

Analiza tekućih goriva plinskom kromatografijom

Šošo, Duje

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, University Department of Forensic Sciences / Sveučilište u Splitu, Sveučilišni odjel za forenzične znanosti**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:227:174147>

Rights / Prava: [Attribution 3.0 Unported](#)/[Imenovanje 3.0](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-27**

SVEUČILIŠTE
U
SPLITU



SVEUČILIŠNI
ODJEL ZA
FORENZIČNE
ZNANOSTI

Repository / Repozitorij:

[Repository of University Department for Forensic Sciences](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
SVEUČILIŠNI ODJEL ZA FORENZIČNE ZNANOSTI

ISTRAŽIVANJE MJESTA DOGAĐAJA

DIPLOMSKI RAD

**ANALIZA TEKUĆIH GORIVA PLINSKOM
KROMATOGRAFIJOM**

DUJE ŠOŠO

Split, lipanj 2024.

SVEUČILIŠTE U SPLITU ODJEL ZA FORENZIČNE ZNANOSTI

ISTRAŽIVANJE MJESTA DOGAĐAJA

DIPLOMSKI RAD

ANALIZA TEKUĆIH GORIVA PLINSKOM
KROMATOGRAFIJOM

MENTOR: doc. dr. sc. Barbara Soldo

DUJE ŠOŠO

Matični broj: 350/2016

Split, lipanj, 2024. godine

Rad je izrađen na Odjelu za kemiju i Odjelu za biologiju, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom mentorice doc.dr.sc. Barbare Soldo u vremenskom razdoblju od 1. siječnja 2023. do 4. srpnja 2024.

Datum predaje diplomskog rada: 4. srpnja 2024.

Datum prihvatanja rada: 5. srpnja 2024.

Datum usmenog polaganja: 11. srpnja 2024.

Povjerenstvo:

1. doc. dr. sc. Snježana Štambuk
2. izv.prof.dr.sc. Ivica Ljubenković
3. doc. dr. sc. Barbara Soldo

Zahvala

Završetkom ovog razdoblja želio bih zahvaliti mentorici doc. dr. sc. Barbari Soldo. Veliko hvala izv. prof. dr. sc. Ivici Ljubenkovu na nesebičnom dijeljenju znanja, pomoći i neiscrpnim savjetima. Velika zahvala, također, ostalim profesorima i osoblju fakulteta. Obitelji i prijateljima zahvaljujem na bezgraničnoj podršci, a posebna čast mi je bila surađivati s Ezziom Mezzasomom sa Sveučilišta u Perugii.

Sadržaj

1.	UVOD.....	1
1.1.	Nafta1	
1.1.1.	Benzin2	
1.1.2.	Dizel2	
1.2.	Distribucija tekućih goriva2	
1.3.	Kromatografija3	
1.3.1.	Plinska kromatografija (GC).....	4
2.	CILJ ISTRAŽIVANJA.....	13
3.	MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA14	
3.1.	Materijali istraživanja.....	14
3.2.	Uzorci.....	14
3.3.	Metode analize16	
3.3.1.	Određivanje sastava benzin goriva plinskom kromatografijom16	
3.3.2.	Određivanje sastava dizel goriva plinskom kromatografijom18	
3.3.3.	Statistička analiza podataka.....	19
4.	REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	20
4.1.	Rezultati analize dizel goriva20	
4.2.	Rezultati analize benzinskih goriva24	
4.3.	Statistički rezultati analize tekućih goriva28	
5.	RASPRAVA.....	30
5.1.	Dizel goriva.....	30
5.2.	Benzinska goriva.....	30
5.3.	Statistička analiza31	
6.	ZAKLJUČAK.....	32
7.	LITERATURA.....	33
8.	SAŽETAK.....	35
9.	SUMMARY.....	36
10.	ŽIVOTOPIS.....	37
11.	IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI.....	40

Popis kratica

OB	oktanski broj
CB	cetanski broj
d.d	dioničko društvo
d.o.o.	društvo ograničene odgovornosti
LC	tekućinska kromatografija
GC	plinska kromatografija
SFC	kromatografija sa superkritičnom tekućinom
SPME	mikroekstrakcija na krutom adsorbensu
TCD	detektor toplinske vodljivosti
FID	plamenoionizacijski detektor
ECD	detektor apsorpcije elektrona
NPD	dušik-fosforni detektor
MSD	maseno selektivni detektor
FPD	plamenofotometrijski detektor ionizacije helija –
HID	detektor ionizacije helija
PID	fotoionizirajući detektor
PCA	analiza glavnih komponenata
EtOH	etanol
TBME	t-butil metil eter
-izo	izomer

1. UVOD

1.1. Nafta

Naftu čovječanstvo poznaje od davnina koristeći je u različite svrhe (fosilno gorivo, brtvljenje brodova, izrada žbuka i premaza, balzamiranje mrtvaca, gradnja cesta, dezisekcija), a sam naziv potječe od staroperzijskoga glagola *nafata* što znači znojiti se (znoj zemlje). Naftu nalazimo u kapljevitom do polučvrstom stanju, specifičnoga je mirisa te smeđe-zelene do crne boje. Nalazi se u zemljinoj kori, a sastavljena je od spojeva ugljika i vodika (brojni ugljikovodici – pretežito alkani/parafini, cikloalkani i aromati) te sumporovih, dušikovih i kisikovih organskih spojeva s teškim metalim u vrlo malom udjelu. Nakon velike industrijalizacije u 19. stoljeću počela je sveobuhvatna današnja primjena nafte. Bušenjem se iz zemljine kore nafta dovodi na površinu te preko naftovoda odovodi u rafineriju gdje se daljnjom preradom (frakcijska destilacija) i brojim kemijskim procesima prerađuje u jedan od niza njezinih proizvoda (više od 600). Najznačajnije su skupine proizvoda od nafte: goriva (benzin, dizel, petrolej, kerozin), loživa ulja, mineralna ulja, otapala, koks, bitumen, parafinski vosak, ukapljeni naftni plin te ostali aromatski i olefinski ugljikovodici poput ksilena, etilena, propilena, benzena i toluene(1).

Tablica 1. Vrelišta n-parafina

Naziv	Formula	Vrelište (°C) (760mm Hg)	Naziv	Formula	Vrelište (°C)
Metan	CH ₄	-161	Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀	252
Etan	C ₂ H ₆	-89	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	270
Propan	C ₃ H ₈	-42	Heksadekan	C ₁₆ H ₃₄	287
Butan	C ₄ H ₁₀	1	Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆	303
Pentan	C ₅ H ₁₂	36	Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈	317
Heksan	C ₆ H ₁₄	69	Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀	330
Heptan	C ₇ H ₁₆	98	Vrelište (°C) (15 mm Hg)		
Oktan	C ₈ H ₁₈	126	Ikosan	C ₂₀ H ₄₂	208
Nonan	C ₉ H ₂₀	151	Unkosan	C ₂₁ H ₄₄	219
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	174	Dokosan	C ₂₂ H ₄₆	230
Undekan	C ₁₁ H ₂₄	196	Trikosan	C ₂₃ H ₄₈	240
Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	215	Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	250
Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	234	Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	259

1.1.1. Benzin

Benzin, kao jedan od temeljnih proizvoda naftne industrije, služi kao pogonsko gorivo za pokretanje benzinskih Otto motor (Nikolaus August Otto – izumitelj). Da bi se prozveli motorni benzini, potrebno je namješavanje (miješanje – engl. *blending*) primarnog benzina i sastavnica benzinskih destilata dobivenih različitim tehnološkim sekundarnim procesima u rafineriji nafte. Motorni benzini predstavljaju smjesu tekućih, hlapivih i zapaljivih ugljikovodika molekularne strukture s 4 do 12 ugljikovih atoma (C4 do C12) s rasponom vrelišta od 40 °C do 200 °C. Važna karakteristika ove vrste goriva je oktanski broj (OB). On predstavlja antidetonatorsku vrijednost (detonacija je pojava nejednolikog izgaranja smjese benzina i zraka u motoru koja uzrokuje lupanje i pregrijavanje motora te gubitak snage) koja je definirana masenim postotkom izooktana u smjesi s n-heptanom. S jedne strane n-heptan ima izrazitu sklonost prema sporom i lupajućem izgaranju tako da je njegov OB=0 dok s druge strane izooktan ima povišenu otpornost, a s time i OB=100 što znači da benzinsko gorivo sa OB=95 ima jednaku otpornost na lupanje kao i smjesa 95% izooktana i 5% n-heptana (1,2).

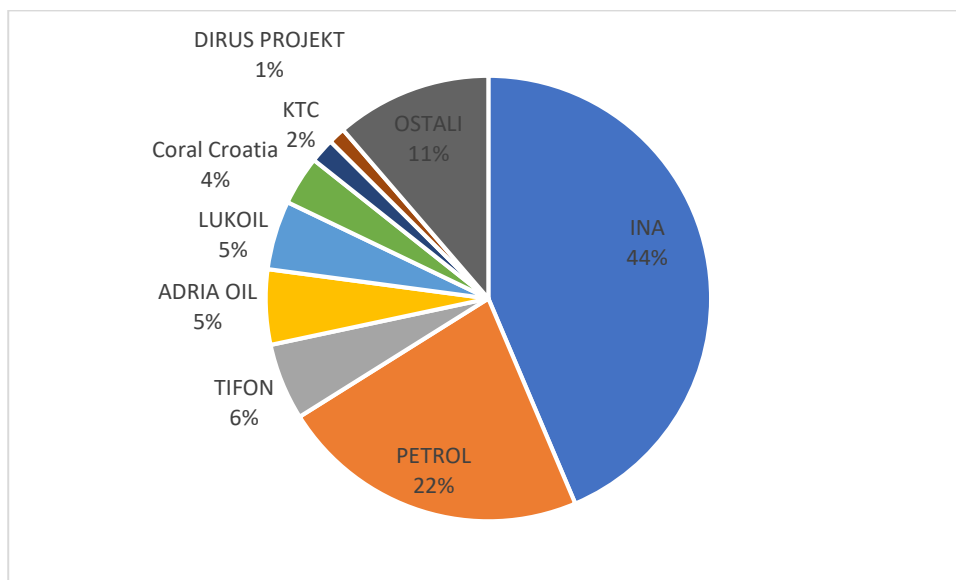
1.1.2. Dizel

Dizel kao jedan od temeljnih proizvoda nafte služi za pokretanje dizelskih (Rudolf Diesel – izumitelj) motora s unutarnjim izgaranjem, a dobiva se namješavanjem smjesa petrolejske frakcije i frakcije lakog plinskog ulja. Molekularna struktura dizela sastoji se od ugljikovodika, pri čemu se dužina lanca ugljikovih atoma kreće od C15 do C25, s vrelištima u rasponu od 160°C do 340°C. Dizelsko gorivo dolazi u više vrsta prema kategoriji vozila koje pokreće (automobilsko, za pokretanje traktora, kamiona, zrakoplova, brodskih ili željezničkih motora i dr.). Kod dizel goriva cetanski broj (CB) je pokazatelj kakvoće, odnosno sklonosti zapaljenju. Cetan (CB=100) je lako zapaljiv dok je teško zapaljiv alfa-metilnaftalen (CB=0). Njihovi volumni udjeli služe kao referentna smjesa ugljikovodika pri određivanju cetanskog broja (2).

1.2. Distribucija tekućih goriva

U Republici su Hrvatskoj 2023. godine djelovala 83 aktivna dobavljača goriva raspoređenih u 899 postaja za maloprodaju. Oni su na tržište kroz 2023. godinu plasirali 68.430.191,14 litara motornog benzina te 16.5149.689,09 litara dizelskog goriva. Prema bazi podataka Ministarstva gospodarstva i održivoga razvoja Republike Hrvatske “INA-industrija nafte d.d.” prednjačila je s 392 benzinske postaje, odnosno 43,55% od ukupno 899 postaja na nacionalnom teritoriju. “PETROL d. o.

o.” nalazilo se na drugom mjestu s 202 postaje, odnosno 22,44%. “TIFON d. o. o.” posjeduje 50 postaja; “ADRIA OIL d. o. o.” njih 49; “LUKOIL Croatia d. o. o.” smjestilo se na šesto mjesto s 45 postaja (Slika 1). Od značajnijih dobavljača tu su još “Coral Croatia d. o. o.” s 32 te “KTC d.d.” koja u svom vlasništvu ima 16 postaja (4).



Slika 1. Dijagram zastupljenosti prodajnih benzinskih postaja u Republici Hrvatskoj

1.3. Kromatografija

Zbog složenosti i velikoga broja analitičkih sustava i tehnika kojima se kromatografska analiza služi nije jednostavno dati preciznu definiciju kromatografije. Odjeljivanje, indentifikacija i kvantitativno određivanje kemijskih sastojaka prisutnih u složenim smjesama vršimo kromatografskom analizom zahvaljujući postojanju pokretne (mobilne) i nepokretne (stacionarne) faze (5). Kromatografijom se različiti sastojci smjese uzorka odjeljuju tako da pokretna faza (može biti plin ili tekućina) nosi sastojke uzorka kroz nepokretnu fazu, a do razdvajanja smjese uzorka na pojedine komponente dolazi zbog različitih brzina prolaska pojedine komponente s obzirom na njezin afinitet prema stacionarnoj i mobilnoj fazi.

Ovisno o prirodi mobilne faze, kromatografske metode dijele se na:

1. Tekućinska kromatografija (LC - *liquid chromatography* engl.)
2. Plinska kromatografija (GC – *gas chromatography* engl.)
3. Kromatografija sa superkričnom tekućinom (SFC– *supercritical fluid chromatography* engl.)

Kromatografskom analizom može se odijeliti i kvalitativno dokazati pojedine vrste u različitim smjesama te se iste mogu i kvantitativno odrediti (5). Takvom primjenom možemo utvrditi odsutnost ili prisutnost pojedinog sastojka u smjesi/uzorku što je od velikog značaja za forenziku.

Sastojci se u smjesi odjeljuju u procesu koji se naziva elucija. To je proces u kojem mobilna faza ispire/gura sastojke smjese kroz kromatografski sustav. Eluens označava plin/otapalo koje se unosi u kromatografski sustav kako bi se osiguralo kretanje sastojka smjese kroz nepokretnu/stacionarnu fazu. Dodavanjem eluensa (mobilne faze) pomiče se otopljeni uzorak niz kolonu uz raspodjelu sastojaka smjese između mobilne i stacionarne faze. Na ovaj način osiguravaju se njihove različite brzine gibanja kroz kolonu pri čemu se i odjeljuju. Velike brzine kretanja pojedinog sastojka karakteriziraju sastojke koje snažno veže mobilna faza, a male brzine one koje snažno veže stacionarna faza. Kao posljedica navedenog odjeljuju se sastojci smjese, a duž kolone nastaju vrpce ili zone pojedinog sastojka. Prikaz ili ispis koristan za dobivanje kvalitativne i kvantitativne analize dobiva se korištenjem odgovarajućih detektora. Takav ispis funkcije koncentracije analizirane tvari, u ovisnosti o retencijskom vremenu ili volumenu eluensa, nazivamo kromatogramom. Položaj signala na vremenskoj crti kromatograma označava vrijeme zadržavanja analita u koloni pružajući informaciju važnu za identifikaciji analita, odnosno za kvalitativnu analizu. Kako bi kvantitativno analizirali uzorak, potrebno je pod istim uvjetima propustiti kroz kolonu i seriju koncentracija odgovarajućega standarda. Usporedbom površine analiziranog signala s onim standarda dobijamo informacije o količini analita u uzorku. U provedenom istraživanju, kroz analizu omjera n-alkana, uspostavili su se različiti detekcijski markeri za različitu vrstu goriva. Naravno, pri svakoj analizi bitna je dobra laboratorijska praksa i stroga ponovljivost radnih uvjeta kromatografske analize (6,7,8).

1.3.1. Plinska kromatografija (GC)

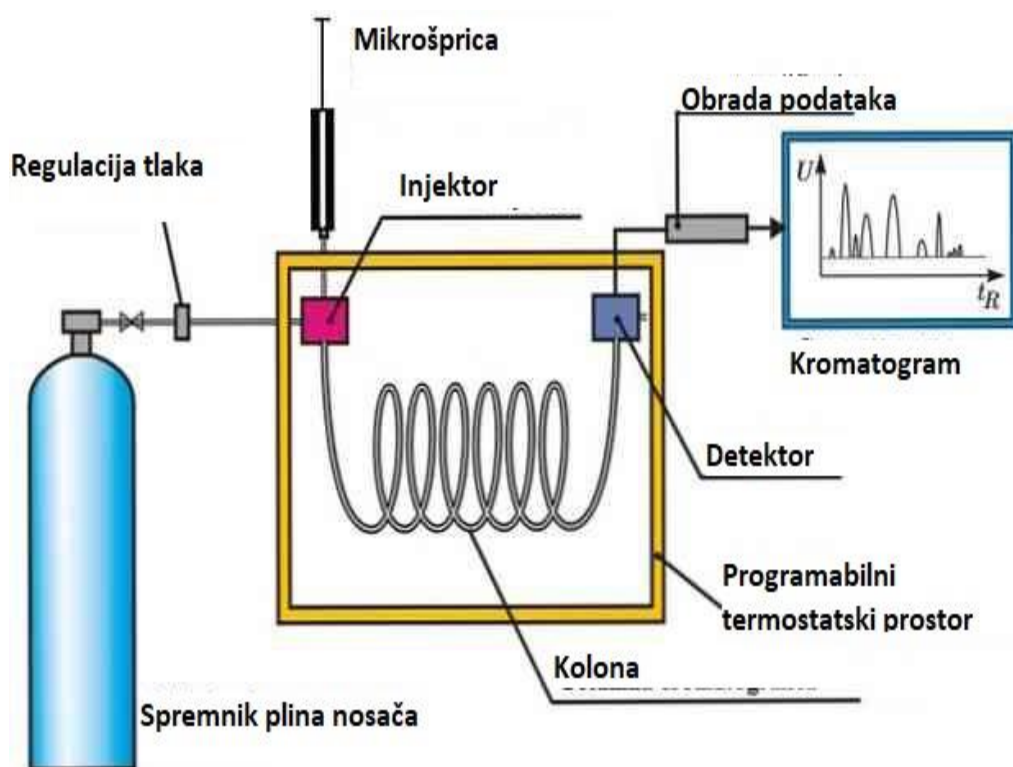
Plinska kromatografija je tehnika koja se koristi za razdvajanje plinova, hlapljivih spojeva i spojeva koji se pri povišenoj temperaturi mogu prevesti, bez razgradnje, u plinovito stanje. Mobilna faza je inertni plin nositelj koji eluira sastojke smjese s kolone napunjene stacionarnom fazom.

Obzirom na vrstu punjenja, razlikujemo dvije osnovne tehnike plinske kromatografije:

1. Plinsko - tekućinska (tekućina stacionarna faza)
2. Plinska adsorpcijska (čvrsta tvar stacionarna faza)

Kod adsorpcijske plinske kromatografije stacionarna faza je adsorbens koji je čvrsta tvar velike specifične površine (dijatomejska zemlja, silikagel ili aluminijev oksid), a sastojci se odjeljuju zbog razlike u položaju ravnoteže plinovitog sastojka uzorka koji se posljedično adsorbira na čvrstu fazu. Plinsko-tekućinska kromatografija koja ima mnogo šire područje primjene za stacionarnu fazu ima tekućinu koja je nanosena na površinu čvrstog nosača adsorpcijom ili kemijskim vezanjem (5,9).

Uređaj za provođenje plinske kromatografije je plinski kromatograf. Njegovi su osnovni dijelovi: dovod plina nositelja, sustav za ubrizgavanje uzorka (injektor), kolona (najčešće smještene u termostatiranome prostoru), detektor i računalo za upravljanje radom i obradu podataka (10, Slika 2.).



Slika 2. Osnovni dijelovi plinskog kromatografa. Dostupno na:

<https://hr.thpanorama.com/articles/qumica/cromatografa-de-gases-cmo-funciona-tipos-partes-aplicaciones.html> ; pristupljeno: 9.6.2023.; uredio: Duje Šošo

Plin nositelj mora biti kemijski inertan te se najčešće koristi helij. Osim helija još se koriste argon, dušik i vodik. Plin se drži stlačen u bocama (Slika 3.) Izbor ovisi o primijenjenom detektoru, a brzine protoka reguliraju se primjenom regulatora tlaka. Mjerač protoka uz pomoć mjehurića sapunice, koji se putem protoka plina nositelja stvore, i vrijeme potrebno da pomaknu opnu između dviju oznaka na bireti preračunava u brzinu protoka. Čistoća plina nosača treba biti najmanje 99,999%.



Slika 3. Spremnik plina nositelja. Vlastita fotografija

1.3.1.1. Injektiranje uzorka

Pri uvođenju uzorka za plinsku kromatografiju sastojci smjese trebali bi biti što brže preneseni na kolonu plinskog kromatografa kako bi se razdvajanjem na koloni izbjeglo širenje signala (vrpci) pojedinog analita u smjesi. Sprječavanjem širenja vrpci pojedinog sastojka analizirane smjese na kromatografu dobivamo oštre signale te poboljšavamo razdvajanje i smanjujemo šumove koje bi nam mogli ometati identifikaciju analita. Uzorci za analizu u plinskoj kromatografiji dolaze u različitim agregacijskim oblicima (npr. kruti, tekući, plinski) te na temelju tih karakteristika i vrsti stacionarne faze određujemo i odabiremo vrstu injektora kao i način injektiranja uzorka. Šprica služi za unos malih volumena uzorka (najčešće 1-2 μL) u injektor i dalje u grijanu kolonu kroz gumenu pregradu (engl. *septum*) koja sprječava izlaz uzorka i plina nositelja iz komore injektora (9). Prema vrsti ulaza razlikujemo više različitih tipova injektora:

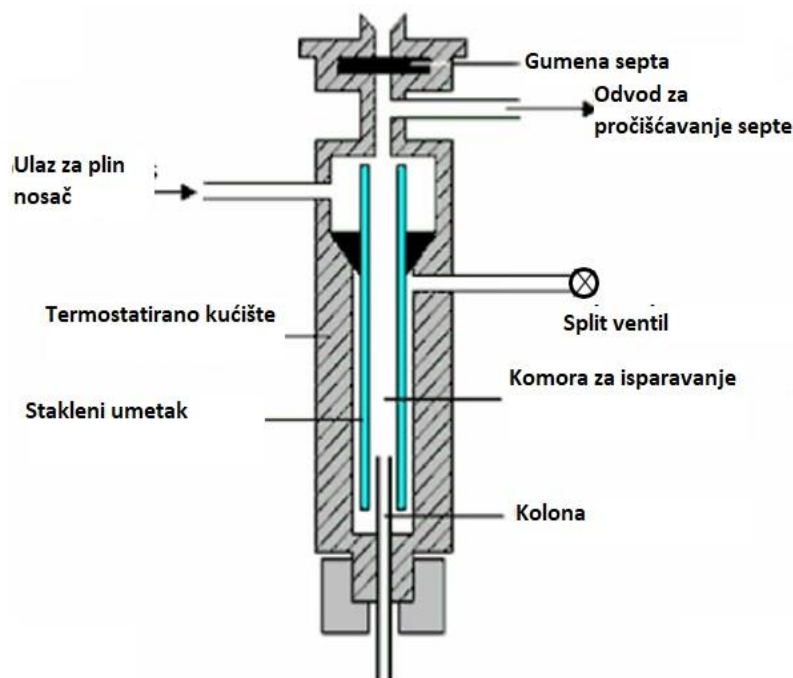
- split/splitless je najstariji i najčešće korišteni injektor u radu s kapilarnim kolonama. Oba načina su izotermalne tehnike te je temperatura injektora dovoljno visoka da otapalo i analit ispare. Najčešće je temperatura 50 °C iznad vrelišta sastojka uzorka koji je najmanje hlapljiv. Kod split načina rada sustavom cijevi injektora i regulacijom od strane operatera samo mali dio uzorka ide u kolonu dok se višak uzorka ispušta u atmosferu kroz split (izlazni)

ventil. Za to je potrebno osigurati visok protok plina nositelja kroz injektor te uz istovremeno zadržavanje niskog protoka kroz kolonu. Pravilnim odnosima razdjeljivanja uzorka (split) omogućeno je da se uzorak injektira u vrlo kratkom vremenu, da na kolonu ide mala količina uzorka što rezultira vrlo uskim signalima na kromatogramu, tj. dobrim kromatografskim odjeljivanjem.

Splitless je drugi način korištenja ovoga tipa injektora u kojem ne dolazi do razdvajanja uzorka. U ovom slučaju izlazni ventil je na početku zatvoren te je protok plina nositelja u injektoru jednak onome u koloni gdje se prenosi čitav uzorak. Zbog toga je splitless način pogodan za analizu uzorka s malim udjelom analita (uzorci u tragovima za forenzičnu analizu) te za vrlo hlapljive spojeve dok nam split način omogućava pouzdane rezultate analize koncentriranih uzoraka (6,9).

- PTV (engl. *Programmable-temperature vaporizing injectors*) neovisno o temperaturi kolone moguće je programiranje temperature injektora koje se nalazi u injektorskoj peći. Moguće je grijanje ili hlađenje (tekući ugljikov(IV) oksid ili tekući dušik).
- direktno injektiranje na kolonu (engl. *On-column injectors*) sprječava razgradnju termički labilnih spojeva direktnim injektiranjem u hladnu kolonu koja se zatim programirano zagrijava te omogućava očuvanje i razdvajanje analita (9,10).

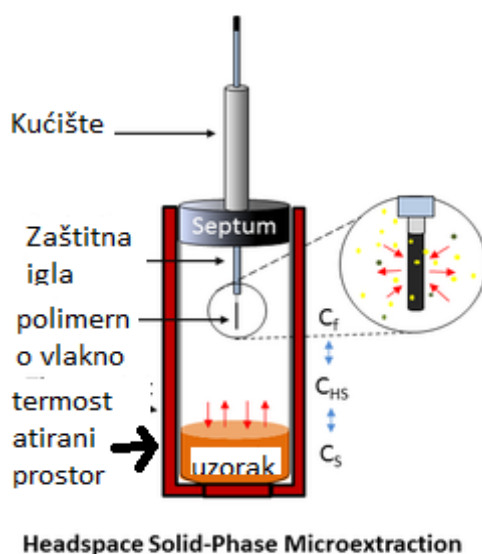
Ubrizgavanje uzorka u injektor uobičajno se vrši mikrošpicom kapaciteta do 10 μ L. Uzorak koji se injektira od kontakta s metalnim dijelom injektora štiti stakleni umetak (engl. *liner*). Također štiti kolonu od komadića septuma koji se tijekom injektiranja mogu otkidati s njega, a može biti i deaktiviran posebnim premazima ili punjen kvarcnom vunom da bi spriječio ulazak neisparljivih komponenti uzorka u kolonu. Vrlo su malog unutrašnjeg promjera; od 0,5 do 4 mm kako bi se uzorak u što manjoj vrpici prenio na kolonu (9) (Slika 4.).



Slika 4. Dijelovi split/splitless injektora. Dostupno na: <https://lab-training.com/benefits-of-split-splitless-injection-in-capillary-gas-chromatography/> ; pristupljeno: 22.6.2023. ; uredio: Duje Šošo

1.3.1.2. Izolacija hlapljivih tvari

“*Headspace*” je metoda (tehnika) pripreme uzorka krutine ili tekućine koja sadrži hlapljive komponente. U plinski kromatograf unosimo samo plinovitu fazu iznad uzorka. Uzorak se prvo stavlja u posebne bočice gdje se razrjeđuje otapalom, a potom se bočica začepi i stavlja u prostor za termostatiranje gdje se postiže ravnoteža nakon čega slijedi prikupljanje plinovite faze (Slika 5.).



Slika 5. Primjer SPME. Dostupno na:

<https://cfhma.kz/ecobio/en/spme.html> pristupljeno:

22.4.2023.;

Plinovita faza se prikuplja posebnim alatom za mikroekstrakciju na krutom adsorbensu (engl. *solid phase microextraction* – SPME), odnosno posebna šprica i igla u kojoj se nalazi SPME vlakno (upijajući polimer) za prikupljanje plinovite faze u prostoru iznad grijanog uzorka (eng. *headspace*). Tanka igla sa SPME vlaknom je pričvršćena na zaštitno metalno kućište koje je šuplja cijev te se može uvući i izvući iz nje. Na taj se način SPME vlakno izloži vršnim parama uzorka. Nakon što su se organski spojevi upijali određeno vrijeme (određuje se zasebno ovisno o karakteristikama uzorka) na vlakno, ono se uvlači u zaštitno kućište te se izvlači iz bočice. Odmah nakon toga kroz septum injektora za plinsku kromatografiju uvlači se SPME igla zaštitnog kućišta te nakon toga se SPME vlakno ponovno izvlači iz zaštitnog kućišta gdje se sa njega toplinom injektora desorbiraju komponente koje plin nosač prenosi u kolonu. Nakon određenog vremena vlakno se uvlači, a igla za SPME injektiranje se vadi iz injektora plinskog kromatografa (9,10).

1.3.1.3. Razdvajanje komponenti

U plinskoj kromatografiji razdvajanje komponenti analiziranog uzorka vrši se unutar zagrijane kolone koja sadrži stacionarnu fazu. (Slika 6.). U početku plinske kromatografije kolone su se izrađivale od bakra, aluminijske, nehrđajućeg željeza ili stakla punjene stacionarnom fazom, sitno zrnastim čvrstim inertnim nosačem. Nosač se sastojao od sitnih mljevenih čestica posebno obrađene prirodne diatomne zemlje (ostatci različitih vrsta jednostaničnih biljaka koje su nastanjivale jezera i mora, a hranile se i vršile ekstrakciju otpada na istim principima molekularne difuzije kao što koristi i plinska kromatografija) ili malih čestica čvrstih polimera. Takve punjene kolone su dugačke od 1,5 do 10 m, s unutarnjim promjerom od 2 do 4 mm (7,9).

Kapilarne kolone koje su se prve pojavile bile su kapilarne kolone s prevučenom stjenkom WCOT (engl. *wall-coated open tubular column*) (Slika 7.). Bile su napravljene od stakla što zbog njegove krhkosti nije omogućavalo masovniju upotrebu ove vrste kolona sve do razvoja kapilarnih kolona izrađenih od taljenog izvučenog kvarca (engl. *fused silica* - SiO₂) koje se i danas najčešće koriste. Dodatni vanjski sloj je polimerni koji daje dodatnu čvrstoću kako bi se eliminirao dotadašnji problem krhkosti. Treći unutrašnji sloj je stacionarna faza, tanki slojevi termički stabilnih polimera koji mogu biti kemijski vezani za kvarcnu kapilaru (najčešće polisiloksani, polietilenglikoli i čvrsti adsorbensi). Kapilarne kolone mogu biti od 5 metara duge, a nekima dužina prelazi i više od 100 metara s unutarnjim promjerom od 0,1 do 0,3 mm. Druge dvije vrste kapilarnih kolona razlikuju se po vrsti stacionarne faze. Jedna od njih ima čvrsti porozni sloj polimera koji povećava kontaktnu površinu s analitom, a nalazi se na unutrašnjoj stijenci kod PLOT (engl. *porouslayer open-tubular columns*) kolona. SCOT (engl. *support-coated open-tubular columns*) kolone na unutrašnjoj

stijenci imaju nanesen čvrsti inertni nosač od sitnih čestica (najčešće diatomajska zemlja) dodatno obložen tekućom stacionarnom fazom čime se povećava kontaktna površina između uzorka i stacionarne faze (6, 9, 10).

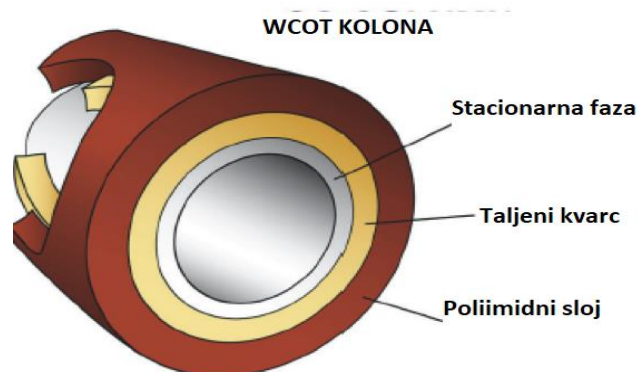


Punjene kolone



Kapilarne kolone

Slika 6. Punjena i kapilarna kolona. Dostupno na: <https://anurajpharma.over-blog.com/2020/11/gas-chromatography.html> ; pristupljeno:13.05.2023.; uredio: Duje Šošo



Slika 7. Dijelovi kapilarne kolone. Dostupno na: <https://thetruthaboutforensicscience.com/the-top-2-problems-seen-with-gas-chromatography-bac-results/> pristupljeno:10.05.2023.; uredio: Duje Šošo

Kolona je smještena u termostiranome prostoru, a optimalna temperature ovisi o vrelištu uzorka (9). Izotermalna je kromatografija (temperatura je konstantna cijelo vrijeme analize) dobra za razdvajanje kada uzorak ima manji broj sastojaka dok je za dobro i uspješno razdvajanje, kada uzorak sadrži više komponenti različitih vrelišta, potrebno temperaturno programiranje. U temperaturnom programiranju osiguravamo konstantno podizanje temperature određenom brzinom ili u različitim fazama kako bi se sa stacionarne faze otpustili spojevi s višim vrelištem i oni koji se snažnije vežu za stacionarnu fazu. Uobičajena brzina zagrijavanja je od 4 do 20 °C po minuti. Niže temperature omogućuju optimalno razlučivanje, ali i duže vrijeme elucije (10).

1.3.1.4. Detekcija rezultata

Nakon izlaza odijeljenog sastojka smjese iz kolone uređaj za detekciju mora pokazati dobar i brz odziv na male promjene koncentracije analita koji u vrlo kratkom vremenu prođu kroz detektor. Postoje univerzalni detektori koji reagiraju na većinu spojeva i selektivni koji su napravljeni samo za pojedine skupine spojeva. Detektore dijelimo na razarajuće (gdje se sastojak tijekom detekcije razgradi npr FID detektor) i nerazarajuće gdje je spoj nakon detekcije može sakupiti (10).

Detektor toplinske vodljivosti - TCD (engl. *thermal conductivity detector*) je univerzalni i nerazarajući detektor koji se temelji na promjenama toplinske vodljivosti plina nositelja (koja je kod vodika i helija znatno veća negoli kod ostalih organskih spojeva) u prisutnosti ostalih komponenti analita. Unutar detektora nalazi se jedinica koja ima dva ulaza za protok plina te električni most okružen s četiri otpornika. Kada preko sva četiri otpornika prolazi čisti plin, nosač nema nikakvog odziva detektora jer je otpor s obje strane jednak, međutim u prisutnosti analita koji prolazi preko dva otpornika, dolazi do razlike temperature i promjene otpora što rezultira signalom i odzivom detektora. Mala osjetljivost čini ga nepodobnim za analizu drugih uzoraka osim plinova, ali zahvaljujući nerazarajućoj naravi eluat (nedetektirani organski spojevi) koji prolazi kroz njega može nastaviti dalje na neki drugi tip detektora (6, 9, 10).

Plamenoionizacijski detektor – FID (engl. *flame ionization detector*) je univerzalni i razarajući detektor koji je standardni detektor u većini konfiguracija plinske kromatografije. Detektor koristi plamen koji nastaje izgaranjem vodika u struji zraka (omjer 1 vodika:10 zraka) u koji razdvojene komponente uzorka ulaze te se pri visokim temperaturama kemijski razgrađuju stvarajući ione i elektrone. Odziv na detektoru omogućuje prijenos struje između anode i katode koju mjeri ampermetar, a računalnom obradom dobivamo ispis signala na kromatogramu. Plamenoionizacijski detektor podoban je za većinu organskih spojeva te ima visoku osjetljivost, dok mu je razarajuća priroda nedostatak (6,9,10).

Selektivni detektori reagiraju samo na određene funkcionalne grupe, atome ili strukturne konfiguracije, koriste različite spektroskopske i elektrokemijske metode detekcije, a neki od takvih detektora koji u tu kategoriju spadaju su:

- detektor apsorpcije elektrona - ECD (engl. *electron capture detector*)
- dušik-fosforni detektor - NPD (engl. *nitrogen phosphorus detector*)
- maseno selektivni detektor - MSD (engl. *mass selective detector*)
- plamenofotometrijski detektor - FPD (engl. *flame photometric detector*)
- detektor ionizacije helija - HID (engl. *helium ionization detector*)
- fotoionizirajući detektor - PID (engl. *photoionization detector*)

- infracrveni spektrometar s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier transformtion infrared spectrophotometer*)

Kako je većini detektora potreban veći protok plina negoli je onaj od plina nosača u kapilarnim kolonama, da bi se to ostvarilo i optimiziralo rad detektora, dodaje se dodatni plin u struju plinova koji izlaze s kolone nakon razdvajanja. Takav plin se naziva make-up plin. Kombinacija tog plina ovisi o vrsti detektora, tj. volumetrijskom protoku kojeg je potrebno postići za njegov najbolji odziv (6, 9, 10).

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Detaljna i pouzdana karakterizacija sastava dizelskih i benzinskih goriva od velike je važnosti za planiranje i optimiranje rafinerijskih procesa te brigu za okoliš (12).

S tim smo se vodili prilikom definiranja ciljeva istraživanja koji su:

- odrediti sastav hlapljivih spojeva u benzinskim i dizel gorivima koristeći se plinskom kromatografijom s FID detektorom
- na temelju prikupljenih podataka statističkom analizom razdvojiti benzina i dizel goriva
- primjenom statističke analize provjeriti postoji li razlika u sastavu benzinskih i dizel goriva ovisno o dobavljaču goriva.

Hipoteze:

1. Sastav benzinskih i dizela goriva je različit.
2. Dodatne razlike unutar ovih dviju grupa tekućih goriva mogu ovisiti o dobavljaču goriva.

3. MATERIJALI I METODE ISTRAŽIVANJA

3.1. Materijali istraživanja

Za istraživanje su korišteni uzorci benzinskih i dizel goriva prikupljeni kroz 2 mjeseca s benzinskih postaja u Hrvatskoj i Italiji. Uzorci su zatim pohranjeni i analizirani u laboratoriju Odjela za kemiju i Odjela za biologiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Splitu.

3.2. Uzorci

U tablici 2. navedene su vrste goriva i mjesto nabave pojedinog uzorka. Svaki uzorak goriva je uzet u staklenu bočicu preko uređaja za istakanje (uređaji koji samostalno dobavljaju gorivo preko dobavne jedinice, a namijenjeni su za samoposluživanje (14)), zapečaćen, odgovarajuće označen i pohranjen u laboratoriju PMF-a.

Tablica 2. Popis uzoraka koji su korišteni u analizama

Redni broj	Vrsta goriva	Dobavljač i oznaka dobavljača	Država porijekla
1	benzin/dizel	Adria oil (B_Ao/D_Ao)	Hrvatska
2	benzin/dizel	Brešković (B_Br/D_Br)	Hrvatska
3	benzin/dizel	Energy bentz (B_Eb/D_Eb)	Hrvatska
4	benzin/dizel	Energy M (B_Em/D_Em)	Hrvatska
5	benzin/dizel	Ina (B_In/D_In)	Hrvatska
6	benzin/dizel	Lukoil (B_Lu/D_Lu)	Hrvatska
7	benzin/dizel	Perić (B_Pe/D_Pe)	Hrvatska
8	benzin/dizel	Petrol (B_Pt/D_Pt)	Hrvatska
9	benzin/dizel	Pina (B_Pi/D_Pi)	Hrvatska
10	benzin/dizel	Shell (B_Sh/D_Sh)	Hrvatska
11	benzin/dizel	Tifon (B_Ti/D_Ti)	Hrvatska
12	benzin/dizel	Tromilja (B_Tr/D_Tr)	Hrvatska
13	benzin/dizel	Conad (B_Co/D_Co)	Italija
14	benzin/dizel	Eni (B_En/D_En)	Italija
15	benzin/dizel	Esso (B_Es/D_Es)	Italija
16	benzin/dizel	Ip (B_Ip/D_Ip)	Italija

Za analizu benzina pomoću plinskog kromatografa korištne su sljedeće kemikalije i oprema:

- a) staklena bočica od 25 mL
- b) čep za bočicu N20 sa silikonskom septom
- c) ručni uređaj za brtvljenje čepa (engl. *hand crimper*)
- d) ručni uređaj za skidanje brtvenog čepa
- e) DLAB MS-H-Pro magnetska miješalica s grijanjem
- f) laboratorijski stalak sa stegom 2 komada
- g) alat za SPME ekstrakciju s polimernim vlaknom
divinilbenzen/karboksen/polidimetiloksansko vlakno duljine 2 cm,
debljine apsorbirajućeg polimera od 50/30 µm (*Supelco, SU 57348U*)
- h) parafinsko ulje
- i) standardi (toluen, ksilen, benzen, etanol (EtOH), t-butil metil eter (TBME), izooktan, C5-25, C8-izo, C14-izo; C19-izo
- i) Pasteurova pipeta
- j) automatska pipeta
- k) Varian 3900 plinski kromatograf (*Varian, SAD*)
- l) WCOT kapilarna kolona od izvučenog taljenog kvarca, Varian 624 CB, 30 m dužine, 0,53 mm unutrašnjeg promjera, sa punjenjem stacionarne faze 5% cianopropil i 95% dimetil polisiloksan i debljine filma stacionarne faze 3 µm.

Za analizu dizel goriva pomoću plinskog kromatografa koriste se:

- digitalna pipeta
- dozirna greiner epruveta sa zatvaračem
- diklormetan (CH₂Cl₂) kao otapalo
- mikrošprica
- plinski kromatograf Varian 3900

- WCOT kapilarna kolona od izvučenog taljenog kvarca, Varian 624 CB, 30m dužine, 0,53 mm unutrašnjeg promjera, sa punjenjem stacionarne faze 5% difenil i 95% dimetil polisiloksan debljine filma stacionarne faze 3 μm .

3.3. Metode analize

Korištene su dvije metode analize, ovisno o vrsti goriva.

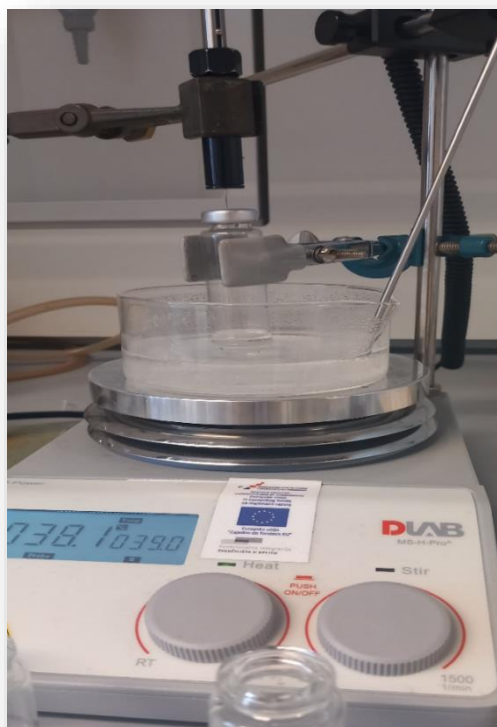
3.3.1. Određivanje sastava benzin goriva plinskom kromatografijom

U staklenu bočicu od 25 ml dodalo se Pasteurovom pipetom 3 mL parafinskog ulja. Potom se automatskom pipetom uzelo 25 μL uzorka benzina i dodalo u parafinsko ulje. Ručnim uređajem zabrtvio se čep sa silikonskom septom i smjesa se promiješala 30 sekundi te se stavila u vodenu termostatiranu kupelj pri 40°C. Nakon što se bočica učvrsti stegom, njezin sadržaj ostaviti se 5 minuta da se termostatira. Nakon uspostave ravnoteže vršnih para u bočicu se uvela SPME iglom tako što smo probili silikonsku septu na čepu bočice, potom izvadili SPME vlakno i ostavili ga u *headspace* prostoru iznad uzorka sljedećih 5 minuta. Nakon toga uvukli smo vlakno i izvukli iglu iz bočice. Iglu smo zatim postaviti u injektor, izvukli smo vlakno i pokrenuli program plina nosača i rad kromatografa po parametrima metode koji su opisani u tablici 3.

Za svaki uzorak provele su se dvije nezavisne ekstrakcije (Slika 8.) i injektiranja (Slika 9).

Tablica 3. Osnovni parametri program plinskog kromatograma - metoda za benzinska goriva

Temperatura injektora	250 °C
Protok plina	1,0 mL/min
Temperature peći početna	40 °C, izotermno 4 min
Brzina podizanja temperature	8,0°C/min
Temperatura peći početna/konačna	210 °C, izotermno 9,75 min
Ukupno vrijeme trajanja	35 min
Temperature detektora	250 °C



Slika 8. SPME ekstrakcija uzorka benzina. Vlastita fotografija.



Slika 9. Prikaz injektiranja uzorka SPME iglom. Vlastita fotografija.

3.3.2. Određivanje sastava dizel goriva plinskom kromatografijom

U dozirnu epruvetu dodalo se 500 μL diklormetana i 50 μL uzorka dizel goriva (odmjereno digitalnom pipetom) te se miješalo 30 sekundi. U pročišćenu dozirnu mikrošpricu (Slika 10.) odmjerilo se 2 μL smjese te se ista injektirala u plinski kromatograf po parametrima metode opisane u tablici 4.

Za svaki uzorak provodene su dva razrjeđenja uzorka i dva injektiranja u injektor kromatografa (Slika 11).

Tablica 4. Osnovni parametri program plinskog kromatograma - metoda za dizel goriva

Temperatura injektora	250 °C
Protok plina	2,0 mL/min
Temperatura peći početna	70 °C, izotermno 4 min
Brzina podizanja temperature	8,0 °C/min
Temperatura peći početna/konačna	210 °C, izotermno 16 min
Ukupno vrijeme trajanja	55min
Temperature detektora	250°C



Slika 10. Mikrošprica za injektiranje uzorka dizel goriva



Slika 11. Prikaz kromatografa i injektiranja uzorka dizel goriva. Vlastita fotografija

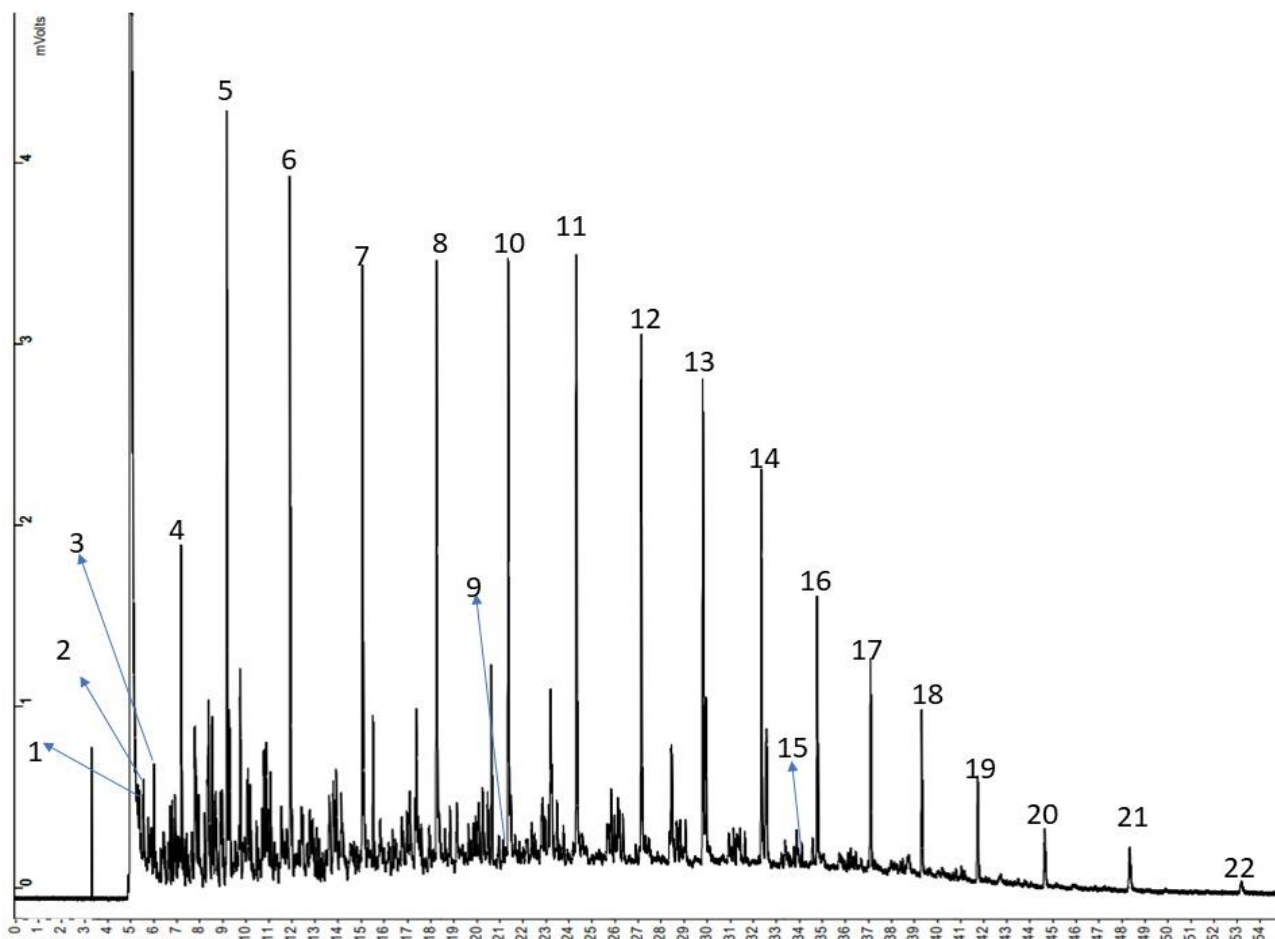
3.3.3. Statistička analiza podataka

U ovom istraživanju koristili smo analizu glavnih komponentata (engl. *Principal Component Analysis* - PCA) kako bismo identificirali obrasce u skupu podataka uzoraka benzin i dizel goriva, odnosno sadržaja pojedinih komponentata u istim. Analiza je provedena koristeći programski paket Statistica 14.0.0.15 (Tibco Software Inc, Palo Alto, CA, USA, 2020). Rezultati PCA analize prikazani su u obliku biplotova i doprinos svake varijable procijenjen je na temelju njihovih opterećenja (loadings).

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Rezultati analize dizel goriva

Dvadeset i dva ugljikovodika u uzorcima dizel goriva su odvojena plinskom kromatografijom na Varijan 3900 (Slika 12). Pojedini ugljikovodici su detektirani po retencijskom vremenu i to: izooktan; 5,435 min, C7; 5,558 min, C8; 6,045min, C9; 7,218 min, C10; 9,184 min, C11; 11,919 min, C12; 15,079 min, C13; 18,281 min, C14-izo; 21,250min, C14; 21,395min, C15; 24,448 min, C17; 29,907 min, C18; 32,384 min, C19-izo; 34,597 min, C19; 34,848min, C20; 37,121 min, C21; 39,848 min, C20; 37,121 min, C21; 39,340 min, C22; 41,758 min, C23; 44,659min, C24; 48,634 min, C25; 53,155 min.



Slika 12. Primjer kromatograma uzorka dizel goriva. Signali: (1) izooktan, (2) C7, (3) C8, (4) C9, (5) C10, (6) C11, (7) C12, (8) C13, (9) C14-izo, (10) C14, (11) C15, (12) C16, (13) C17, (14) C18, (15) C19-izo, (16) C19, (17) C20, (18) C21, (19) C22, (20) C23, (21) C24, (22) C25

Nakon provedene analize prikupljenih uzoraka dizel goriva plinskim kromatografom dobiveni su rezultati; u tablicama 5a, 5b i 5c, prikazuje se postotak udjela određenih ugljikovodika u prikupljenim uzorcima. Sastojci čiji sadržaj je ispod granice detekcije njihov sadržaj je naveden kao „0“. Svi rezultati prikazuju postotni udio (%) pojedinog sastojka izražen kao srednja vrijednost dvaju mjerenja.

Tablica 5a. Rezultati analize dizel goriva

Spoj	D_Ao	D_Br	D_Eb	D_Em	D_In	D_Lu
Izooktan	1,35±0.12	1,10±0.00	1,82±0.12	2,29±2.2	0,97±0.18	1,78±0.11
C7	0,25±0.01	0,28±0.01	0,35±0.01	0,25±0.01	0,25±0.05	0,26±0.11
C8	0,43±0.00	0,44±0.01	0,49±0.03	0,40±0.02	0,37±0.07	0,43±0.01
C9	1,38±0.01	1,36±0.01	1,27±0.08	1,15±0.08	1,16±0.08	1,2±0,06
C10	3,74±0.03	3,42±0.01	3,37±0.12	3,06±0.13	3,15±0.15	3,45±0,16
C11	4,12±0.07	3,63±0.01	3,64±0.1	3,52±0.15	3,50±0.24	3,62±0,15
C12	4,06±0.09	3,56±0.01	3,56±0.07	3,56±0.13	3,64±0.15	3,52±0,13
C13	3,06±0.09	3,09±0.01	2,85±0.04	3,07±0.14	3,09±0.09	2,76±0,11
C14	2,88±0.08	3,20±0.01	2,79±0.02	3,17±0.16	3,24±0.16	2,62±0,03
C14-izo	0,12±0.02	0,16±0.01	0,14±0.01	0,24±0.01	0,19±0.06	0,22±0,01
C15	2,43±0.01	3,33±0.00	2,95±0.01	3,34±0.16	3,88±0.13	3,13±0,17
C16	2,21±0.02	2,62±0.00	2,75±0.04	2,84±0.08	3,11±0.25	2,62±0,07
C17	1,99±0.06	2,37±0.01	2,21±0.02	2,37±0.12	2,52±0.21	2,17±0,05
C18	1,76±0.08	2,06±0.03	2,00±0.02	2,05±0.01	2,23±0.19	2,05±0,06
C19	1,26±0.07	1,35±0.04	1,49±0.01	1,46±0.07	1,56±0.12	1,55±0,15
C19-izo	0,16±0.01	0,19±0.01	0,20±0.01	0,17±0.01	0,19±0.12	0,26±0,05
C20	1,08±0.08	1,07±0.01	1,20±0.02	1,08±0.02	1,18±0.09	1,22±0,07
C21	0,96±0.06	0,86±0.02	1,01±0.01	0,86±0.01	0,88±0.06	1,21±0,21
C22	0,74±0.05	0,63±0.02	0,75±0.01	0,62±0.01	0,64±0.03	0,77±0,03
C23	0,57±0.03	0,42±0.02	0,54±0.03	0,38±0.02	0,29±0.09	0,51±0,01
C24	0,38±0.03	0,24±0.02	0,33±0.03	0,48±0.12	0,19±0.08	0,35±0,02
C25	0,21±0.01	0,00±0.00	0,14±0.02	0,09±0.05	0,17±0.0	0,17±0,01

Tablica 5b. Rezultati analize dizel goriva

Spoj	D_Pe	D_Pt	D_Pi	D_Sh	D_Ti	D_Tr
Izooktan	1,82±0,15	1,75±0.01	0,15±0,04	1,89±0.07	1,62±0.03	0,18±0.02
C7	0,24±0,08	0,21±0.11	0,3±0,04	0,15±0.01	0,24±0.01	0,29±0.03
C8	0,42±0,07	0,41±0.01	0,47±0,07	0,43±0.02	0,40±0.01	0,44±0.04
C9	1,19±0,09	1,22±0.01	1,28±0,09	1,37±0.03	1,23±0.06	1,34±0.14
C10	3,32±0,22	3,19±0.03	3,43±0,06	3,74±0.04	3,21±0.06	3,34±0.23
C11	3,57±0,26	3,53±0.03	3,71±0,22	3,96±0.06	3,42±0.06	3,82±0.39
C12	3,54±0,15	3,49±0.05	3,9±0,33	3,91±0.00	3,34±0.11	3,80±0.36
C13	2,96±0,18	3,25±0.2	3,07±0,07	2,69±0.01	2,90±0.12	2,93±0.12
C14	2,99±0,19	3,02±0.06	3,11±0,09	2,44±0.0	3,04±0.12	2,94±0.11
C14-izo	0,23±0,05	0,17±0.02	0,21±0,09	0,12±0.01	0,20±0.03	0,19±0.04
C15	3,18±0,04	3,27±0.16	3,42±0,06	2,91±0.06	3,22±0.07	2,95±0.02
C16	2,67±0,22	2,73±0.13	2,99±0,05	2,53±0.06	2,82±0.02	2,61±0.01
C17	2,37±0,29	2,30±0.07	2,33±0,13	2,13±0.01	2,36±0.02	2,19±0.06
C18	2,12±0,09	2,01±0.07	2,04±0,16	2,02±0.1	2,05±0.02	1,96±0.01
C19	1,48±0,07	1,27±0.06	1,44±0,09	1,48±0.01	1,40±0.05	1,41±0.02
C19-izo	0,21±0,01	0,17±0.01	0,11±0,01	0,19±0.01	0,20±0.03	0,19±0.01
C20	1,14±0,06	1,05±0.03	1,09±0,03	1,28±0.03	1,08±0.00	1,15±0.01
C21	0,97±0,05	0,81±0.01	0,89±0,06	1,14±0.07	0,85±0.02	0,96±0.04
C22	0,71±0,04	0,58±0.03	0,64±0,03	0,83±0.01	0,61±0.02	0,69±0.02
C23	0,49±0,09	0,42±0.01	0,44±0,04	0,52±0.06	0,40±0.01	0,46±0.01
C24	0,31±0,07	0,20±0.04	0,42±0,03	0,35±0.02	0,26±0.03	0,28±0.01
C25	0,25±0,03	0,17±0.03	0,13±0,01	0,14±0.00	0,13±0.01	0,18±0.05

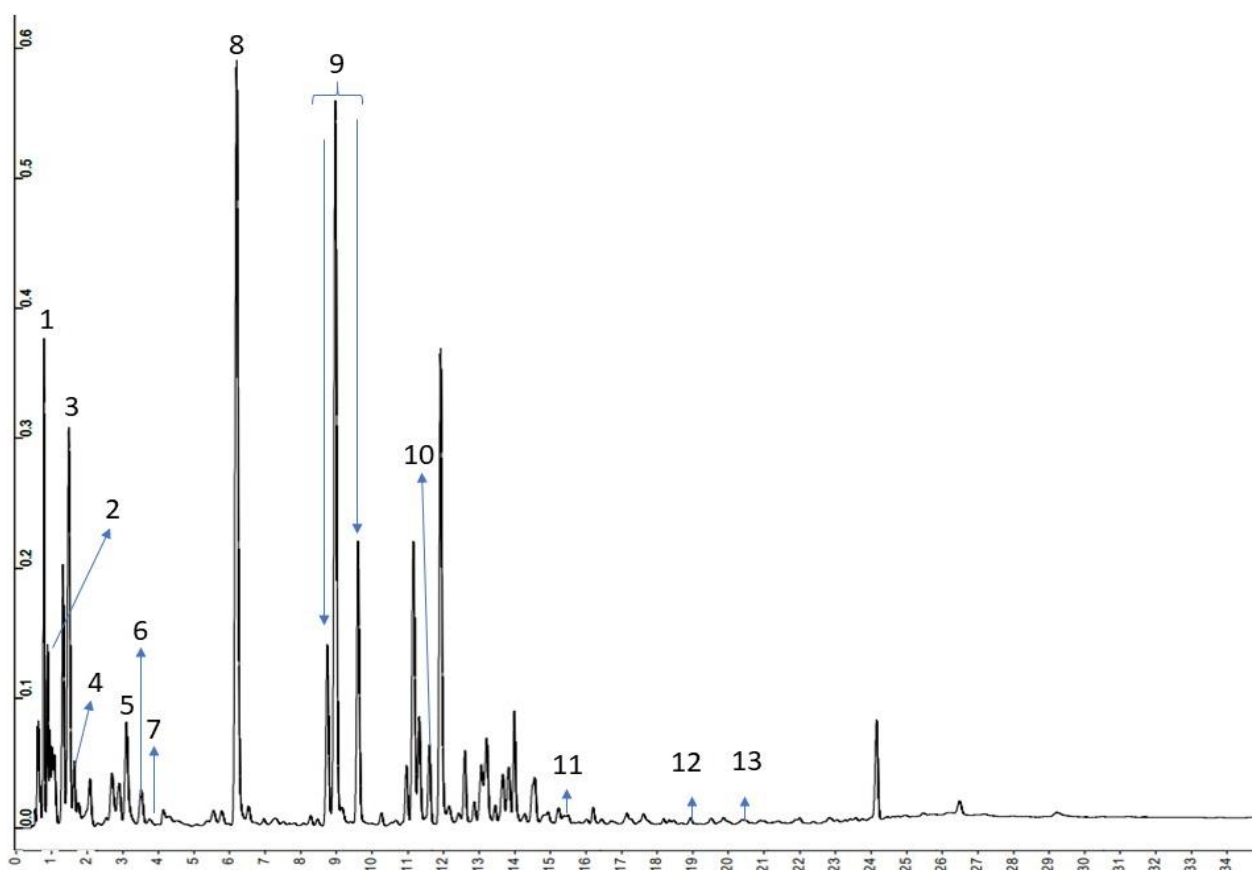
Tablica 5c. Rezultati analize dizel goriva talijanskih distributera

Spoj	D_Co	D_En	D_Es	D_Ip
Izooktan	0,13±0.01	0,06±0.03	0,05±0.00	0,09±0.00
C7	0,14±0.00	0,09±0.01	0,12±0.02	0,18±0.02
C8	0,16±0.02	0,11±0.02	0,14±0.00	0,27±0.04
C9	0,36±0.03	0,36±0.02	0,33±0.03	0,60±0.01
C10	0,95±0.01	1,48±0.11	0,87±0.13	2,26±0.29
C11	2,72±0.03	3,15±0.09	2,33±0.44	4,80±0.99
C12	3,32±0.18	2,55±0.09	3,05±0.22	4,21±0.49
C13	4,36±0.1	3,10±0.31	3,80±0.28	3,45±0.52
C14	5,60±0.17	5,37±0.88	6,06±0.20	2,86±0.16
C14-izo	0,17±0.05	0,25±0.07	0,24±0.01	0,15±0.02
C15	5,31±0.13	5,01±0.46	5,37±0.21	3,11±0.29
C16	4,73±0.26	4,33±0.22	4,89±0.39	2,69±0.06
C17	3,78±0.16	3,23±0.11	3,71±0.31	2,23±0.22
C18	3,35±0.16	2,76±0.09	3,38±0.29	2,19±0.29
C19	2,72±0.11	2,30±0.09	2,80±0.18	1,54±0.12
C19-izo	0,17±0.02	0,156±0.01	0,10±0.09	0,15±0.02
C20	2,40±0.11	1,75±0.06	2,35±0.29	1,26±0.12
C21	2,07±0.12	0,99±0.03	2,03±0.19	1,40±0.17
C22	1,54±0.01	1,00±0.02	1,54±0.22	0,96±0.09
C23	1,10±0.04	0,72±0.01	1,16±0.08	0,77±0.09
C24	1,00±0.08	0,65±0.02	1,08±0.25	0,10±0.27
C25	0,53±0.10	0,30±0.06	0,40±0.03	0,36±0.01

4.2. Rezultati analize benzinskih goriva

Trinaest hlapljivih spojeva iz uzoraka benzinskih goriva su odvojena plinskom kromatografijom na Varijan 3900 (Slika 13). Pojedini ugljikovodici su detektirani po retencijskom vremenu i to za C5; 0,914 min, EtOH; 0,983 min, TBME; 1,510 min, C6; 1,685 min, benzen; 3,143min, C8-izo; 3,261 min, touluen; 6,234 min, C7; 3,566 min, C9+ksilen; 9,007min, C10; 11,573min, C12; 15,500min, C14; 18,959 min, C15; 20,524min.

Retencijsko vrijeme za C9 i jedan od izomera ksilena (ksilen se javlja u tri izomerna oblika; (1,2-) orto-, (1,3-) meta- i (1,4-) para- dimetilbenzen) imaju jednako retencijsko vrijeme, zato smo udio C9 i ksilena izrazili kao jednu vrijednost (C9+ksilen).



Slika 13. Primjer kromatograma uzorka dizel goriva. Signali: (1) C5, (2) EtOH, (3) TBME, (4) C6, (5) benzen, (6) C8-izo, (7) touluen , (8) C7 , (9) C9+ksilen, (10) C10, (11) C12, (12) C14, (13) C15.

Rezultati analize benzin tekućih uzoraka prikazani su u tablicama 6a, 6b i 6c.

Svi rezultati prikazuju srednju vrijednost između dva provedena mjerenja na plinskome kromatografu i prikazani su kao postotak % udjela određenog ugljikovodika u 100% uzorka.

U tablicama su se ugljikovodici ispod granice detekcije označili 0.

Tablica 6a. Rezultati analize benzinskih goriva

Spoj	B_Ao	B_Br	B_Eb	B_Em	B_In	B_Lu
C5	2,10±0,18	1,65±0,50	2,30±0,07	1,75±0,11	1,57±0,23	1,39±0,04
EtOH	0,75±0,05	0,77±0,16	0,83±0,16	0,80±0,02	0,95±0,07	0,67±0,03
TBME	7,00±0,10	4,1±0,41	1,57±0,31	2,60±1,70	4,74±0,55	4,05±0,14
C6	1,50±0,06	1,75±0,16	1,70±0,27	1,76±0,02	2,18±0,23	1,86±0,07
Benzen	1,79±0,15	2,48±0,15	4,76±0,01	1,65±0,65	2,4±0,23	2,27±0,08
C8-izo	0,67±0,04	1,21±0,04	0,79±0,00	1,13±0,22	1,87±0,33	1,44±0,06
C7	0,67±0,07	0,76±0,03	0,43±0,00	0,05±0,27	0,82±0,2	0,81±0,03
Toluen	11,65±1,32	15,04±1,40	20,26±0,04	14,05±1,03	15,85±1,02	15,04±0,56
C9+Ksilen	19,85±1,90	22,08±2,07	23,94±0,09	26,02±3,83	24,3±2,21	23,74±0,66
C10	1,40±0,03	1,18±0,07	0,73±0,03	1,4±0,13	1,15±0,09	1,39±0,09
C12	0,07±0,02	0,05±0,03	0,04±0,01	0,04±0,02	0,04±0,03	0,05±0,01
C14	0,03±0,02	0,03±0,02	0,02±0,01	0,02±0,01	0,01±0,01	0,01±0,00
C15	0,07±0,04	0,05±0,02	0,09±0,01	0,15±0,01	0,06±0,03	0,09±0,01

Tablica 6b. Rezultati analize benzinskih goriva

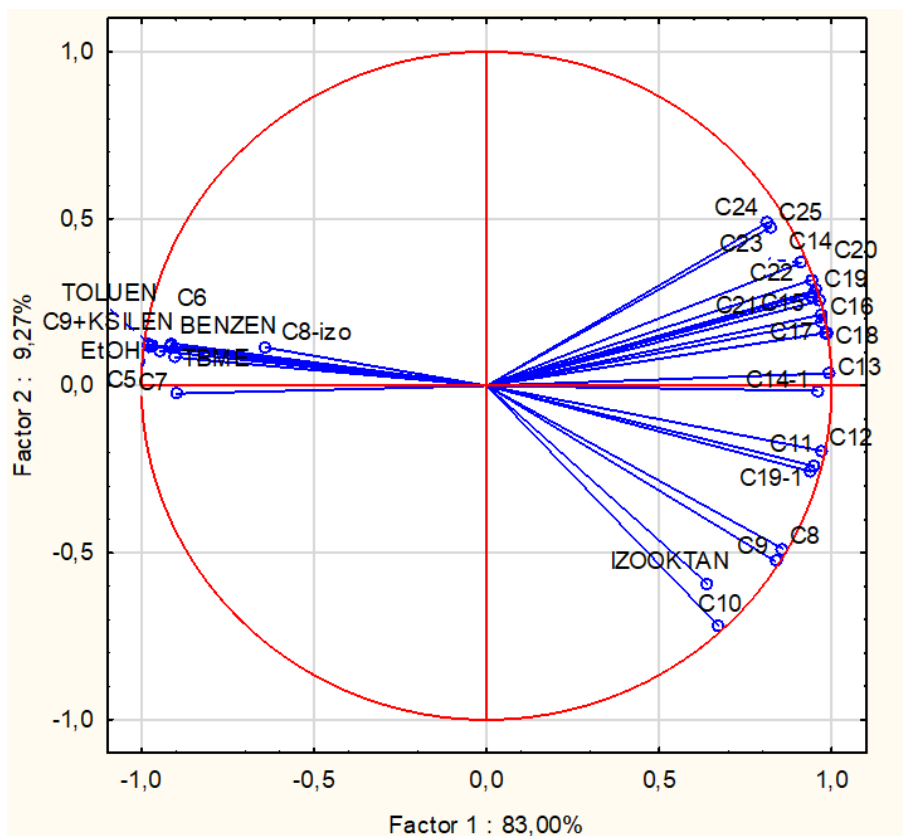
Spoj	B_Pe	B_Pt	B_Pi	B_Sh	B_Ti	B_Tr
C5	1,51±0,39	1,61±0,30	1,95±0.23	1,98±0.20	1,67±0.04	2,03±0.40
EtOH	0,73±0,17	0,56±0,12	0,50±0.05	0,87±0.08	0,77±0.10	1,19±0.52
TBME	3,77±0,57	6,12±0,23	4,21±0.11	4,61±0.25	2,83±0.75	3,73±0.16
C6	1,76±0,22	1,09±0,04	1,15±0.01	1,89±0.00	1,45±0.17	2,63±1.11
Benzen	2,07±0,32	3,56±0,11	1,63±0.04	2,78±0.07	2,48±0.41	2,04±1.11
C8-izo	1,36±0,21	0,00±0.00	1,58±0.06	1,13±0.03	0,91±0.13	0,00±0.00
C7	0,68±0,12	1,03±0,08	1,15±0.08	0,94±0.04	0,56±0.13	0,90±0.20
Toluen	13,28±2,2 2	12,78±0,89	17,66±0.8	15,56±0.63	15,65±3.03	14,78±2.1 5
C9+Ksilen	20,41±2,8 8	23,67±0,56	25,91±0.46	23,74±0.73	21,06±1.95	22,90±3.6 9
C10	1,41±0,27	1,48±0,14	1,29±0.04	1,23±0.01	1,14±0.15	1,45±0.15
C12	0,14±0,10	0,04±0,01	0,08±0.01	0,03±0.00	0,13±0.11	0,17±0.08
C14	0,04±0,01	0,01±0,00	0,01±0.00	0,01±0.00	0,03±0.02	0,03±0.02
C15	0,17±0,02	0,02±0,00	0,10±0.0	0,08±0.00	0,04±0.03	0,08±0.01

Tablica 6c. Rezultati analize benzinskih goriva talijanskih distributera

Spoj	B_Co	B_En	B_Es	B_Ip
C5	1,71±0.26	1,16±0.14	2,04±0.01	2,06±0.31
EtOH	1,05±0.25	1,01±0.11	1,15±0.07	0,93±0.14
TBME	6,14±0.36	4,71±0.63	6,67±0.19	5,14±0.89
C6	0,95±0.07	0,78±0.10	1,09±0.03	1,03±0.23
Benzen	2,48±0.26	2,42±0.28	2,68±0.08	2,01±0.42
C8-izo	0,00±0.00	0,00±0.00	0,00±0.00	0,00±0.00
C7	0,92±0.08	0,99±0.12	1,05±0.04	0,95±0.23
Toluen	14,95±1.61	12,38±1.50	16,44±0.36	13,62±2.89
C9+Ksilen	20,89±1.45	18,76±2.41	22,35±0.57	19,60±2.46
C10	1,45±0.08	2,00±0.11	1,46±0.06	1,70±0.29
C12	0,15±0.06	0,17±0.07	0,06±0.0	0,13±0.03
C14	0,082±0.05	0,04±0.02	0,03±0.02	0,02±0.01
C15	0,04±0.02	0,01±0.00	0,04±0.02	0,01±0.00

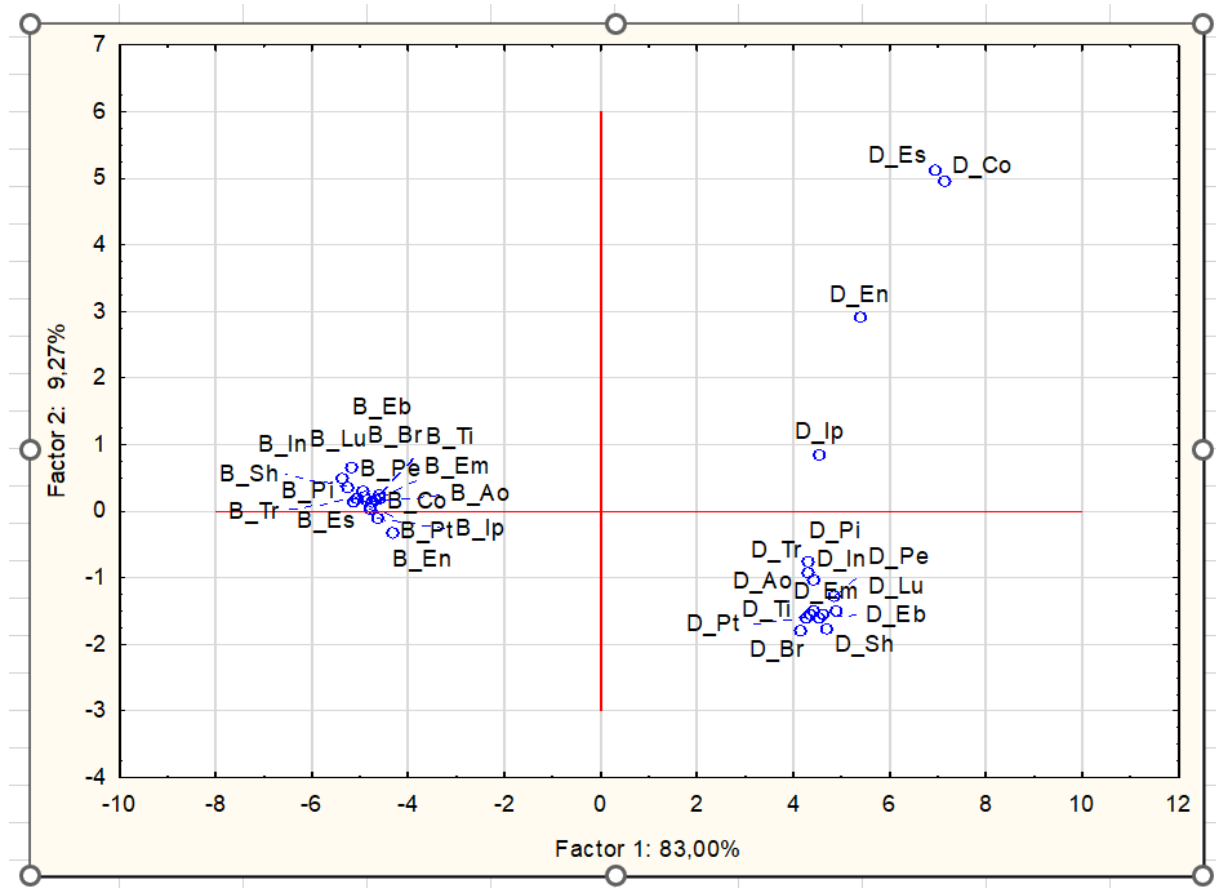
4.3. Statistički rezultati analize tekućih goriva

Rezultati statističke obrade prethodno dobivenih podataka analize dizel i benzinskih goriva grafički su prikazani na slikama 14. i 15. Na grafičkom prikazu na slici 14. prikazan je kružni dijagram glavnih komponenti (Principal Component Analysis - PCA). Os X predstavlja prvu glavnu komponentu (Factor 1) koja objašnjava 83% varijance, dok os Y predstavlja drugu glavnu komponentu (Factor 2) koja objašnjava 9,27% varijance. Linije koje izlaze iz centra predstavljaju različite varijable (u ovom slučaju detektirane hlapljive spojeve), a njihov položaj ukazuje na to koliko doprinosi svaka varijabla prvoj i drugoj glavnoj komponenti.



Slika 14. Grupiranje spojeva ugljikovodika u uzorcima benzin i dizel gorivima

Na drugoj slici je prikaz različitih uzorkaka benzina (B) i dizela (D). Uzorci su grupirani prema sličnosti što znači da su uzorci koji su blizu jedni drugima sličniji po sastavu. Kao što je vidljivo, uzorci benzina (B) i uzorci dizela (D) jasno su grupirani što znači da postoje značajne razlike između sastava benzina i dizela.



Slika 15. Statističko grupiranje uzoraka benzina i dizela tekućih goriva

5. RASPRAVA

5.1. Dizel goriva

Iz priloženih rezultata analize (Tablice 5a-c) uočavamo da su visoko zastupljeni ugljikovodici u analiziranim hrvatskim i talijanskim dizelskim gorivima C10, C11, C12, C13 dok su najzastupljeniji ugljikovodici C14 i C15 što odgovara literaturnim podacima u kojima se prijavljuje da dizel sadrži približno 75% alifatskih ugljikovodika ($C_{10}H_{20}$ – $C_{15}H_{28}$) i oko 25% aromatskih ugljikovodika (npr. benzen, stiren). Koncentracije atomske mase su oko 86% C, 14% H i manji udio sumpora, ovisno o izvoru sirove nafte i kvaliteti čišćenja (15). Analizom podataka primjećuje se razlika u distribuciji alifatskih ugljikovodika između hrvatskih i talijanskih goriva. Četiri uzorka talijanskih goriva (D_Co, D_Es, D_En i D_Ip) bila su bogatija spojevima C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20, C21, C22, C23, C24 i C25. S druge strane, u ostalih 12 uzoraka prikupljenih s hrvatskih postaja uzorci su bogatiji spojevima C8, C9, C10, C11, C12, C14-1 i C19-1 te izooktanom. U većini uzoraka najmanje zastupljeni ugljikovodici su C25 i C7. Najveća odstupanja među analiziranim spojevima u uzorcima nalazimo u izooktanu. U nekim uzorcima (D_Pt, D_Sh, D_Pe i D_Em) izooktan je zastupljen visokim udjelom od 1,75% pa sve do 2,29% dok ga u nekim uzorcima (D_En i D_Es) gotovo i ne pronalazimo.

5.2. Benzinska goriva

Kod analize benzinskih goriva uočena su manja odsutpanja u rezultatima (Tablice 6a-c) s obzirom na rezultate analize kod dizel goriva (Tablice 5a-c). U svim uzorcima najdominantniji su spojevi C9 i ksilen čije su se vrijednosti kretale od 15,91% u uzorku B_Pi do 26,02% u uzorku B_Em. Toluen je idući visoko zastupljeni spoj i njegov udio u uzorcima se kretao od 11,65% u B_Ao do 20,26% u B_Eb gorivu. Suprotno njima, najmanje zastupljeni spojevi bili su C14 i C15, njihovi udjeli su se kretali od 0,01% do 0,08% za C14 te od 0,01% do 0,15% za C15. Jedini spoj koji nije detektiran u svim uzorcima je C8-izo. U određenim uzorcima (B_In, B_Br, B_Em, B_Lu, B_Pe, B_Pi i B_Si) C8-izo zastupljen je s više od jedan posto dok ga u 4 talijanska uzorka (B_Co, B_En, B_Es i B_Ip) i 2 hrvatska (B_Ti i B_Tr) nismo detektirali.

Rezultati ovog rada slažu se s literaturnim podacima i pokazali su da dizelsko gorivo sadrži više nehlapljivih komponenti od benzinskih goriva, a za to je razlog viši raspon vrelišta koje za dizel goriva leži između 160 °C i 371°C. Stoga je dizelsko gorivo stabilnije od benzinskog goriva. (15).

5.3. Statistička analiza

Kako je već spomenuto, prva glavna komponenta (Factor 1) objašnjava najveći dio varijacije (83%) između uzoraka dok druga komponenta (Factor 2) objašnjava dodatnih 9,27%. To znači da se većina informacija o razlikama između uzoraka može svesti na ove dvije dimenzije. Grafovi pomažu da se vizualno identificiraju uzorci koji su najsličniji ili najrazličitiji u smislunjihovog kemijskog sastava. Uvidom u rezultate statističke obrade podataka provedenih analiza kemijskog sastava dizel i benzin goriva jasno se vide dvije razdvojene grupe goriva (Slika 15.). Jedna grupa obuhvaća benzin goriva hrvatskih i talijanskih distributera među kojima nije bilo značajnih razlika u sastavu goriva. U sastavu benzinskih goriva dominiraju C9, ksilen i toluen, a od ostalih alifatskih ugljikovodika jaku korelaciju su pokazali C6 i C5 spojevi (Slika 14.). Druga grupa obuhvaća dizel goriva hrvatskih i talijanskih distributera. Unutar ove grupe došlo je do razdiobe, s jedne strane grupirala su se dizel goriva hrvatskih distributera, a izdvojila su se dizel goriva talijanskih distributera. Karakteristika dizel goriva hrvatskih distributera uočava se u jakoj korelaciji izooktan s C10 spojem dok se kod talijanskih uzoraka D_Es i D_Co jaka korelacija ostvaruje između alifatskih ugljikovodika C24 i C25 (Slika 14.).

6. ZAKLJUČAK

- Plinska kromatografija sa FID detektorom pokazala se kao dobra metoda za analizu tekućih goriva.
- Zbog različitog sastava benzinskih i dizel goriva razvijene su dvije metode za injektiranje i analizu.
- Statističkom analizom kromatografskih podataka dobiveno je odlično razdvajanje benzina i dizel goriva.
- Statističkom analizom odlično su razdvojeni dizeli talijanskih dobavljača u odnosu na hrvatske.
- Za dobijanje statističkoga razdvajanja kod benzina kao kod dizela vjerojatno bi trebalo uključiti još više spojeva u analizu.

7. LITERATURA

1. Cerić, E. *Nafta i naftni procesi*. INA - Industrija nafte, Zagreb, 2006.
2. Janović, Z. *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*. Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
3. Parlov Vuković, J., Srića, V., Novak, P. "Primjena spektroskopije NMR u analizi naftnih derivata i proizvoda". *Kemija u industriji* [Internet]. 2012 [pristupljeno 05.05.2023.];61(11-12):513-522. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/92469>
4. Vlada Republike Hrvatske, Ministarstvo zaštite okoliša i zelene tranzicije. <https://iszz.azo.hr/kago/> (pristupljeno 23.04.2024)
5. Kassab, J. Primjena plinske kromatografije (GC) za određivanje ostatnog otapala u melatoninu [Diplomski rad]. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju; 2021 [pristupljeno 29.04.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:773221>
6. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., Kujundžić, N., Živčić-Alegretti, V. Živković, A. *Osnove analitičke kemije*. Školska knjiga, 1999.
7. Sutlović, D. *Osnove forenzične toksikologije*. Split: Redak; 2011.
8. Bektašević, M. *Kemijski i biološki profil odabranih biljnih vrsta korištenih u tradicionalnoj medicini BiH: doktorski rad [Disertacija]*. Split: Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet; 2018 [pristupljeno 31.03.2023.] Dostupno na: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:588120>
9. Poole, C. (Ed.). *Gas chromatography*. Academic press: Elsevier; 2021.
10. Sparkman, O. D., Penton, Z., Kitson, F. G. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. Academic press; 2011.
11. Škrobonja, L., Tomić, T., Šegudović, N. Karakterizacija komponenta dizelskog goriva HPLC metodom. *Goriva i maziva* [Internet]. 2005 [pristupljeno 05.09.2023.];44(3):217-220. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/6861>

12. Dugić-Kojić, M., Dugić, P., Dugić, G., Đurić, Ž. Kvaliteta goriva na tržištu Bosne i Hercegovine. Goriva i maziva [Internet]. 2015 [pristupljeno 05.09.2023.];54(2):149-162. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/142057>
13. Parlov, Vuković J., Magić, L., Mužić, M., Tomić, T. Uloga i značaj kromatografije i spektroskopije u analizi nekonvencionalnih goriva. Goriva i maziva [Internet]. 2016 [pristupljeno 05.09.2023.];55(3):166-176. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/169993>
14. Bagović K. Propisani standardi kvalitete goriva u Republici Hrvatskoj s osvrtom na propisane standarde goriva u europskoj uniji. Poslovna izvrsnost [Internet]. 2008 [pristupljeno 05.09.2023.];2(2):65-83. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/38552>
15. Huth, M., Heilos, A. Fuel flexibility in gas turbine systems: impact on burner design and performance. In Modern gas turbine systems. Woodhead Publishing; 635-684.; 2013.

8. SAŽETAK

Analiza tekućih goriva plinskom kromatografijom

Cilj: Odrediti sastav hlapljivih spojeva u benzinskim i dizel gorivima koristeći se plinskom kromatografijom i na temelju prikupljenih podataka o sastavu benzinskih i dizel goriva, primjenom statističke analize, provjeriti postoji li razlika u sastavu benzinskih i dizel goriva ovisno o dobavljaču.

Metode: Analiza je provedena na 16 uzoraka benzinskog i 16 uzoraka dizel goriva. Uzorci su uzeti od registriranih dobavljačima i to 12 uzoraka u Republici Hrvatskoj i 4 u Italiji. Provedena je analiza sastava hlapljivih spojeva (ugljikovodika) plinskom kromatografijom (GC-FID). Zbog različitog sastava benzinskih i dizel goriva razvijene su dvije metode za injektiranje i analizu. Detekcija signala provedena je usporedbom sa standardima, a rezultati analize sastava ugljikovodika iskazani su kao postotni odnosi.

Rezultati: Uvidom u rezultate statističke obrade podataka provedenih analiza kemijskog sastava dizel i benzinskih goriva jasno se vide dvije razdvojene grupe goriva. Jedna grupa obuhvaća benzinska goriva hrvatskih i talijanskih distributera među kojima nije bilo značajnih razlika u sastavu goriva. U sastavu benzinskih goriva dominiraju C9, ksilen i toluene, a od ostalih alifatskih ugljikovodika jaku korelaciju su pokazali C6 i C5 spojevi. Druga grupa obuhvaća dizel goriva hrvatskih i talijanskih distributera. Unutar ove grupe došlo je do razdiobe, s jedne strane grupirala su se dizel goriva hrvatskih distributera, a izdvojila su se dizel goriva talijanskih distributera. Karakteristika dizel goriva hrvatskih distributera uočava se u jakoj korelaciji izooktan s C10 spojem, dok se kod talijanskih uzoraka D_Es i D_Co jaka korelacija ostvaruje između alifatskih ugljikovodika C24 i C25.

Zaključci: Izneseni podaci ukazuju da je plinska kromatografija s FID detektorom dobra metoda za analizu tekućih goriva. U ovom radu, zbog različitog sastava benzinskih i dizel goriva razvijene su dvije metode za injektiranje i analizu. Provedenom statističkom analizom kromatografskih podataka dobiveno je značajno razdvajanje benzina i dizel goriva što je bilo i očekivano. Statističkom analizom značajno su razdvojeni dizeli talijanskih dobavljača u odnosu na hrvatske što bi moglo upućivati da su dizel goriva porijeklom od različitih proizvođača.

Ključne riječi: benzinsko gorivo, dizel gorivo, plinska kromatografija, ugljikovodici C5-25

9. SUMMARY

Analysis of liquid fuels by gas chromatography

Aim: Determine the composition of the volatile compounds in gasoline and diesel fuel using gas chromatography and, based on the data collected on the composition of gasoline and diesel fuel, use statistical analysis to check whether there is a difference in the composition of gasoline and diesel fuel depending on the supplier.

Methods: The analysis was performed on 16 samples of gasoline and 16 samples of diesel fuel. The samples were taken from registered suppliers, namely 12 samples in the Republic of Croatia and 4 in Italy. The composition of volatile compounds (hydrocarbons) was analyzed by gas chromatography (GC-FID). Due to the different composition of gasoline and diesel fuels, two methods were developed for injection and analysis. Signal detection was performed by comparison with standards, and the results of the hydrocarbon composition analysis were expressed as percentage ratios.

Results: Looking at the results of the statistical evaluation of the analysis of the chemical composition of diesel and gasoline fuels, two separate groups of fuels can be clearly seen. One group includes gasoline fuels from Croatian and Italian dealers, between which no significant differences in fuel composition were found. The composition of gasoline is dominated by C9, xylene and toluene, and among the other aliphatic hydrocarbons, C6 and C5 compounds showed a strong correlation. The second group includes diesel fuel from Croatian and Italian distributors. Within this group, there was a subdivision: diesel fuel from Croatian traders was combined in one group, while diesel fuel from Italian traders was separated. The peculiarity of the diesel fuels from Croatian dealers can be seen in the strong correlation of isooctane with the C10 compound, while in the Italian samples D_Es and D_Co there is a strong correlation between the aliphatic hydrocarbons C24 and C25.

Conclusions: The data presented show that gas chromatography with FID detector is a good method for the analysis of liquid fuels. Due to the different composition of gasoline and diesel fuels, two methods for injection and analysis were developed in this work. The statistical analysis of the chromatographic data showed a significant separation of gasoline and diesel fuel, which was expected. The statistical analysis showed a significant separation of diesel fuel from Italian suppliers compared to Croatian suppliers, which could indicate that the diesel fuels originate from different producers.

Keywords: gasoline, diesel, gas chromatography, hydrocarbons C5-25

10. ŽIVOTOPIS

OPĆI PODACI

Ime i prezime: Duje Šošo

Datum i mjesto rođenja: 11. 5. 1991., Split

Adresa stanovanja: Odeska 19, Split

Mobitel: +385981947591

OBRAZOVANJE

1998. - 2006. Osnovna škola "Mertojak"

2006. - 2010. V. gimnazija Vladimira Nazora, Split

2010. - 2014. Sveučilišni prvostupnik pomorskih tehnologija jahta i marina; Pomorski fakultet; Sveučilište u Splitu

2014. - 2017. Magistar inženjer pomorske tehnologije; Pomorski fakultet; Sveučilište u Splitu

2020. - 2024. Sveučilišni magistar forenzike; Sveučilišni odjel za forenzične znanosti; Sveučilište u Splitu

2017. Erasmus + mobilnost, istraživački rad za diplomski ispit; Fakulteta za pomorstvo in promet; Univerza v Ljubljani; Portorož; Slovenija

2017. Ronjenje, tečaj "Open water diver"

2022. sudjelovanje na "The Twelfth ISABS Conference on Forensic and Anthropologic Genetics and Mayo Clinic Lectures in Individualized Medicine"

Popis slika

Slika 1. Dijagram zastupljenosti prodajnih benzinskih postaja u Republici Hrvatskoj	3
Slika 2. Osnovni dijelovi plinskog kromatografa.	5
Slika 3. Spremnik plina nositelja.	6
Slika 4. Dijelovi split/splitless injektora.:	8
Slika 5. Primjer SPME	8
Slika 6. Punjena i kapilarna kolona.....	10
Slika 7. Dijelovi kapilarne kolone.....	10
Slika 8. SPME ekstrakcija uzorka benzina.....	17
Slika 9. Prikaz injektiranja uzorka	17
Slika 10. Mikrošprica za injektiranje uzorka dizel goriva	18
Slika 11. Prikaz kromatografa i injektiranja uzorka dizel goriva.....	19
Slika 12. Primjer kromatograma uzorka dizel goriva.	20
Slika 13. Primjer kromatograma uzorka dizel goriva.	24
Slika 14. Grupiranje spojeva ugljikovodika u uzorcima benzin i dizel gorivima	28
Slika 15. Statističko grupiranje uzoraka benzin i dizel tekućih goriva	29

Popis tablica

Tablica 1. Vrelišta n-parafina1

Tablica 2. Popis uzoraka koji su korišteni u analizama14

Tablica 3. Osnovni parametri program plinskog kromatograma u metodi za benzin16

Tablica 4. Osnovni parametri program plinskog kromatograma u metodi za dizel18

Tablica 5a-c. Rezultati analize dizel goriva21

Tablica 6a-c. Rezultati analize benzinskih goriva25

11. IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Ja, Duje Šošo, izjavljujem da je moj diplomski rad pod naslovom Analiza tekućih goriva plinskom kromatografijom rezultat mojega vlastita rada, da se temelji na mojim istraživanjima te da se oslanja na izvore i radove navedene u bilješkama i popisu literature. Nijedan dio ovog rada nije napisan na nedopušten način, odnosno nije prepisan bez citiranja i ne krši ničija autorska prava.

Izjavljujem da nijedan dio ovog rada nije iskorišten u nijednom drugom radu pri bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj, obrazovnoj, ili inoj ustanovi.

Sadržaj mojega rada u potpunosti odgovara sadržaju obranjenoga i nakon obrane utvrđenoga rada.

Split,

Potpis studenta/studentice