Paliwo lotnicze	Paliwo żeglugowe
		% (*m*/*m*)			



Rys. 4. Graficzna interpretacja różnic składu produktów uzyskiwanych ze średnich destylatów z ropy naftowej

produkty mają zbliżony zakres temperatur wrzenia i wartość średniej liczby atomów węgla (parametr charakteryzujący wielkość cząsteczki) w analizowanych grupach związków. Różnice przebiegu krzywych składu na wykresie obserwuje się wyraźnie dla frakcji ropy naftowej (surowca do uzyskiwania pozostałych produktów) i pozostałych produktów, zwłaszcza w zawartości alkilobenzenów i naftalenów (w paliwie lotniczym zawartość naftalenów wynosi około 0,3% (*m/m*)).

Oznaczanie składu strukturalno-grupowego techniką GC/MS stwarza dużo większe możliwości analityczne niż zastosowanie klasycznych technik chromatografii elucyjnej. Uzyskuje się informacje o zawartości aż jedenastu grup związków: alkanów, mono-, di-, tricykloparafin, alkilobenzenów, indanów, indenów, naftalenów, acenaftenów, acenaftylenów i trójpierścieniowych arenów. Metodami klasycznego rozdziału chromatograficznego można oznaczyć tylko zawartość węglowodorów parafinowo-naftenowych i arenów. W związku z rosnącymi wymaganiami dotyczącymi paliw silnikowych, którymi są średnie destylaty naftowe i uzyskiwane z nich produkty, dokładniejsza charakterystyka składu strukturalno-grupowego techniką GC/MS jest pożądana i może dostarczyć informacji ułatwiających zarówno optymalizację procesów technologicznych, jak i poprawę jakości uzyskiwanych produktów.

Literatura

[1] ASTM D 2425-04 *Standard Test Method for Hydrocarbon Types in Middle Distillates by Mass Spectrometry.*

[2] ASTM D 2786-91 (2006) *Standard Test Method for Hydrocarbon Types Analysis of Gas-Oil Saturates Fractions by High Ionizing Voltage Mass Spectrometry*.

[3] ASTM D 5134-98 (2008) *Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography*.ASTM D2007-03 (2008) *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.*

[4] ASTM D2549-02 (2007) *Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography.*

[5] ASTM D4124-09 *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions*.

[6] Clerc R. J., Hood A., O'Neal M. J. Jr.: *Mass Spectrometric Analysis of High Molecular Weight Saturated Hydrocarbons*. „Analytical Chemistry" 1955, vol. 27, no. 6, s. 868–875.

[7] Fitzgerald M. E., Cirillo V. A., Galbraith F. J.: *Mass Spectrometric Method for Analysis of Petroleum Distillates in the Furnance Oil-Kerosine Boilind Range*. „Analytical Chemistry" 1962, vol. 34, no. 10, s. 1276–1280.

[8] Gehron M. J., Yost R A.: *Hydrocarbon-Type Analysis of Jet Fuel with Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Novel Techniques in Fossil Fuel Mass Spectrometry. ASTM STP 1019, 1989, s. 24–37.

[9] Grob R. L., Barry E. F.: *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[10] Hood A., O'Neal M. J.: *Status of Application of Mass Spectrometry to Heavy Oil Analysis* [w:] *Advances in Mass Spectrometry*. Wyd. IP, 1959, s. 175–192.

[11] Krysicki W., Włodarski L.: *Analiza matematyczna w zadaniach. Część I.* Warszawa, PWN, 1999, s. 175.

[12] Meyer C. D.: *Matrix Analysis and Applied Linear Algebra.* SIAM, 2000.

[13] PN-72/C-04025 *Oznaczanie składu grupowego węglowodorów metodą chromatografii elucyjnej*.

[14] Riazi M. R.: *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM manual Series: MNL50, 2005.

[15] Snyder L. R., Howard H. E., Ferguson W. C.: *Direct Mass Spectrometric Analysis of Petroleum Samples Boiling in Kerosine Range*. „Analytical Chemistry" 1963, vol. 35, no. 11, s. 1676–1679.

Mgr Xymena MAZUR-BADURA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się realizacją prac naukowo-badawczych z zakresu mikroanalizy chemicznej.

Dr Michał KRASODOMSKI – główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu, specjalista w dziedzinie chemii organicznej i badań identyfikacyjnych.