

Katarzyna RYCHLEWSKA, Krystyna KONIECZNY*

ZASTOSOWANIE DETEKTORA FPD/FID DO POMIARU STĘŻENIA SIARKI (TIOFENU) W BENZYNIE

Oznaczanie zawartości siarki w benzynie jest bardzo ważne zarówno z punktu widzenia przemysłu petrochemicznego, jak również z uwagi na coraz bardziej zaostrzane wymogi dotyczące zawartości tego pierwiastka w paliwach. Jedną ze współczesnych technik chemii analitycznej, która pozwala na uzyskanie miarodajnych informacji w wyniku analizy konkretnej próbki jest chromatografia gazowa. W pracy przedstawiono możliwość zastosowania chromatografii GC-FPD/FID do kontroli analitycznej procesu perwaporacyjnego odsiarczania mieszaniny modelowej *n*-heksan/tiofen symulującej benzynę krakingową. Zastosowanie podwójnego detektora FPD/FID pozwoliło na jednoczesną rejestrację sygnału pochodzącego od węglowodoru (detektor płomieniowo-jonizacyjny) oraz tiofenu (detektor płomieniowo-fotometryczny). Ponadto, możliwe było porównanie dwóch detektorów o różnych charakterystykach – liniowego detektora FID oraz nieliniowego detektora FPD, w przypadku którego uzyskiwana zależność ma charakter potęgowej. Przedstawiona procedura analityczna umożliwiła oznaczenie ilościowe tiofenu z różną efektywnością. Wyniki uzyskiwane z detektora FID charakteryzowały się większą dokładnością niż te pochodzące z detektora FPD. Wykładnik potęgowej w przypadku krzywej kalibracyjnej dla detektora FPD odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077.

1. WSTĘP

Zgodnie ze Światową Kartą Paliw jak również Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009 roku, zawartość siarki w benzynie nie może przekraczać 10 ppm [2, 9]. Produkty spalania związków siarkoorganicznych obecnych w paliwie stanowią tlenki siarki będące trucizną konwerterów katalitycznych, które są częścią układu wydechowego pojazdów z silnikiem o zapłonie iskrowym. Zmniejszenie aktywności konwertera na skutek jego „zatrucia” SO_x powoduje wzrost emisji NO_x, tlenku węgla (II) oraz lotnych związków organicznych (LZO) [6].

* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, katarzyna.rychlewska@polsl.pl.

Bardzo istotna jest zatem praca nad opracowaniem nowych technologii pozwalających na obniżenie zawartości siarki do wymaganego poziomu przy jednoczesnym minimalnym wpływie na właściwości eksploatacyjne paliw, ale także możliwość kontroli zawartości tego pierwiastka zarówno na etapie produkcji paliw, jak i w produkcji końcowym.

Detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, będący detektorem uniwersalnym pozwalającym na oznaczenie ilościowe i jakościowe szerokiego spektrum związków chemicznych, reaguje na zmiany ustalonego w trakcie przepływu czystego gazu nośnego potencjału między elektrodą polaryzującą a elektrodą zbiorczą. Zmiana potencjału wywołana jest wzrostem natężenia prądu na skutek jonizacji dopływającego do detektora eluatu [8]. Detektor FPD był pierwszym powszechnie używanym selektywnym detektorem wykorzystywanym do analizy zawartości siarki. Detektor FPD stanowi modyfikację detektora płomieniowo-jonizacyjnego (FID), w której jest rejestrowana wielkość natężenia światła emitowanego przez eluujące związki powracające do stanu podstawowego po pobudzeniu w płomieniu palnika wodorowego. W detektorze FPD, podobnie jak w detektorze FID, związki zawierające siarkę spalane są w bogatym płomieniu wodór – powietrze. Wbudowany filtr monochromatyczny umożliwia przejście tylko jednej z fal o określonej długości. Spaleniu związków siarki w płomieniu wodorowo-tlenowym bogatym w wodór o charakterze redukcyjnym towarzyszy powstanie takich indywiduów, jak HS^* , S^* , S_2^* , SO^* , H_2S , SO_2 [1, 3, 5, 7, 8], które przechodzą w stan wzbudzenia, a następnie emitują promieniowanie, którego maksimum przypada na długość fali 394 nm podczas powrotu do stanu podstawowego. Zjawisko to określane jest mianem chemiluminescencji. Intensywność promieniowania jest miarą zawartości związków siarki w próbce. Filtr monochromatyczny umożliwia przejście tylko jednej z fal o określonej długości. Kolumna fotopowielacza stosowana jest do pomiaru ilości światła i wytworzonego sygnału. Odpowiedź detektora na związki zawierające siarkę jest nieliniowa – intensywność sygnału jest teoretycznie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze stężenia oznaczanego związku, tzn. wartość wykładnika potęgowego jest zbliżona do 2. W praktyce wartości wykładnika zależą od parametrów analizy, jak również od natury samego związku i przyjmują wartości różne od 2 [1, 3, 7, 8].

Mimo iż detektor FPD nie jest zupełnie selektywny, jest około 100,000 razy bardziej czuły na związki siarki w porównaniu z węglowodorami. Detektor FPD może być połączony z detektorem FID i dodatkowo wyposażony w elektrodę zbiorczą oraz elektrometr, który będzie jednocześnie rejestrował sygnał pochodzący od obecnych w próbce węglowodorów [4].

W pracy przedstawiono możliwość zastosowania chromatografii GC-FPD/FID do kontroli analitycznej procesu perwaporacyjnego odsiarczania mieszaniny modelowej *n*-heksan/tiofen symulującej benzynę krakingową. Zastosowanie podwójnego detektora FPD/FID pozwoliło na jednoczesną rejestrację sygnału pochodzącego od węglowodoru (detektor płomieniowo-jonizacyjny) oraz tiofenu (detektor płomieniowo-

fotometryczny). Z uwagi na identyczne parametry analizy, możliwe było ponadto porównanie precyzji dwóch detektorów o różnych charakterystykach – liniowego detektora FID oraz nieliniowego detektora FPD, w przypadku którego uzyskiwana zależność ma charakter potęgowy.

2. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

2.1. MATERIAŁY

Do przygotowania roztworów wzorcowych wykorzystano tiofen (99,5%, ekstra czysty, wolny od benzenu) firmy Acros-Organics oraz, jako rozpuszczalnik do chromatografii, dichlorometan ($\geq 99,9\%$, czda, ACS, ISO) firmy Sigma-Aldrich Poland Sp. z o.o. Mieszaninę modelową symulującą benzynę przygotowano wykorzystując tiofen (99,5%, ekstra czysty, wolny od benzenu) firmy Acros Organics oraz *n*-heksan ($\geq 99\%$, czda, ACS, Ph. Eur.) firmy Sigma-Aldrich Poland Sp. z o.o.

2.2. ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA

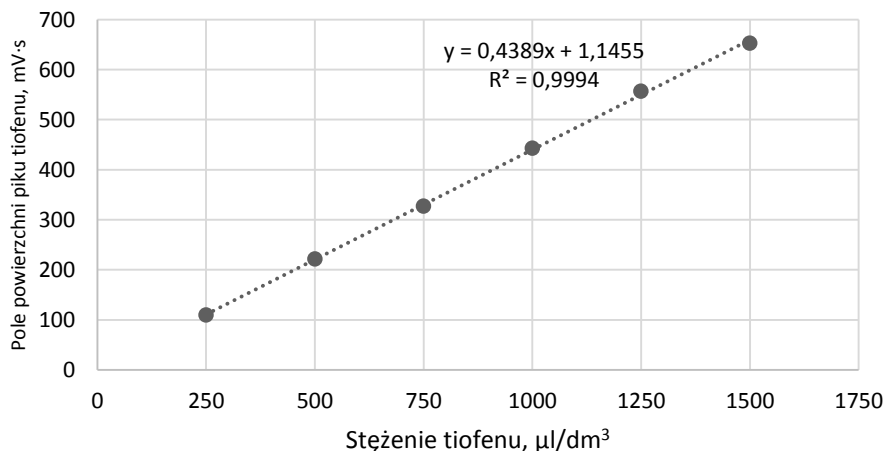
Badania prowadzone były techniką chromatografii gazowej przy użyciu chromatografu SRI Instruments 8610C wyposażonego w podwójny detektor FPD/FID (płomieniowo-fotometryczny/płomieniowo-jonizacyjny) oraz kolumnę kapilarną DB-1 MTX firmy Restek (0,5 μm , 0,53 mm \times 60 m). Objętość próbki wynosiła 1 μl . Próbkę dozowano manualnie przy użyciu mikrostrzykawki firmy SGE Analytical Science o pojemności 10 μl . Czas retencji tiofenu wynosił 3,45 min. Czas retencji dla *n*-heksanu obecnego w próbkach z procesu odsiarczania wynosił 2,36 min. Stosowanym gazem nośnym był wodór. Temperatura dozownika, pieca oraz detektora wynosiła odpowiednio 100 °C, 70 °C i 200 °C. Przed wykonaniem analizy kolumna była każdorazowo kondycjonowana. Szybkość przepływu gazu nośnego, wodoru oraz powietrza wynosiła odpowiednio 20 cm³/min, 40 cm³/min i 100 ml/min. Aby zapewnić wysoką czystość gazów, przez chromatografem zainstalowano dodatkowe filtry SGT Inline Super CleanTM – Inline Combi Moisture/Hydrocarbon dla powietrza oraz Inline Triple Moisture /Hydrocarbon/ Oxygen H₂ specific dla wodoru.

2.3. KALIBRACJA

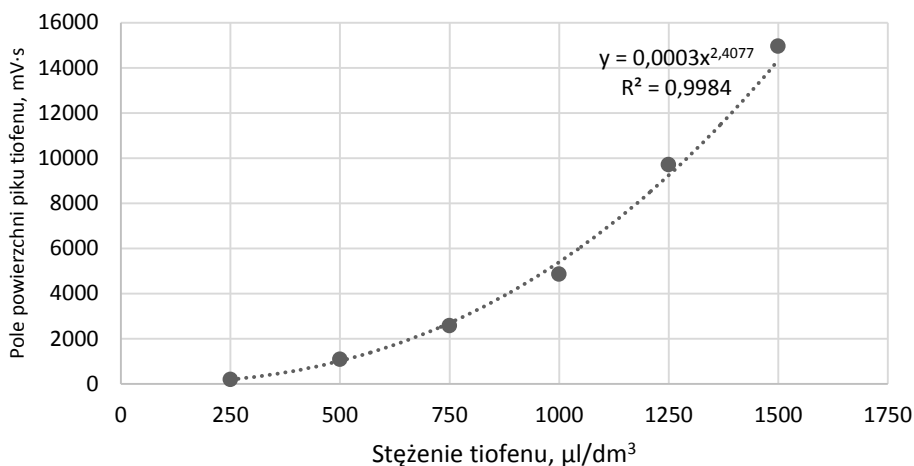
W celu wyznaczenia krzywych kalibracyjnych przygotowano roztwór tiofenu w dichlorometanie o stężeniu równym 1500 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$. Roztwór następnie rozcieńczono tak, aby uzyskać roztwory wzorcowe o stężeniu kolejno 250, 500, 1000, 1250 oraz

1500 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$.

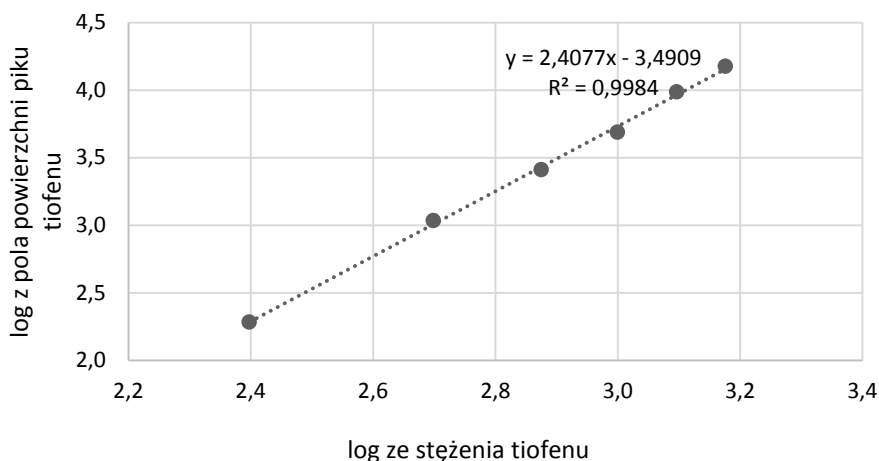
Zależność funkcyjną $c_T = f(A_T)$ odpowiedzi detektora FID (rys. 1) sprawdzono metodą regresji liniowej. Z wyznaczonej zależności wynika, iż w badanym zakresie, sygnał w detektorze był wprost proporcjonalny do stężenia tiofenu ($R^2 = 0,9994$). W przypadku sygnału z detektora FPD, w celu obliczenia wartości wykładnika potęgowego a , wyznaczono potęgową zależność $A_T = kC_T^a$ (rys. 2) oraz zależność $\log(A_T)$ vs $\log C_T$ (rys. 3).



Rys. 1. Zależność pomiędzy powierzchnią pików a stężeniem tiofenu – detektor FID



Rys. 2. Zależność pomiędzy powierzchnią pików a stężeniem tiofenu – detektor FPD



Rys. 3. Zależność pomiędzy log z pola powierzchni pików tiofenu a log ze stężenia tiofenu – detektor FPD

Wykładnik potęgowy a , którego wartość zależy od parametrów analizy oraz natury oznaczanego związku zawierającego siarkę, odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077. Liniowa zależność $\log(A_T)$ vs $\log(C_T)$ ($R^2 = 0,9984$) świadczy o niezachodzeniu zjawiska samowygaszania, które może mieć miejsce w przypadku próbek o dużym stężeniu związku zawierającego siarkę. Samowygaszanie wzbudzonych atomów siarki zachodzi na skutek oddziaływania z innymi atomami znajdującymi się nadal w stanie podstawowym, które mogą pochłaniać promieniowanie emitowane przez atomy wracające do stanu podstawowego [1, 5].

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. ANALIZA SKŁADU PRÓBKII NADAWY O ZNANYM STĘŻENIU – DETEKTOR FID

W celu sprawdzenia krzywej kalibracyjnej, w pierwszej kolejności dokonano analizy składu przygotowanej modelowej nadawy *n*-heksan/tiofen o stężeniu tiofenu 350 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$, 650 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ i 1300 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$.

Stężenie tiofenu w oparciu o dane z detektora FID wyliczono w oparciu o równanie (1):

$$C_T = \frac{(A_T - 1,1455)}{0,4389} \quad (1)$$

gdzie:

C_T – stężenie tiofenu, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$;

A_T – pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$.

Obliczone wartości stężeń tiofenu w badanych próbkach przedstawione zostały w Tabelach 1–3.

Tabela 1. Precyzja odpowiedzi detektora FID – 350 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
139,1753	339	11	3,14
136,5730	334	16	4,57
144,2970	351	11	0,29
140,0151	341		

Tabela 2. Precyzja odpowiedzi detektora FID - 650 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
274,2040	644	6	0,93
279,0073	653	3	0,46
272,7040	639	11	1,69
272,3051	645		

Tabela 3. Precyzja odpowiedzi detektora FID – 1300 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
607,2538	1389	89	6,85
546,2312	1253	47	3,62
593,9143	1360	60	4,62
583,4664	1336		

Średnie wartości stężenia tiofenu dla badanych próbek wyznaczone w oparciu o dane z detektora FID wynosiły odpowiednio 341 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 1), 645 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 2) oraz 1336 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 3) i były zbliżone do ich rzeczywistych wartości. Błąd względny dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 5% co świadczy o wiarygodności uzyskanych wyników.

3.2. ANALIZA SKŁADU PRÓBKII NADAWY O ZNANYM STĘŻENIU – DETEKTOR FPD

Stężenie tiofenu dla danych z detektora FPD wyliczone zostało w oparciu o równanie (2):

$$C_T = \left(\frac{A_T}{0,0003}\right)^{1/2,4077} \quad (2)$$

gdzie:

C_T – stężenie tiofenu, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$;

A_T – pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$.

Wartości stężeń tiofenu w badanych próbkach, obliczone na podstawie równania (2), przedstawione zostały w Tabelach 4–6.

Tabela 4. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 350 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
452,1200	368	18	5,14
385,4244	345	20	1,43
421,4120	358	8	2,29
419,6521	357		

Tabela 5. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 650 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
1648,2796	642	8	1,23
1722,5226	630	20	3,08
1738,5556	644	6	0,93
1703,1193	639		

Tabela 6. Precyzja odpowiedzi detektora FPD - 1300 $\mu\text{l}/\text{dm}^3$

Pole powierzchni pików tiofenu, $\text{mV}\cdot\text{s}$	Stężenie próbki, $\mu\text{l}/\text{dm}^3$	Błąd pomiaru	
		Δx	δ , %
9800,2578	1321	21	1,62
10354,1626	1351	20	3,92
10441,4788	1356	56	4,31
10198,6331	1343		

Średnie wartości stężenia tiofenu dla badanych próbek wyznaczone w oparciu o dane z detektora FPD wynosiły odpowiednio $357 \mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 4), $639 \mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 5) oraz $1343 \mu\text{l}/\text{dm}^3$ (tab. 6) i były zbliżone do ich rzeczywistych wartości. Błąd względny dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 6% co świadczy o wiarygodności uzyskanych wyników. Należy jednak zaznaczyć, że skład mieszaniny nie był skomplikowany i udało się uzyskać dobry rozdział pików, co ograniczyło niekorzystne zjawisko wygaszania (tzw. quenchingu) chemiluminescencji siarki [4, 6] spowodowane obecnością dwutlenku węgla pochodzącego ze spalania koeluujących węglowodorów, które to zjawisko skutkuje obniżeniem odpowiedzi detektora.

4. PODSUMOWANIE

Omówiona procedura analityczna umożliwia oznaczenie ilościowe stężenia siarki (tiofenu). Sygnał otrzymywany z detektora FID i FPD pozwalał na stosunkowo precyzyjną analizę zawartości tiofenu w badanych próbkach prostej mieszaniny modelowej. Wykładnik potęgowy w przypadku krzywej kalibracyjnej dla detektora FPD odbiegał od teoretycznej wartości 2 i wyniósł 2,4077. W przypadku sygnału z detektora FID obserwowano dobrą powtarzalność wyników. Niewielkie rozbieżności obserwowane dla detektora FPD mogą wynikać z faktu, iż w przypadku bardzo czułego na stężenie siarki detektora FPD, nawet niewielkie różnice w objętości nastrzykiwanej próbki mogą prowadzić do błędów. Mimo wszystko błąd względy dla przeprowadzonych pomiarów nie przekraczał 5% w przypadku detektora FID oraz 6% dla detektora FPD. Należy jednak zaznaczyć, że skład mieszaniny nie był skomplikowany i udało się uzyskać dobry rozdział pików co ograniczyło niekorzystne zjawisko wygaszania (tzw. quenchingu) chemiluminescencji siarki, które może stanowić kłopot w przypadku analizy składu próbek o bardziej skomplikowanym składzie.

Praca naukowa finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu 2013/09/B/ST8/04065.

LITERATURA

- [1] BERUBE P.-R., PARKINSON P.-D. HALL E.-R., *Measurement of reduced sulfur compound contained in aqueous matrices by direct injection into a gas chromatograph with flame photometric detector*, Journal of Chromatography A, 1999, Vol. 830, 485–489.
- [2] DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2009/30/WE z dnia 23 kwietnia 2009.
- [3] EATON W.-C., *Use of the Flame Photometric Detector Method for Measurement of Sulfur Dioxide in Ambient Air*. A Technical Assistance Document, United State Environmental Protection Agency, Virginia, 1978.

- [4] http://www.sri-instruments-europe.com/en/products/gc_detectors/fidfpd.php.
- [5] KALONTAROV L., JING H., AMIRAV A., CHESKIS S., *Mechanism of sulfur emission quenching in flame photometric detectors*, Journal of Chromatography A, 1995, Vol. 696, 245–256.
- [6] LEFLAIVE P., LEMBERTON J.-C., PEROT G., MIRGAIN C., CARRIAT J.-Y., COLIN J.-M., *On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline – reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions*, Applied Catalysis A, 2002, Vol. 227.
- [7] LIAO J., ZHANG Y., WANG W., LI X., CHANG L., *Detection of thiophene and CS₂ in coking benzene using GC-FPD*, Proceedings 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Changhai, 2011, 44–47.
- [8] MCNAIR H.-M., MILLER J.-M., *Basic Gas Chromatography*, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, New Jersey, 2009.
- [9] World-Wide Fuel Charter, Fourth Edition, September 2013.

APPLICATION OF FPD/FID COMBO DETECTOR FOR MEASUREMENT OF SULPHUR (THIOPHENE) CONCENTRATION IN GASOLINE

Determination of sulfur content in gasoline is very important for the petrochemical industry as well as because of increasingly tightened requirements for the content of this element in fuel. One of the modern techniques of analytical chemistry that allows to obtain reliable results of the analysis of a particular sample is gas chromatography. The paper presents the possibility of using GC-FPD/FID for analytical control of pervaporative desulfurization process model of *n*-hexane/thiophene mixture simulating FCC gasoline. The use of dual FPD/FID detector allowed for simultaneous recording of hydrocarbon signal (flame ionization detector) and sulfur compounds (flame-photometric detector) signals. In addition, it was possible to compare the detectors with different characteristics - linear FID and non-linear FPD, for which signal intensity is theoretically proportional to the square of the sulfur concentration in the flame. The presented analytical procedure allows for quantification of thiophene with varying efficiency. The results obtained with the FID have greater accuracy than those from the FPD detector. Exponent in the case of the calibration curve for the FPD detector deviate from the theoretical value of 2 and amounted 2.4077.