

——— Tudományos Diákköri Dolgozat ———

PALYA DÓRA

Kémia BSc. II. évf.

**Karbamidok klatrátképzésen alapuló minta-előkészítési módszer fejlesztése
gázolajok komponens-specifikus stabil szénizotóp-analízisében**

Témavezetők:

Dr. Eke Zsuzsanna
egyetemi adjunktus

Novák Márton
PhD hallgató

Elválasztástechnikai Kutató és Oktató Laboratórium
Analitikai Kémiai Tanszék



——— Eötvös Loránd Tudományegyetem ———

——— Természettudományi Kar ———

—— Budapest, 2014 ——

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	2
1. Bevezetés	3
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. A szénhidrogén-szennyezések analitikája	4
2.1.1. Kőolaj és származékainak összetétele.....	4
2.1.2. A kémiai ujjlenyomat	5
2.1.3. A szénhidrogén-szennyezések vizsgálatára alkalmas mérési módszerek.....	6
2.1.4. A komponens-specifikus stabil izotóp-analízis	9
2.1.5. Stabil szénizotóparány mérése gázkromatográfiával kapcsolt izotóparány-mérő tömegspektrométerrel	11
2.1.6. Főkomponens-analízis	15
2.2. Minta-előkészítési módszerek	16
2.2.1. Karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés	16
2.2.2. Szilárd fázison végzett frakcionálás.....	19
3. Célkitűzés	20
4. Kísérleti rész	21
4.1. Anyagok, eszközök és módszerek	21
4.1.1. Felhasznált anyagok és eszközök.....	21
4.1.2. GC-FID mérés	22
4.1.3. GC-IRMS mérés	23
4.1.4. A minta-előkészítés	24
4.1.5. Az optimált módszer tesztelése.....	27
4.1.6. Különböző eredetű gázolajminták vizsgálata	28
4.2. Eredmények és értékelésük.....	29
4.2.1. A minta-előkészítés optimalálása.....	29
4.2.2. Az optimált módszer tesztelése a GC-IRMS méréshez	36
4.2.3. Gázolajok eredetének vizsgálata $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány alapján főkomponens-analízissel	40
5. Összefoglalás	42
Köszönetnyilvánítás	43
Irodalomjegyzék.....	44

Rövidítések jegyzéke

<i>Rövidítés</i>	<i>Kifejtés</i>	<i>Magyar fordítás</i>
ASTM	A merican S ociety for T esting and M aterials	Amerikai Anyagvizsgálati Társaság
BTEX	B enzene, T oluene, E thylbenzene and X ylenes	Benzol, toluol, etilbenzol és xilolok
CEN	C omité E uropéen de N ormalisation	Európai Szabványügyi Bizottság
CSIA	C ompound-Specific S table I sotope A nalysis	Komponens-specifikus stabil izotóp-analízis
EPA	E nvironmental P rotection A gency	Környezetvédelmi Ügynökség
EPH	E xtractable P etroleum H ydrocarbons	Extrahálható ásványolaj eredetű szénhidrogének
FAMEs	F atty A cid M ethyl E sters	Zsírsav-metilészterek
FID	F lame I onization D etector	Lángionizációs detektor
GC	G as C hromatography	Gázkromatográfia
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography	Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia
IRMS	I sotope R atio M ass S pectrometry	Izotóparány-mérő tömegspektrometria
MS	M ass S pectrometry	Tömegspektrometria
PAH	P olycyclic A romatic H ydrocarbon	Policiklusos aromás szénhidrogén
PCA	P rincipal C omponent A nalysis	Főkomponens-analízis
SFC	S upercritical F luid C hromatography	Szuperkritikus fluid kromatográfia
SPE	S olid P hase E xtraction	Szilárd fázisú extrakció
SSUC	S olid-State U rea C lathrate	Karbamidos klatrát
TPH	T otal P etroleum H ydrocarbons	Összes ásványolaj eredetű szénhidrogének
VPH	V olatile P etroleum H ydrocarbons	Illékony ásványolaj eredetű szénhidrogének

1. Bevezetés

Az elmúlt néhány évszázadban az iparosodási folyamatok nagymértékben felgyorsultak, a világ energiaigénye pedig nagy ütemben növekszik. Ez az utóbbi két évszázadban a fosszilis energiahordozók fokozott felhasználását eredményezte, s ez együtt járt és jár a környezetünkben egyre nagyobb mennyiségben megjelenő szénhidrogén-szennyezésekkel.

Napjainkban így egyre nagyobb az igény a környezetbe kerülő szennyezésekkel kapcsolatos felelősség megállapítására, a környezeti hatások becslésére, a megfelelő helyreállítási intézkedések kidolgozására. Az analitikusok feladata, hogy a szénhidrogén-szennyezések vizsgálatához alkalmas minta-előkészítési és mérési módszereket dolgozzanak ki. A károsítóssal kapcsolatos felelősség megállapításához kiemelten fontos olyan összetett analitikai módszerek kidolgozása, amelyek segítségével következtethetünk a szennyező anyag származási helyére és a kibocsátás idejére.

Tudományos diákköri munkám során kidolgoztam egy minta-előkészítési módszert, amely lehetővé teszi *n*-alkánok elválasztását gázolajokból. Majd e módszert alkalmazva az *n*-alkánok $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányát vizsgáltam gázolajokban gázkromatográfiával kapcsolt izotóparány-mérő tömegpektrométerrel. Az *n*-alkánok stabil szénizotóp-aránya, mint kémiai ujjlenyomat, a gázolajok, illetve a gázolajokból származó környezeti szennyezések egyedi jellemzője. Ez a módszer segíthet abban, hogy egy gázolajszennyezés esetén azonosítani tudjuk a szennyezés kibocsátóját, amennyiben előtte felmérjük, hogy az adott szennyezés honnan származhatott és a lehetséges felelősöktől gázolajmintákat gyűjtünk.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. A szénhidrogén-szennyezések analitikája

2.1.1. Kőolaj és származékainak összetétele

A kőolaj olyan összetett keverék, ami akár több tízezer vegyületet is tartalmazhat. Ezek a vegyületek három fő csoportba sorolhatóak: alifás szénhidrogének, aromás szénhidrogének és nem-szénhidrogén típusú vegyületek. Az alifás szénhidrogének teszik ki a nyersolaj legnagyobb részét, ezek közé tartoznak a normál szénláncú alkánok, az elágazó szénláncú alkánok, a cikloalkánok. Az aromás vegyületek közé tartoznak a BTEX-ek (Benzene, Toluene, Ethylbenzene and Xylenes, BTEX) és a policiklusos aromás szénhidrogének (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH). A kőolaj ezen kívül még oxigén- (furánok, fenolok, karbonsavak), nitrogén- (kinolinok, benzokarbazolok) és kéntartalmú (tiofének) szerves vegyületeket tartalmaz [1].

A kőolaj rektifikációja során nyert frakciók növekvő forráspont szerint a nyers benzin, kerozin, gázolaj, kenőolaj, illetve a desztillációs maradék, a pakura. Az egyik legnagyobb mennyiségben előállított és felhasznált – és így a környezetben gyakori szennyező – kőolajszármazék a gázolaj. Ez túlnyomórészt C₉–C₂₇ szénatomszámú szénhidrogéneket tartalmaz, melyek nagy része *n*-alkán, illetve cikloalkán (kb. 65 % (V/V)), ezenkívül tartalmaz még kb. 35 % (V/V)-ban aromás szénhidrogéneket és kb. 2 % (V/V)-ban olefineket. A gázolajokat az utóbbi évtizedben 4-5 % (V/V)-ban zsírsav-metilészterekkel (Fatty Acid Methyl Esters, FAMES) is adalékolják [2].

A szénhidrogén-szennyezések vizsgálatának szempontjából fontos összetevői a kőolajnak és finomított származékainak a biomarker vegyületek és a PAH-ok. A biomarker vegyületek ún. „molekula fosszíliák”, egykor élő szervezetekből keletkeztek, és szerkezetük csak kismértékben vagy egyáltalán nem változott az évmilliók során [3]. A kőolajban ilyen vegyületek a terpán- illetve szteránvázas vegyületek és az alkil-PAH-ok.

2.1.2. A kémiai ujjenyomat

A kőolajban, illetve származékaiban az egyes alkotók eltérő arányban fordulnak elő, ezt az összetételbeli különbséget és egyediséget a szakirodalom kémiai ujjenyomatként nevezi, ami felhasználható a szénhidrogén-szennyezés forrásának azonosításához [4,5].

A szénhidrogén-szennyezések kémiai ujjenyomatát alapvetően négy fő faktor befolyásolja, melyeket a szennyezés forrásának megállapításakor figyelembe kell venni. Két faktor még a szennyezés megtörténte előtt hatással van az alkotók arányára. Meghatározó a kémiai ujjenyomat szempontjából a nyersolaj eredete, tehát az, hogy mikor és hogyan keletkezett, illetve hogy a keletkezése után változott-e a lelőhelye. Fontos faktor még a kőolaj-finomítás során alkalmazott technológia. A szennyezés után meghatározóak a környezeti hatások, mint például a párolgás, oldódás, aggregáció, emulzióképzés, fotokémiai oxidáció, biodegradáció. Továbbá a szénhidrogén-szennyezések komponensei a természetben más vegyületekkel keveredhetnek, illetve reagálhatnak, ami szintén befolyásolhatja az összetételt. Ezek a vegyületek származhatnak természetes és emberi forrásból is [1].

A kémiai ujjenyomat-vizsgálatok során gyakran a kőolaj- illetve kőolajszármazék alkil-PAH és biomarker összetételét tanulmányozzák, melynek oka, hogy ezek a vegyületek nagy rezisztenciát mutatnak a környezeti hatásokra. Probléma azonban, hogy ezek az anyagok a kőolajban is csak $\mu\text{g/ml}$ nagyságrendű koncentrációban vannak jelen, a finomított származékokban pedig még kisebb koncentrációban.

A kőolajban, illetve finomított származékaiban jelenlévő komponensek stabil izotóparánya (elsősorban stabil szén-, vagy hidrogénizotópok aránya) is felfogható kémiai ujjenyomatként. A stabil izotóparányra hatással lehet a földrajzi eredet, a feldolgozási technológiák, továbbá a környezeti hatások. Így a kőolajszármazékok főkomponenseinek izotóparánya is egyedi, az adott mintára jellemző.

2.1.3. A szénhidrogén-szennyezések vizsgálatára alkalmas mérési módszerek

A szénhidrogén-szennyezések vizsgálatára alkalmas módszereket a környezetanalitikában két csoportra oszthatjuk attól függően, hogy a szennyezés egészét akarjuk karakterizálni vagy specifikusan egy vegyületet, illetve vegyületcsoportot vizsgálunk. A szénhidrogén-szennyezések vizsgálatára alkalmas minta-előkészítési és mérési módszereket elsősorban az US EPA (Environmental Protection Agency, EPA) illetve ASTM (American Society for Testing and Materials, ASTM) szabványaiban, valamint a Nordtest CEN (Comité Européen de Normalisation, CEN) protokolljaiban írják elő.

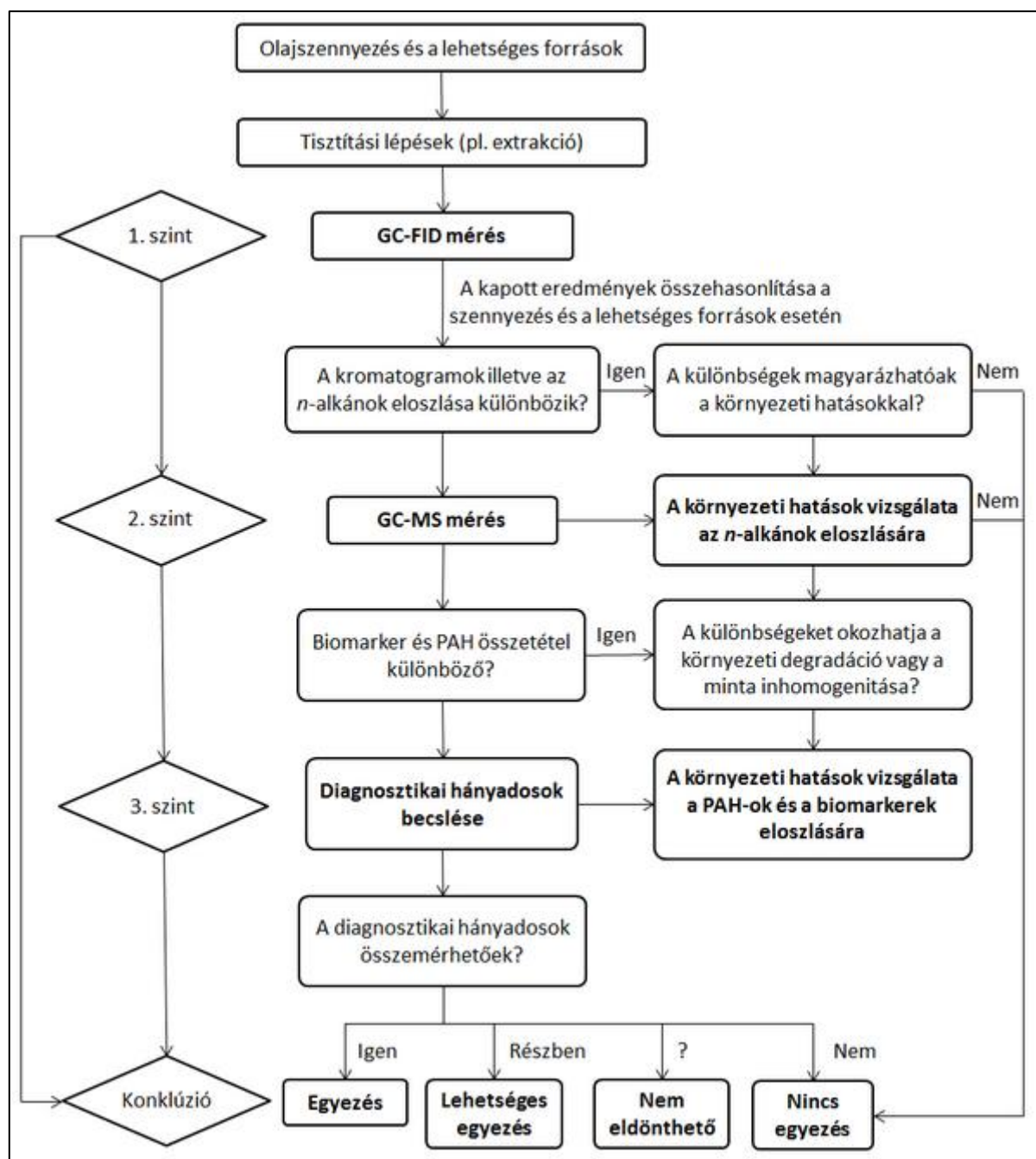
A szennyezés egészének vizsgálatakor általában az összes ásványolaj eredetű szénhidrogén (Total Petroleum Hydrocarbons, TPH) tartalmat vizsgálják. A TPH két csoportra osztható: extrahálható ásványolaj eredetű szénhidrogénekre (Extractable Petroleum Hydrocarbons, EPH) és illékony ásványolaj eredetű szénhidrogénekre (Volatile Petroleum Hydrocarbons, VPH). Leggyakrabban lángionizációs detektorral kapcsolt gázkromatográfiát (Gas Chromatography – Flame Ionization Detector, GC-FID) és gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometriát (Gas Chromatography – Mass Spectrometry, GC-MS) használnak a TPH, EPH és VPH tartalom meghatározására. A VPH tartalom vizsgálatánál gyakran alkalmazott módszer a statikus, illetve a dinamikus gőztéranalízis, melyek előnye az automatizálhatóság és a kis oldószerigény. EPH tartalom vizsgálatához használt módszer a gravimetria, melynek lényege, hogy a szénhidrogén szennyezést apoláris, illékony szerves oldószerrel (például *n*-hexán, ciklohexán, *n*-pentán) extrahálják, melynek elpárologtatása után a visszamaradt olaj tömegét mérik le. További, a TPH tartalom meghatározására alkalmas technikák az infravörös spektroszkópia, illetve a szénhidrogén-szelektív oxidimetriás módszer is, amely a nemvizes közegben végzett oxidimetriás titráláson alapul [4,6].

A specifikus módszerek során a kőolajban vagy kőolajszármazékban jelenlévő egy-egy vegyületet vagy vegyületcsoportot vizsgálnak, illetve ezeknek a vegyületeknek az arányát – ezek az ún. diagnosztikai hányadosok –, melyek fontos szerepet játszanak a kémiai ujjlenyomat vizsgálatokban. Erre leginkább GC-FID-et és GC-MS-t használnak. Ezekkel a módszerekkel a leggyakrabban vizsgált vegyületek, illetve vegyületcsoportok:

- (1) *n*-alkánok
- (2) fitán, prisztán (a fitán/prisztán arány a környezeti degradáltság mértékéről ad információt)
- (3) BTEX, illetve a benzol további alkilezett származékai
- (4) PAH-ok, alkil-PAH-ok

(5) biomarker szeszkviterpánok, terpánok és szteránvázas vegyületek [7]

Elsősorban GC-FID és GC-MS mérésen alapul a Nordest 2002-ben kidolgozott módszere a kőolajszennyezések forrásának azonosítására, amely főként a petróleum biomarkerek, a PAH-ok illetve az alkil-PAH-ok félkvantitatív analízisén és a diagnosztikai hányadosok vizsgálatán alapul. Ennek az eljárásnak a folyamatábrája látható a 1. ábrán [8].



1. ábra – A Nordest protokoll folyamatábrája [8].

A szénhidrogén-szennyezések vizsgálata során alkalmazott módszer még az UV-spektroszkópia, mellyel a mintában lévő aromás szénhidrogéneket lehet mérni, mivel ezeknek a vegyületeknek az UV tartományon belül jelentős a fényelnyelésük. A PAH-ok

meghatározására alkalmas technika a fluoreszcens spektrofotometria, ugyanis ezek a vegyületek az UV tartományban gerjeszthetők és magasabb, rájuk jellemző hullámhosszon emittálnak fényt. Elsősorban a kőolajban előforduló különböző vegyületcsoportok elválasztására használható eljárás a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) és a szuperkritikus fluid kromatográfia (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) is. Ezeket leginkább aromás vegyületek gyűrűszám szerinti elválasztására, illetve a különböző vegyületek arányának meghatározására alkalmazzák [4].

Az elmúlt évtizedekben két további technika is elterjedt a szénhidrogén-szennyezések vizsgálatában. Az egyik a komponens-specifikus stabil izotóp-analízis (Compound-Specific Stable Isotope Analysis, CSIA), hiszen a kőolajban és finomított származékaiban a stabil szén-, illetve hidrogénizotópok aránya is felfogható a szennyezés ujjlenyomataként [9]. A másik ilyen módszer a kétdimenziós gázkromatográfia ($GC \times GC$), melynek lényege, hogy két különböző szelektivitású oszlopot csatlakoztatnak egymáshoz egy modulátor segítségével, így a mérés felbontása, a szeparálható csúcsok mennyisége a két eltérő fázisú kolonna egyedi csúcskapacitásának szorzata lesz [10].

2.1.4. A komponens-specifikus stabil izotóp-analízis

A komponens-specifikus stabil izotóp-analízis lényege, hogy azokat a komponenseket, amelyekben valamely elem stabil izotópjainak az arányát mérjük, előzetesen elválasztjuk és az egyes komponensekre külön-külön adjuk meg a vizsgált izotópok arányát. A CSIA izotóparány-mérő tömegspektrometriával kapcsolt gázkromatográfiával (Gas Chromatography – Isotope Ratio Mass Spectrometry, GC-IRMS) történik. A CSIA során vizsgálható többek között a $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, illetve a $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ arány. Ezek az értékek függnak a minta származási helyétől. Ezt a módszert kőolaj és származékainak földrajzi eredetének vizsgálatában már eddig is sikerrel alkalmazták [11–18]. Azonban a CSIA alkalmazása igen szerteágazó, használják például régészeti leletek eredetének vizsgálatára, földönkívüli minták (például meteoritok) elemzésére, kriminalisztikában drogok származásának vizsgálatára, élelmiszeriparban az élelmiszerek összetevőinek eredetvizsgálatára, valamint a doppinganalitikában [19].

A CSIA során nem abszolút izotóparányt adnak meg, hanem egy általánosan elfogadott nemzetközi standard minta izotóparányához viszonyítanak, így kapják meg az ún. dúsulási faktort, amit δ -val jelölnek. A dúsulási faktor kiszámítása:

$$\delta(^nE) = \frac{R_{\text{minta}} - R_{\text{std}}}{R_{\text{std}}} \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (1)$$

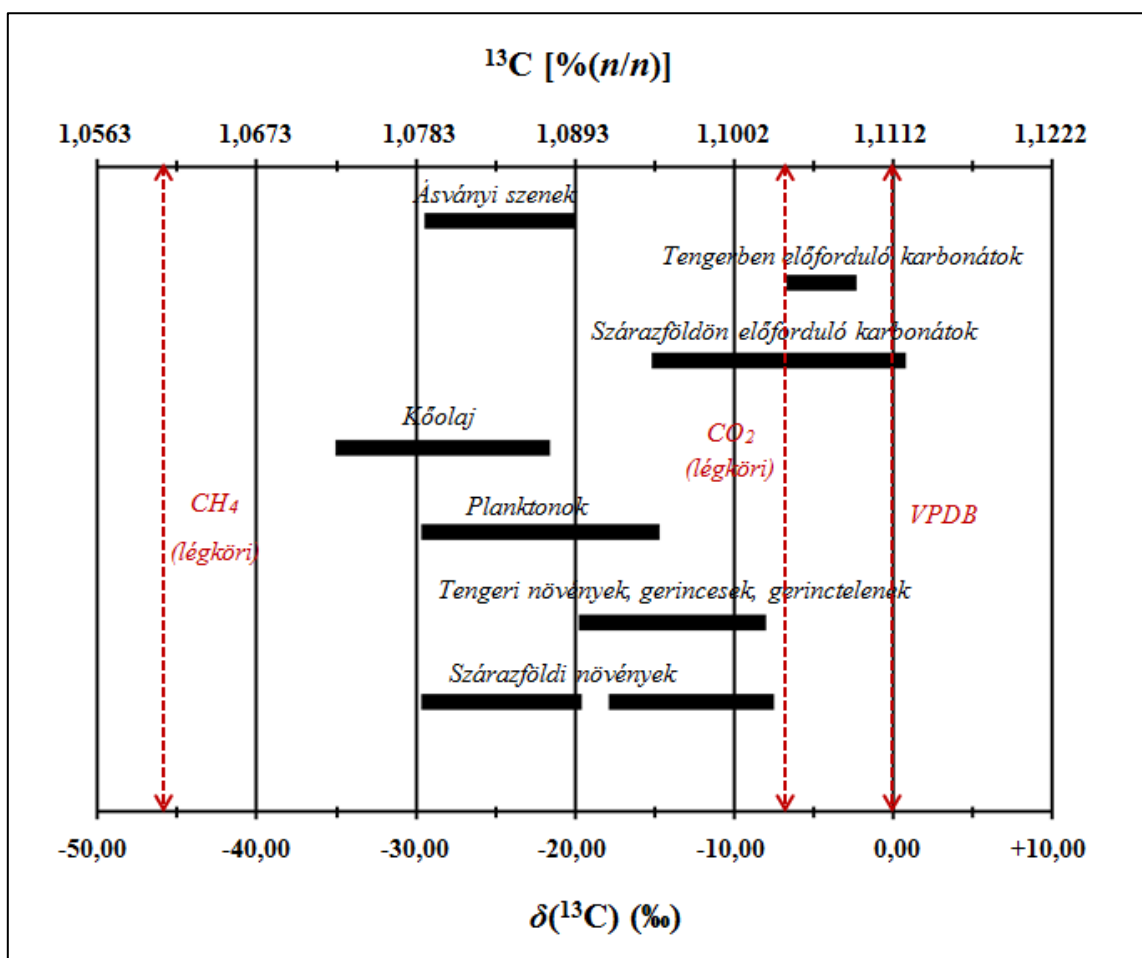
ahol E , azaz atom, melynek stabil izotópjainak az arányát vizsgáljuk (például H, N, C, O, Cl vagy S), nE a nagyobb tömegszámú E izotóp, kE a kisebb tömegszámú E izotóp; $R_{\text{minta}} = ^nE/^kE$ a vizsgált mintában, $R_{\text{std}} = ^nE/^kE$ a nemzetközi standardban. A pozitív δ értékek a nagyobb tömegszámú izotóp dúsulását, míg a negatív δ értékek a kisebb tömegszámú izotóp dúsulását jelzik a standardhez képest. Annak, hogy nem abszolút, hanem relatív izotóparányt használunk, több előnye is van. A stabil izotópok relatív izotóparányának mérése miatt kisebb a bizonytalanság az eredményben, mint abszolút izotóparány esetén. Továbbá a relatív arány mérése miatt az izotóparány kis változása is könnyebben észlelhető. Például egy vízmintában, amelyben a $^2\text{H}/^1\text{H}$ arány $0,0001568 \pm 0,0000008$, a dúsulási faktor $\delta(^2\text{H}) = (6,4 \pm 1,3) \text{ ‰}$. További előnye a δ használatának, hogy lineáris az összeadásra nézve; például ha két vízmintát ekvimoláris mennyiségben összekeverünk, amelyekben a $\delta(^2\text{H})$ értéke $0,0 \text{ ‰}$ és $-24,0 \text{ ‰}$ akkor a kapott vízmintában $\delta(^2\text{H}) = -12,0 \text{ ‰}$ [20].

Kőolaj, illetve származékainak vizsgálatakor leggyakrabban $^2\text{H}/^1\text{H}$ illetve $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányt mérnek. Emellett fontos lehet még a $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ arány vizsgálata is, ugyanis a kéntartalmú vegyületek feldúsulhatnak a környezetbe kikerült mintákban [1]. Ezen izotópok esetén a

nemzetközi standardeket – melyekre $\delta(^{13}\text{C}) = 0,00 \text{ ‰}$, $\delta(^2\text{H}) = 0,00 \text{ ‰}$, illetve $\delta(^{34}\text{S}) = 0,00 \text{ ‰}$ – az 1. táblázat tartalmazza [20]. A természetben előforduló széntartalmú vegyületek $\delta(^{13}\text{C})$ értékeit mutatja be a 2. ábra.

1. táblázat – A kőolajszármazékokban leggyakrabban mért stabil izotóparányok esetén alkalmazott nemzetközi standardek [20].

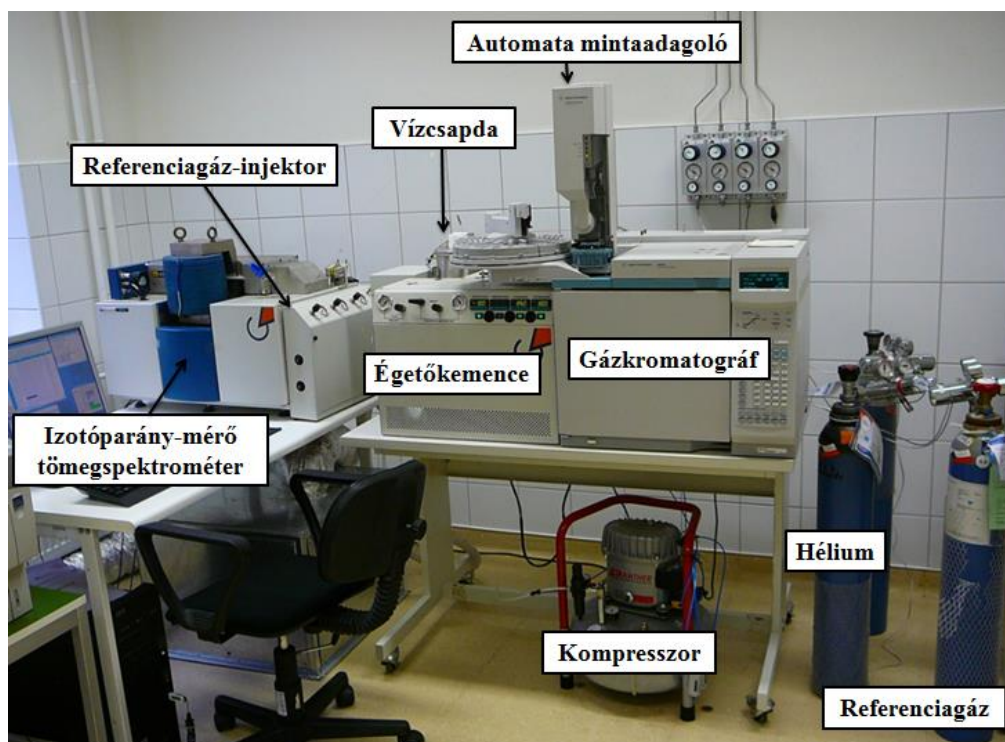
<i>Stabil izotópok</i>	<i>Nemzetközi standard</i>	<i>Stabil izotópok anyagmennyiség-aránya a nemzetközi standardben</i>
$^2\text{H}/^1\text{H}$	Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	$\frac{n(^2\text{H})}{n(^1\text{H})} = 1,5576 \cdot 10^{-4}$
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB), karbonátos kőzet	$\frac{n(^{13}\text{C})}{n(^{12}\text{C})} = 1,1224 \cdot 10^{-2}$
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Vienna-Canyon Diablo Troilite (VCDT), troilit	$\frac{n(^{34}\text{S})}{n(^{32}\text{S})} = 4,416 \cdot 10^{-2}$



2. ábra – A természetben előforduló széntartalmú vegyületek, kőzetek, élő szervezetek $\delta(^{13}\text{C})$ értékei [1,21].

2.1.5. Stabil szénizotóparány mérése gázkromatográfiával kapcsolt izotóparány-mérő tömegspektrométerrel

A $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány mérése GC-IRMS-sel (3. ábra) történik. A mérés első lépése a széntartalmú komponensek kromatográfiás elválasztása, ezután következik a komponensek tökéletes égése szén-dioxiddá és vízzé, majd az izotóparány mérése az IRMS-sel. Az izotóparány pontos meghatározásához fontos, hogy a GC-vel történő elválasztás során alapvonalon elváló csúcsokat kapjunk, ezért a GC-IRMS mérés előtt a minta-előkészítésnek is fontos szerepe van.

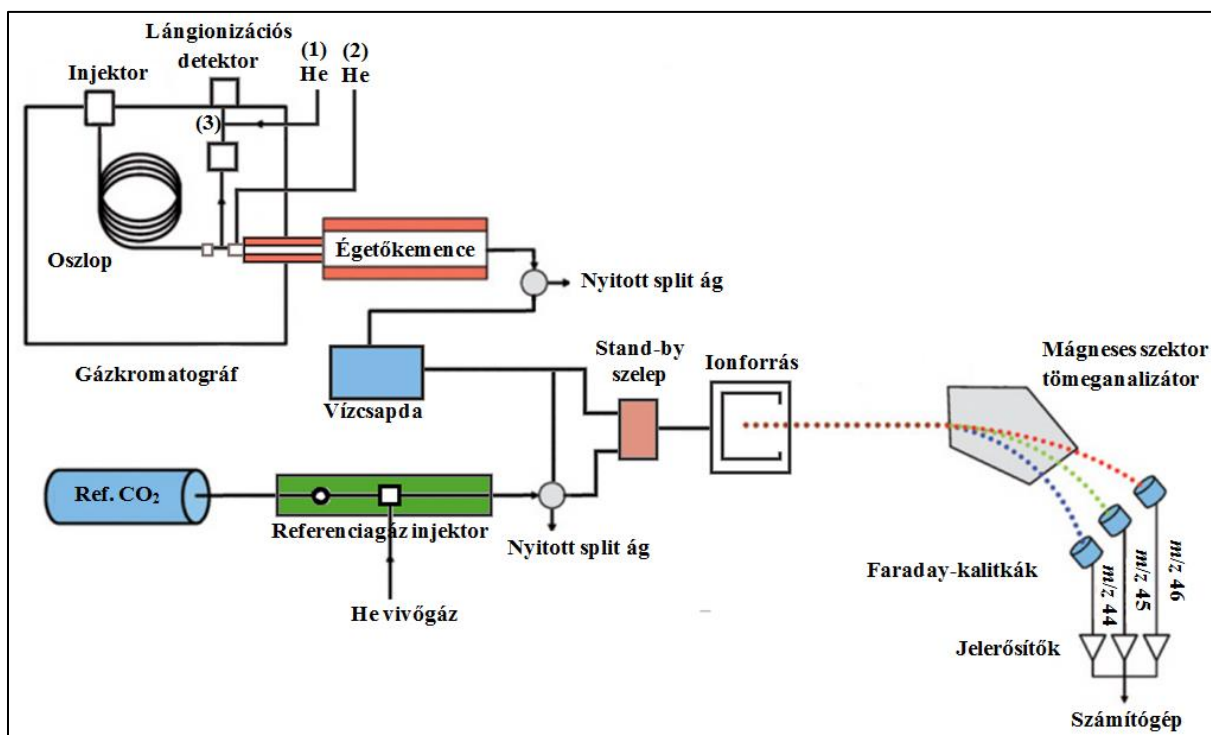


3. ábra – Gázkromatográfiával kapcsolt izotóparány-mérő tömegspektrométer.

GC-IRMS készülékekben vivőgázként nagy tisztaságú héliumot alkalmaznak, ez nem alakul át az égetőkemencében az alkalmazott hőmérsékleten, míg hidrogén illetve nitrogén átalakulna.

Az oszlopról eluálódó komponensek az égetőkemencébe (820-940°C) kerülnek, aminek az égetőtere egy réz(II)-oxiddal töltött kvarccső. 900-950°C-on réz(II)-oxid, nikkel(II)-oxid és platina keverékét alkalmazzák. Még magasabb hőmérsékleten (~1150°C) nikkel(II)-oxidot alkalmaznak [20]. Ezeket az égetőkemencéket nanogrammmnyi mennyiségek elégetésére tervezték, így a GC-IRMS készülékekben a gázkromatográfban egy váltószelep található (4. ábrán (3)-mal jelölt), melynek segítségével az oszlopról eluálódó effluens a

szelep nyitott állásában a GC lángionizációs detektorába, míg a szelep zárt állásában az égetőkemencébe jut. A szelep megfelelő időzítésével csak a célkomponensek jutnak az égetőcsőbe és így az IRMS-be, az oldószer, illetve az egyéb zavaró vegyületek ezáltal nem csökkentik az égetőcső élettartamát, és nem szennyezik el az IRMS ionforrását [22].



4. ábra – GC-IRMS felépítésének vázlatos rajza.

Az égetőkemencében a szerves komponensek vízzé és szén-dioxiddá égnek el. Az égetés során kapott gázkeverékből el kell távolítani a vizet, mert problémákat okozna az eredmények értékelésében, ugyanis a víz az ionforrásban protonálná a CO_2 -t és HCO_2^+ keletkezne, ami a 45-ös m/z arányú részecskék meghatározásánál zavarna. Kriogenikus vízcsapda alkalmazása esetén a gázkeveréket egy inert acélkapillárison vezetik át, amely egy folyékony nitrogénnel töltött Dewar-edénybe merül. Az acélkapilláris hőmérséklete egy termoelemmel és egy fűtőszál segítségével pontosan szabályozható, így a víz kifagyasztáshoz szükséges -100°C beállítható. Vízcsapdaként alkalmazhatnak még egy szulfonált tetrafluoretilén alapú fluoropolimer-kopolimert, a Nafion membránt, amely féligáteresztő hártyaként viselkedik, csak a vizet engedi át. A kriogenikus vízcsapdának a Nafion membránhoz képest annyi előnye van, hogy nem csak a vizet távolítja el a gázkeverékből, hanem más szennyeződések is [21].

A szén-dioxid molekulák ionizálása az IRMS ionforrásában történik. Az IRMS-ben az ionizálás elektronütközéses ionizációval történik. Az elektronok energiája körülbelül

50-150 eV között változtatható, ez biztosítja hogy a lehető legtöbb molekulaion képződjön, továbbá minimalizálja különböző ionsugarak esetén az izotóparánybeli változásokat. Az ionforrásban képződött molekulaionok az ionoptikai rendszeren – melyben az ionok gyorsítása, fókuszálása történik ionoptikai lencsék segítségével – való áthaladás után az analizátorba jutnak. A GC-IRMS készülékekben általában mágneses eltérítésű tömeganalizátort alkalmaznak. Itt az ionforrásban képződött molekulaionok homogén mágneses térbe kerülnek és tömeg/töltés arány alapján elkülönülnek, ugyanis az ionok pályájának a sugara arányos az ion tömegének négyzetgyökével. A mágneses térerősség változtatásával biztosítható, hogy a különböző m/z értékű ionok a mágneses analizátor végén egy pontba legyenek leképezve, itt történik az ionok detektálása. Az ionnyalábok intenzitását a Faraday-kalitkák és a hozzájuk csatlakoztatott elektrométerek mérik, minden izotopológ CO_2 molekulából származó molekulaionhoz egy Faraday-kalitka tartozik [6,20]. A stabil szén- és oxigénizotópok relatív előfordulási gyakorisága alapján csak háromféle molekulatömegű izotopológ molekulaion intenzitásának mérése szükséges, amelyeknél az m/z arány 44, 45 és 46 (2. táblázat). A $\delta(^{13}\text{C})$ értékek kiszámításához szükséges $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ és a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ valamint a $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ mennyiségéből történik. A 45-ös relatív molekulatömegű CO_2 molekulák 7,2 %-a $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, a 46-os relatív molekulatömegű CO_2 molekulák 0,2%-a pedig $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, így ezeknek a részecskéknek a mennyiségével korrigálni kell, ez a Craig-korrekción. A korrekciós képletek:

$$\delta(^{13}\text{C})_{\text{kor}} = 1,0676 \cdot ^{45}\delta(^{13}\text{C}) - 0,0338 \cdot \delta(^{18}\text{O})_{\text{kor}} \quad (2)$$

$$\delta(^{18}\text{O})_{\text{kor}} = 1,0010 \cdot ^{46}\delta(^{13}\text{C}) - 0,0021 \cdot \delta(^{13}\text{C})_{\text{kor}} \quad (3)$$

ahol $^{45}\delta(^{13}\text{C})$ R_{45} -ből, $^{46}\delta(^{13}\text{C})$ pedig R_{46} -ból az (1) egyenlet alapján számított dúsulási faktor [23].

$$R_{45} = \frac{N(\text{45-ös relatív molekulatömegű } \text{CO}_2 \text{ molekulák})}{N(\text{44-es relatív molekulatömegű } \text{CO}_2 \text{ molekulák})} \quad (4)$$

$$R_{46} = \frac{N(\text{46-os relatív molekulatömegű } \text{CO}_2 \text{ molekulák})}{N(\text{44-es relatív molekulatömegű } \text{CO}_2 \text{ molekulák})} \quad (5)$$

A minta mért $\delta(^{13}\text{C})$ értékét összehasonlítják egy pontosan ismert, a nemzetközi standardhez kalibrált $\delta(^{13}\text{C})$ értékű referencia CO_2 -dal, így a minta ^{13}C dúsulási faktorára is pontos, a nemzetközi standardhez viszonyított értéket kapunk. Az IRMS kalibrációjára minden mérés során szükség van, ezért egy külön referenciagáz-injektor is található a GC-IRMS

rendszerekben, amely mérés közben referenciagázt injektál az IRMS-be. Ennek a referenciagáznak az ismert és mért $\delta(^{13}\text{C})$ értékeinek az összehasonlításával történik meg az IRMS kalibrációja [22].

2. táblázat – Izotopológ CO_2 molekulák relatív gyakorisága. A relatív gyakoriságok kiszámításánál a következő relatív gyakorisági adatokat használtam: ^{12}C 98,9 %, ^{13}C 1,1 %; ^{16}O 99,76 %, ^{17}O 0,04 %, ^{18}O 0,20 % [24].

<i>Izotopológ CO_2 molekulák</i>	<i>Relatív molekulatömeg</i>	<i>Relatív gyakoriság az összes CO_2 molekulához képest (%)</i>
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$	44	98,4
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$	45	1,09
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	45	$7,89 \cdot 10^{-2}$
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	46	$3,95 \cdot 10^{-1}$
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	46	$8,78 \cdot 10^{-4}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}_2$	46	$1,58 \cdot 10^{-5}$
$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	47	$4,39 \cdot 10^{-3}$
$^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	47	$1,58 \cdot 10^{-4}$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}_2$	47	$1,76 \cdot 10^{-7}$
$^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$	48	$3,96 \cdot 10^{-4}$
$^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	48	$1,76 \cdot 10^{-6}$
$^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$	49	$4,40 \cdot 10^{-6}$

2.1.6. Főkomponens-analízis

A szénhidrogén-szennyezésre, illetve a lehetséges forrásokra kapott $\delta(^{13}\text{C})$ értékeket különböző statisztikai módszerekkel hasonlítják össze, és ez alapján döntenek el, hogy a szennyezés honnan származhatott. Erre leggyakrabban főkomponens-analízist (Principal Component Analysis, PCA) használnak [18,25,26]. A PCA során a változók számát csökkentik. Az eredetileg p változóval jellemzett statisztikai sokaság $k < p$ változóval jellemezhető, ezek a főkomponensek. A k -dimenziós statisztikai elemzések következtetései a p -dimenziós sokaságra is érvényesek lesznek. A főkomponensek az eredeti változók lineáris transzformációjával jönnek létre. A lineáris transzformációban az eredeti változók együtthatói a főkomponens súlyok [27].

2.2. Minta-előkészítési módszerek

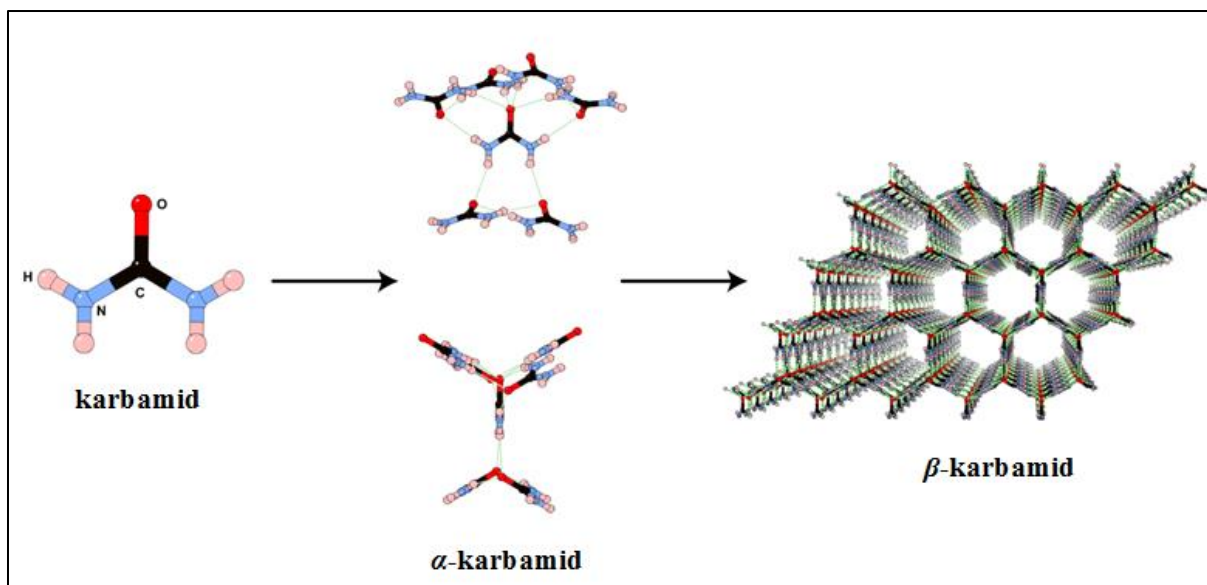
2.2.1. Karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés

A gázolajok igen összetett rendszerek, hiszen akár 300-500 komponenst is tartalmazhatnak, így a komponens-specifikus stabil szénizotóp mérések egyik fontos lépése az *n*-alkánok elkülönítése a gázolajból, hogy a kromatográfiás elválasztás során alapvonalon elváló csúcsokat kapjunk. Erre egy elterjedt módszer a karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés, ugyanis a karbamid az *n*-alkánokkal ún. klatrátot vagy zárványvegyületet képez.

A szupramolekuláris kémia a molekuláris összerendeződések és az intermolekuláris kölcsönhatások kémiája. A szupramolekuláris kémiát gyakran emlegetik a nemkovalens kötések kémiájaként is. Nemkovalens kölcsönhatás alakul ki egy ún. 'gazda' és egy ún. 'vendég' molekula között. A 'gazda'-'vendég' kapcsolat kialakulásakor a gazdamolekula, amely általában egy üreggel rendelkező nagyobb molekula, kölcsönhatást hoz létre egy kisebb részecskével, a vendégmolekulával vagy -ionnal [28].

A karbamidos klatrátokat (Solid-State Urea Clathrate, SSUC) 1940-ben egy véletlen folytán M. Friedrich Bengen fedezte fel, amikor a karbamid hatását vizsgálta pasztörizált tejen [29]. Ezután további kísérleteket folytatott és megállapította, hogy a karbamid a hosszú szénláncú szerves molekulákkal, például *n*-oktil-alkohollal, cetil-alkohollal, kapronsavval, olajsavval, palmitinsavval, heptaldehiddel, nonaldehiddel képez klatrátot [30]. Később Angla felfedezte, hogy a tiokarbamid elágazó láncú és gyűrűs szénhidrogénnel képez zárványvegyületet [2,29].

A karbamid légköri nyomáson és szobahőmérsékleten tetragonális kristályrácsban kristályosodik, ezt a módosulatot α -karbamidnak nevezzük. Azonban a megfelelő poláris oldószer (ún. aktivátor) jelenlétében a karbamidban az aminocsoport savas hidrogénjei és az oxigén között hidrogénkötés jön létre, ez pedig egy helikális, üreges csövet eredményez. Ez a hexagonális kristályrácsú β -karbamid (5. ábra), amely képes gazdamolekulaként viselkedni. Ennek az üregnek a van der Waals átmérője körülbelül 5,5–5,8 Å, ez éppen akkora, hogy a normál láncú szénhidrogének beleférnek (6. ábra), de az elágazó láncúak már nem. Mivel a karbamidmolekulák minden hidrogénje és oxigénje részt vesz a hidrogénkötésben, ezért a β -karbamid az *n*-alkánokkal csak gyenge van der Waals kölcsönhatás kialakítására képes [28].



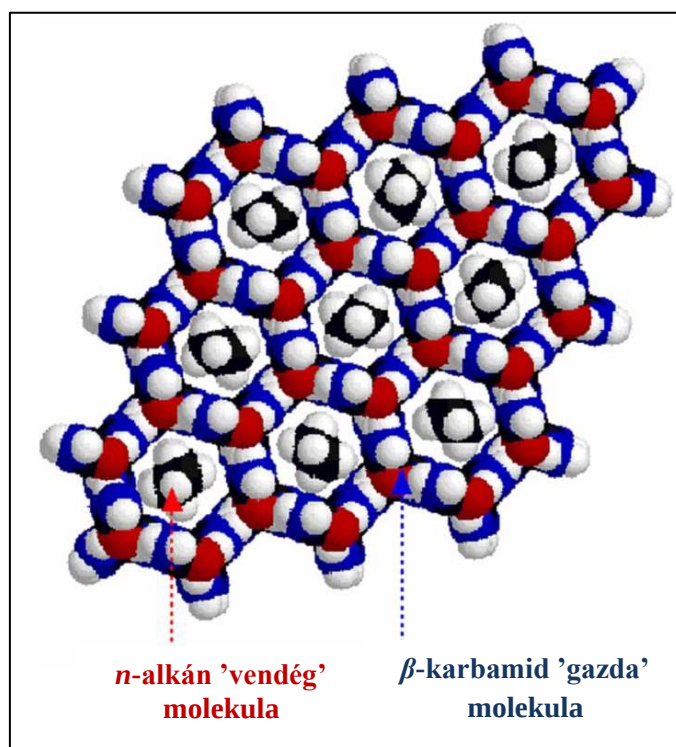
5. ábra – Az α -karbamid és β -karbamid szerkezete.

A legkisebb szénatomszámú *n*-alkán, amely már klatrátot képez a karbamiddal, egyes publikációk szerint az *n*-heptán [31], más források szerint az *n*-hexán [2]. A szénatomszám növekedésével nő a zárványvegyület stabilitása, mert erősebb van der Waals kölcsönhatás tud kialakulni a karbamid és az *n*-alkán között. A klatrátképzést már egy-egy elágazó metilcsoport is zavarhatja, azonban ha még így is hosszú a nem elágazó szénlánc (például 3-metileikozán), akkor a zárványvegyület még stabil. Ez akkor is igaz, ha más funkciós csoport található a szénláncon, de a nem elágazó rész elég hosszú. Továbbá az is ismert tény, hogy az *n*-alkén–karbamid klatrát stabilitása kisebb, mint az *n*-alkán–karbamid klatráté [2].

A zárványvegyület kialakulásához nem elég elegyíteni az *n*-alkánokat a karbamiddal, szükség van egy ún. aktivátorra, amelyben kialakul a β -karbamid. Aktivátorként általában alkoholokat használnak, leggyakrabban metanolt. A β -karbamid és az *n*-alkán elegyítésekor szupramolekuláris kémiai egyensúlyi folyamatban kialakul az *n*-alkán–karbamid klatrát. Miután kialakult a zárványvegyület, az elágazó láncú alkánok és más zavaró mátrixkomponensek apoláris oldószerrel eltávolíthatók, a mosófolyadék és a klatrát szűrővel elkülöníthető. Ezután a klatrát forró vízzel elbontható és apoláris oldószerrel (például *n*-pentán, *n*-hexán) végzett folyadék–folyadék extrakció során az *n*-alkánok kinyerhetőek a vizes oldatból.

A karbamidot azon tulajdonsága alapján, hogy a normál szénláncú szerves vegyületekkel klatrátot képez, de az elágazó szénláncú szerves vegyületekkel nem, használják cisz-transz izomerek elválasztására, szabad zsírsavak eltávolítására olajokból, zsírokból. Mivel a karbamidos klatrátok nagyobb hatékonysággal képződnek, ha a vendégmolekula

telített, mintha telítetlen lenne, ezért telített és telítetlen zsírsavak elkülönítésére is alkalmazzák ezt a módszert [29]. A petrolkémia már régóta használja a karbamidos klatrátképzést *n*-alkánok elkülönítésére kőolajszármazékokból [2,32]. Továbbá sok olyan cikket publikáltak [18,33,34,35], melyben a kőolajszármazékok *n*-alkán-tartalmát karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítéssel választották el a többi zavaró mátrixkomponenstől. Azonban ezek a módszerek idő- és oldószerigényesek. Az is probléma, hogy a minta-előkészítés paramétereinek optimalizását eddig még nem írta le a szakirodalom.



6. ábra – 'Gazda'–'vendég' kapcsolat az *n*-alkánok és β -karbamid között.

2.2.2. Szilárd fázison végzett frakcionálás

A szénhidrogén-analitikában széleskörűen elterjedt elválasztási módszer a szilárd fázison végzett frakcionálás. A mintatisztítás ezzel a módszerrel tulajdonképpen egy kis hatékonyságú folyadékkromatográfiának tekinthető, és felhasználható kőolajszármazékokban jelenlévő vegyületcsoportok elválasztására. Ehhez saját töltésű oszlop vagy a kereskedelmi forgalomban kapható szilárd fázisú extrakciós (Solid Phase Extraction, SPE) patron is használható [36].

A kőolajszármazékok szilárd fázison végzett frakcionálásához többféle állófázist is alkalmaznak: normál fázisú állófázisként például a szilikagél [37,38,39], az alumínium-oxidot [39,40], a Florisil®-t (szilikagél és magnézium-oxid keveréke) [41], illetve fordított fázisú állófázisként az oktil- vagy oktadecil-csoportokkal módosított szilikagélt [42]. Az alkalmazott tipikus szemcseméret 50-100 µm. A szilikagél és az alumínium-oxid töltetek használata előtt megfelelő idejű kihevítést kell alkalmazni [36].

Az elválasztás első lépése az állófázis kondicionálása a megfelelő eluenssel, erre normál fázis esetén apoláris oldószert használnak, kőolajszármazékok frakcionálása esetén jellemzően *n*-pentánt vagy *n*-hexánt. Ezután következik a minta felvitele az oszlopra, majd a célkomponensek leoldása a megfelelő eluenssel.

A különböző komponensek elválasztása polaritás szerint történik, normál fázis alkalmazása esetén az apoláris komponensektől haladnak a poláris komponensekig. A különböző frakciókat és a leoldásukhoz szükséges eluenseket normál fázisú töltet esetén az alábbi táblázat mutatja be:

3. táblázat – Gázolaj normál fázison végzett frakcionálása [36,37,38].

<i>Frakció</i>	<i>Eluens</i>
Alifás szénhidrogének	<i>n</i> -hexán vagy <i>n</i> -pentán
Monociklusos aromás szénhidrogének	Egyre növekvő eluotróp értékű eluens alkalmazása. A fokozatos növelés <i>n</i> -hexán vagy <i>n</i> -pentán és nagyobb eluotróp értékű oldószer (például diklórmetán, aceton) különböző arányú elegyeivel érhető el.
Diciklusos aromás szénhidrogének	
Policiklusos aromás szénhidrogének	
Poláris komponensek (O-, N-, S-tartalmú vegyületek)	Poláris oldószer, például metanol-ecetsav elegy, aceton-tetrahidrofurán elegy.

3. Célkitűzés

Kutatócsoportunk szénhidrogén-szennyezések vizsgálatára alkalmas minta-előkészítési és gázkromatográfiás, illetve gázkromatográfiás-tömegspektrometriás mérési módszerek kidolgozását és fejlesztését tűzte ki célul. A módszerfejlesztéseink fő célja olyan technikák kidolgozása, melyek alkalmasak a szénhidrogén-szennyezések származási helyének megállapítására és a környezetbe kerülésük idejének becslésére.

A kutatómunka lényege, hogy a szénhidrogén-szennyezés karakterizálása során olyan egyedi, a szennyezésre jellemző tulajdonságok kimutatására alkalmas technikákat dolgozzunk ki, amelyekből következtethetünk a szennyezés eredetére és a kibocsátás idejére. Ilyen egyedi tulajdonság például a szénhidrogén-szennyezésben előforduló komponensek stabil izotóparánya.

Tudományos diákköri munkám célja ez utóbbi tény felhasználásával egy olyan módszer kidolgozása volt, amely alkalmas lehet gázolajok származási helyének azonosítására a gázolajokban található *n*-alkánok stabil szénizotóparánya alapján. Ehhez szükséges egy olyan minta-előkészítési módszer kidolgozása, amely alkalmas az *n*-alkánok elkülönítésére gázolajból, továbbá egy gázkromatográfiával kapcsolt izotóparány-mérő tömegspektrometriás mérési módszer a gázolajok *n*-alkán frakciójának komponens-specifikus stabil szénizotóparány-analíziséhez.

Célom volt egy olyan előzetes szilárd fázison végzett frakcionálást követő karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítési módszer fejlesztése az *n*-alkánok elválasztására gázolajból, amely alkalmas az *n*-alkánok $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ izotóparányának vizsgálatára GC-IRMS-sel. Ehhez szükséges volt a klatrátképzés paramétereinek optimalítása, ugyanis ezt eddig még nem írta le a szakirodalom, továbbá a módszer rövidítése, egyszerűsítése, mert az eddig publikált módszerek anyag- és időigényesek.

A módszerfejlesztés fontos célja volt még annak vizsgálata, hogy a kifejlesztett minta-előkészítési technika hatással van-e az *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékére. Az optimált módszer alkalmazásával célom volt továbbá különböző eredetű gázolajminták összehasonlítása a stabil szénizotóparány alapján.

4. Kísérleti rész

4.1. Anyagok, eszközök és módszerek

4.1.1. Felhasznált anyagok és eszközök

A szilárd fázisú frakcionálás során a Biotage[®] által forgalmazott Isolute[®] SI 5 g tömegű, 50 µm átlagos szemcseméretű szilikagél töltetű patronokat használtam. A karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítéshez használt 99,4 % tisztaságú karbamid és a vízmentes kalcium-klorid a Molar Chemicals Kft.-től származott. A klatrátképzéshez Optigrade[®] minőségű, az LGC Standards GmbH által forgalmazott metanolt használtam. A minta-előkészítés optimalizálásához használt LiChrosolv[®] 99,8 % tisztaságú propán-1-ol és 99,9 % tisztaságú propán-2-ol a Merck Kft.-től származott, az etanol (96 % tisztaság) pedig a Thomasker Finomvegyszer Kft.-től. A módszer fejlesztése során 99 %-nál nagyobb tisztaságú Sigma-Aldrich Co. LLC által forgalmazott *n*-hexánnal és *n*-pentánnal dolgoztam. Az optimált minta-előkészítési módszer tesztelése során használt C₁₀–C₂₄ *n*-alkán standardek (tisztaság ≥ 99 %) a Sigma-Aldrich-től származtak. A vizsgálatokhoz használt *n*-alkán oldatokat *n*-hexánban hígítottam. A stabil szénizotóp-arány mérések kalibrálásához alkalmazott standard koffein ($\delta(^{13}\text{C}) = -42,37 \text{ ‰}$) és fenacetin ($\delta(^{13}\text{C}) = -26,65 \text{ ‰}$) volt. Ezeknek a standardeknek a kalibrációja IAEA-600 koffein standarddel ($\delta(^{13}\text{C}) = -27,77 \text{ ‰}$), elemanalizátorral kapcsolt IRMS-sel történt. A kísérletek során egy budapesti OMV töltőállomásról származó gázolajat használtam.

A karbamidos klatrátképzés során IKA HS 250 basic rázatógépet használtam. A minta-előkészítés során Hermle Z 206 A centrifugával és Labor Technik Barkey GmbH & Co. által forgalmazott bepárlókészülékkel dolgoztam. A bepárláshoz 4.5 tisztaságú nitrogéngázt alkalmaztam.

4.1.2. GC-FID mérés

A karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés optimalizálása során a különböző optimalizált paraméterekhez tartozó visszanyerések meghatározásához gázkromatográfiával kapcsolt lángionizációs detektort használtam, melynek mérési paramétereit az alábbi táblázat tartalmazza:

4. táblázat – Az alkalmazott GC-FID mérési paramétereit.

Gázkromatográf:	Agilent 6890N Agilent 7683B automata mintaadagolóval
Analitikai kolonna:	RTX-5 (5%-ban difenilcsopottal módosított dimetil-polisziloxán) 10 m * 0,1 mm * 0,1 µm
Vivőgáz:	hidrogén (5.0) áramlási sebesség: 0,5 ml/perc
Injektálás:	split split arány: 1:20 injektor hőmérséklete: 280°C injektált térfogat: 1 µl
Hőmérsékletprogram:	kiindulási hőmérséklet: 50°C (2 perc) felfűtés sebessége: 12°C/perc végső hőmérséklet: 280°C (2 perc)
Detektor:	lángionizációs detektor (FID) FID hőmérséklete 300°C hidrogén áramlási sebessége: 40 ml/perc levegő áramlási sebessége: 450 ml/perc nitrogén áramlási sebessége: 40 ml/perc
Kiértékelő szoftver:	Agilent ChemStation B.04.02.®

4.1.3. A GC-IRMS mérés

A gázolajokból elkülönített *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékét gázkromatográffal kapcsolt izotóparány-mérő tömegspektrometriával határoztam meg. A GC-IRMS mérés paramétereit az 5. táblázat mutatja.

5. táblázat – A GC-IRMS mérés paramétereit.

Gázkromatográf típusa:	Agilent 6890N Agilent 7683B automata mintaadagolóval
Analitikai kolonna:	HP-5 (5%-ban fenilcsoporttal módosított metil-polisziloxán) 30 m * 0,32 mm * 0,25 μm
Vivőgáz:	hélium (6.0) áramlási sebesség: 2 ml/perc
Injektálás:	splitless splitless idő: 1,5 perc injektor hőmérséklete: 300°C injektált térfogat: 1 μl
Hőmérsékletprogram:	kiindulási hőmérséklet: 40°C (2 perc) felfűtés sebessége: 5°C/perc végső hőmérséklet: 260°C felfűtés sebessége 40°C/perc végső hőmérséklet: 300°C (5 perc)
Égetőkemence:	réz(II)-oxidral töltött kvarccső égetőkemence hőmérséklete: 850°C
Vízcsapda:	kriogenikus vízcsapda acélkapilláris hőmérséklete: -100°C
Referenciagáz:	Messer Alphagas Isotope (szén-dioxid) $\delta(^{13}\text{C}) = -25.1 \text{ ‰}$
Detektor:	Isoprime [®] izotóparány-mérő tömegspektrométer
Kiértékelő szoftver:	Ionvantage [®]

Minden mérés során a referenciagázból az *n*-alkánok $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányának meghatározása előtt ötször, utána pedig egyszer injektáltam az IRMS ionforrásába a referenciagáz-injektor és a stand-by szelep segítségével. Minden mintából öt injektálási párhuzamost mértem legalább két különböző napon. A készülék kalibrációja minden mérési napon ismert izotóparányú koffein és fenacetin standardoldattal történt.

4.1.4. A minta-előkészítés

Szilárd fázison végzett frakcionálás

A gázolajok szilárd fázison végzett frakcionálását az MSZE 20361. előszabvány [36] és Zhendi Whang és munkatársai által kidolgozott módszer [1] alapján végeztem. A frakcionáláshoz 5 g szilikagéllel töltött, előzetesen 110°C-on, 24 órán keresztül kifűtött SPE patront használtam. Az állófázis kondicionálása 20 ml *n*-hexánnal történt. A kondicionált töltetre 0,5 ml gázolajat vittem fel, a gázolaj *n*-alkánokat tartalmazó alifás frakcióját 20 ml *n*-hexánnal eluáltam.

Karbamidos klatrátképzés paramétereinek vizsgálata

A karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés fejlesztéséhez A. A. Lappas és munkatársai által alkalmazott módszerből indultam ki [33]. Ez alapján 15 g karbamidot, 25 ml metanolt és 5 g szilárd fázisú frakcionálás során kapott alifás frakciót kevertettem 0,5 órán keresztül 55-60°C-on, majd ezt követően 1,5 óráig 25°C-on végül pedig 0,5 órán keresztül 10°C-on. Az így kapott klatrátot Büchner-tölcséren vákuumszűrtem és 60 ml *n*-hexánnal mostam, majd 150 ml 70°C-os vízzel bontottam. A kapott vizes oldatból 4x35 ml *n*-hexánnal extraháltam ki az *n*-alkánokat. A 140 ml *n*-hexános extraktumot granulált kalcium-kloriddal vízmentesítettem. Ezzel a módszerrel azonban több probléma is van. Túl hosszú, csak a klatrát kialakítása 2,5 óra, továbbá a vákuumszűrés és a négyszeri extrakció is időigényes folyamat. A minta-előkészítés oldószerigénye igen nagy, például egyetlen minta előkészítéshez 200 ml *n*-hexán szükséges. Továbbá a módszer paramétereinek optimalizálását sem ebben a cikkben, sem más publikációban nem írták még le. Ezért a minta-előkészítés lerövidítését, anyagigényének csökkentését és paramétereinek optimalizálását tűztem ki célul.

A minta-előkészítés paramétereinek optimalizálásához szükséges az *n*-alkánok visszanyerésének – azaz az adott *n*-alkán eredeti és minta-előkészítés utáni oldatbeli mennyiségének aránya – meghatározása. Azonban a gázolajokban ezeknek a vegyületeknek a koncentrációját nem tudjuk meghatározni, mivel a kromatográfiás elválasztás során nem valósul meg az alapvonalon történő elválasztás, így az *n*-alkán csúcsok nem integrálhatóak ki. A visszanyerések meghatározásához ezért *n*-alkán standard oldatok használata szükséges, azonban a módszer fejlesztéséhez sok paraméter optimalizálása szükséges, több párhuzamos mintával, de standard oldatokból az ehhez szükséges mennyiség nem állt rendelkezésemre. Ezért azt a megoldást választottam, hogy a gázolajon elvégeztem a karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítést, majd a kapott *n*-hexános oldatot használtam az

optimáláshoz kiindulási oldatként. A kapott oldaton (optimáló oldat) ismét elvégeztem a minta-előkészítést. Ez utóbbi két minta GC-FID kromatogramjában az *n*-alkán csúcsok kiintegrálhatók, ezekből a csúcsterületekből pedig számítható a visszanyerés a különböző *n*-alkánokra. A visszanyerést a C₁₀-C₂₄-es szénatomszámú *n*-alkánokra vizsgáltam.

Az optimáló oldat elkészítése is a MSZE 20361. előszabványon [36], Zhendi Whang és munkatársai [1], illetve Lappas és munkatársai által alkalmazott módszeren [33] alapult, csak nagyobb mennyiségekkel, hogy megfelelő mennyiségű oldatot kapjak. 200 g tömegű szilikagél töltetű oszlopot kondicionáltam 500 ml *n*-hexánnal, majd 20 ml gázolajat vittem fel rá. Az alifás frakciót 600 ml *n*-hexánnal eluáltam az állófázisról. Ezt az oldatot nitrogénáramban 40 ml térfogatra pároltam be. Ezután 120 g karbamidot kevertettem 250 ml metanollal 45 percig, majd ehhez adtam hozzá a bepárolt alifás frakciót. Az így kapott reakcióelegyet a klatrát kialakulásához 2 órán keresztül kevertettem 60°C-on, majd 10°C-ra hűtöttem. A karbamidos klatrátot szűrtem, *n*-hexánnal mostam, majd 1000 ml 70 °C-os vizet adtam hozzá. A kapott vizes oldatból az *n*-alkánokat 3x100 ml *n*-hexánnal extraháltam ki. Az így kapott *n*-hexános oldatban az *n*-alkánok koncentrációja 50-200 µg/ml.

A karbamidos klatrát keletkezése során számos paraméter van, amelynek változtatásával változhat a keletkező *n*-alkán-karbamid klatrát mennyisége. A karbamid mennyiségét és az *n*-alkánok mennyiségét az optimálás során nem változtattam, a karbamid mennyisége mindig 6 g volt és ehhez mindig 2 ml optimáló oldatot adtam. A karbamidos klatrátképzést különböző hőmérsékleteken is elvégeztem, 10°C, 25°C, 45°C és 65°C hőmérsékleten hasonlítottam össze az *n*-alkánok visszanyerését. Vizsgáltam, hogy szükséges-e a Büchner-tölcséren való szűrés és mosás, vagy kiváltható centrifugálás után végzett dekantálással. Ahogy korábban már említettem, nem tisztázott, hogy az *n*-hexán vagy az *n*-pentán a legkisebb szénatomszámú *n*-alkán, amely már klatrátot képez karbamiddal, ezért az optimáló oldat oldószereként kipróbáltam az *n*-pentánt is. A vizsgált paraméterek közé tartozott még az aktivátor anyagi minősége, a metanolon kívül etanollal, propán-1-ollal és propán-2-ollal végeztem el az aktiválást. A kiválasztott aktivátor térfogatát is változtattam, 6 ml, 9 ml, 12 ml és 15 ml esetén tanulmányoztam a visszanyerés változását. Az aktiválás ideje – az az idő, amíg az aktivátort és a karbamidot az *n*-alkánok nélkül kevertetjük – is optimálandó paraméter, azt is lehetségesnek tartottam, hogy nincs is szükség külön aktiválási időre, bizonyos publikációk szerint szükséges [18,34], más cikkek szerint nem [33,35]. Emiatt 0 perc, 5 perc, 15 perc és 30 perc aktiválási időt vizsgáltam. A klatrátképzés ideje is egy fontos paraméter, 1 perc, 5 perc, 30 perc, 60 perc, 90 perc klatrátképzési idővel vizsgáltam a minta-előkészítést. Továbbá azt is vizsgáltam, hogy mekkora térfogatú extrahálószerre van

szükség ahhoz, hogy a klatrát bontásakor kapott vizes oldatból az *n*-alkánok extrakciója kimerítő legyen.

Az optimálást minden paraméter minden egyes változtatására öt párhuzamossal végeztem és minden párhuzamosból háromszor injektáltam a GC-FID-be. Az optimáló oldatból hatszor injektáltam a gázkromatográfba, háromszor a szekvencia elején és háromszor a szekvencia végén. Egy szekvencia az azonos mérési paraméterhez tartozó mintákat tartalmazta. A paraméterek változtatása esetén a különböző *n*-alkánokra 15 mérésből számoltam átlagos csúcsterületet és a visszanyerés számításához ezt osztottam el az *n*-alkánok 6 mérésből átlagolt csúcsterületével az optimáló oldatban.

4.1.5. Az optimált módszer tesztelése

Fontos szempont, hogy a minta-előkészítési módszer hatással van-e az *n*-alkánok $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ izotóparányára, ezért a minta-előkészítési módszer optimálása után ezt vizsgáltam. Külön-külön vizsgáltam a szilárd fázison végzett frakcionálás, illetve a karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés hatását az *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékeire. Ehhez a méréshez *n*-alkán standardeként használtam, melyeket *n*-hexánban hígítottam úgy, hogy a koncentrációjuk az oldatban 300 $\mu\text{g}/\text{ml}$ volt.

A standard oldatból 10,5 ml-t vizsgáltam. Ebből 0,5 ml-t félretettem, a maradék 10 ml-t öt egyenlő részre osztottam. Ez utóbbi öt oldaton elvégeztem a szilárd fázisú frakcionálást a 4.1.4 fejezetben leírt módon, majd elvégeztem a félretett és a szilikagélen frakcionált minták $\delta(^{13}\text{C})$ értékeinek mérését a különböző szénatomszámú *n*-alkánokra GC-IRMS-sel.

A szilárd fázisú frakcionáláshoz hasonlóan vizsgáltam a karbamidos klatrátképzés hatását az *n*-alkánok stabil szénizotóparányára. Itt is 10,5 ml standard *n*-alkán-oldatból indultam ki, vizsgáltam az eredeti és öt párhuzamos, karbamidos klatrátképzéssel előkészített minták $\delta(^{13}\text{C})$ értékeit.

Itt minden oldatból 5 párhuzamos GC-IRMS mérést végeztem. Így a mérés precizitását is ellenőriztem, vizsgáltam, hogy azonos oldatból a $\delta(^{13}\text{C})$ értékek szórása mekkora, kisebb-e, mint a GC-IRMS műszerkönyvében a készülékre vonatkozó specifikációban meghatározott 0,3 ‰ [23].

4.1.6. Különböző eredetű gázolajminták vizsgálata

A módszer optimalálása és tesztelése után négy különböző országból származó gázolajmintán (6. táblázat) elvégeztem a minta-előkészítést, majd az n -alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékeit vizsgáltam GC-IRMS-sel. Minden mintára 3 injektálási párhuzamost mértem. Ezek után vizsgáltam, hogy a különböző helyről származó gázolajok megkülönböztethetők-e az n -alkánok $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparánya alapján főkomponens-analízissel.

6. táblázat – A vizsgált gázolajminták.

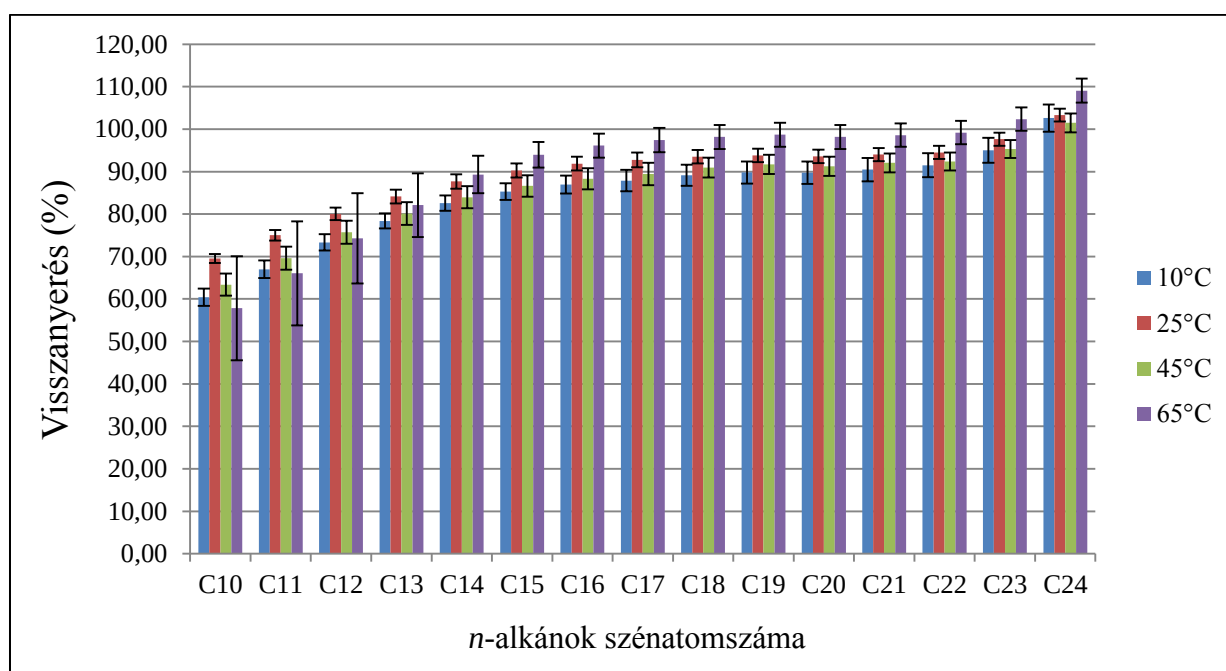
Mintavétel időpontja	Gázolajminta származási helye		Töltőállomás
	Ország	Város	
2013.09.12.	Horvátország	Zadar	OMV
2013.03.23.	Németország	Erfurt	magánkút
2013.06.07.	Portugália	Funchal	Repsol
2013.03.18.	Magyarország	Budapest	OMV

4.2. Eredmények és értékelésük

4.2.1. A minta-előkészítés optimalálása

A klatrátképzés hőmérséklete

A 7. ábrán látható, hogy a különböző hőmérsékleteken végrehajtott klatrátképzés esetén az *n*-alkánok visszanyerése nem változik számottevő mértékben. 65°C-on a visszanyerések néhány százalékkal jobbak, mint 25°C-on, de ha ez utóbbi hőmérsékleten végezzük a karbamidos klatrátképzést, akkor nem szükséges a vízfürdőben való kevertetés, elegendő a rázógép alkalmazása. Ezért a 25°C-os klatrátképzés mellett döntöttem. Továbbá az a tény is emellett szól, hogy 65°C alkalmazása esetén a kisebb szénatomszámú *n*-alkánok visszanyerésének szórása nagyobb, mint 25°C-on. Ezekből az eredményekből az következik, hogy a klatrátképzés egyensúlyi állandójának a 10-65°C-os tartományban kicsi a hőmérsékletfüggése.



7. ábra – Az *n*-alkánok visszanyerése különböző klatrátképzési hőmérsékleteken.

n-hexán vagy *n*-pentán használata

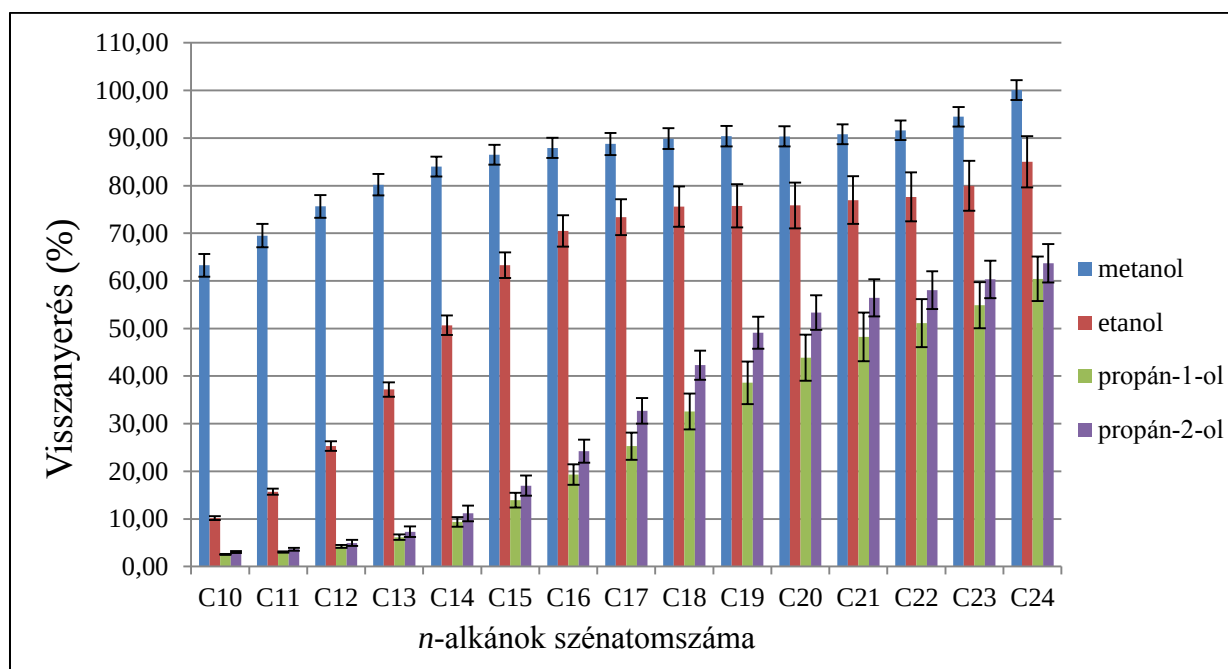
Egyes publikációk szerint az *n*-hexán már klatrátot képez a karbamiddal [2], ezért vizsgáltam hogy az *n*-pentán alkalmasabb lenne-e az optimáló oldat oldószerének vagy az alifás frakció eluensének. Mivel azonban *n*-hexán használata esetén nem tapasztaltam rosszabb visszanyerést, mint *n*-pentán alkalmazása során, ezért az *n*-hexán használata mellett döntöttem

A klatrát tisztítása

A kísérletek során azt tapasztaltam, hogy a Büchner-tölcséres szűrés és mosás kiváltható a mosás utáni centrifugálást követő dekantálással. Mivel mindkét módszerrel ugyanolyan kromatogramokat kaptam a csúcsterület és az *n*-alkánok alapvonalon való elválásának a szempontjából is, így a jóval praktikusabb centrifugálást és dekantálást alkalmaztam a karbamidos klatrát tisztítására.

Az aktivátor anyagi minősége

Az aktivátor anyagi minőségének vizsgálatakor az *n*-alkánok visszanyerésére a 8. ábrán ábrázolt adatokat kaptam. Ezen eredményekből következik, hogy a legalkalmasabb aktivátor a karbamidos klatrátképzéshez a metanol. Az *n*-alkánok befogadására alkalmas β -karbamid kialakítása hidrogénkötésekkel a metanolban valósul meg a legjobban. Feltételezhető, hogy ennek oka a metanol nagy polaritása, mivel az aktivátor polaritásának csökkenésével csökken a visszanyerés is.

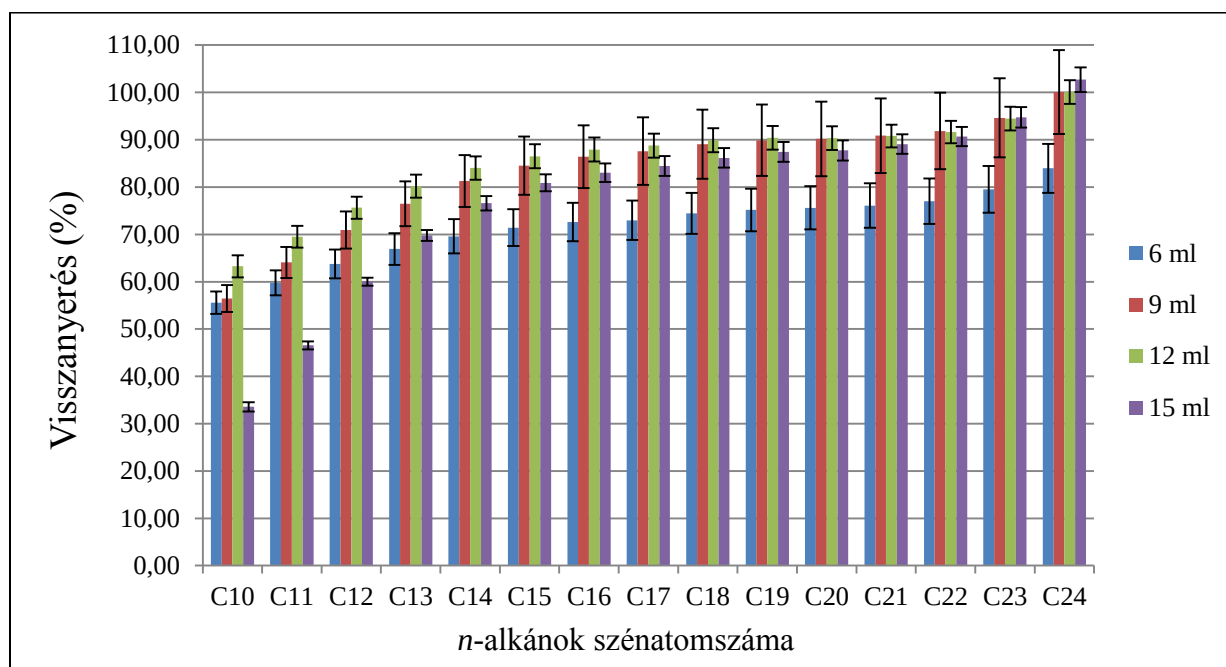


8. ábra – Az *n*-alkánok visszanyerése különböző anyagi minőségű aktivátorok esetén.

Az aktivátor térfogata

Az aktivátor térfogatának változtatásával az *n*-alkánok visszanyerésének változása a 9. ábrán látható. Ez alapján 6 g karbamidhoz 12 ml metanol a szükséges mennyiség. 6 ml metanol túl kevés a szükséges mennyiségű β -karbamid kialakításához, ezért ott a visszanyerések csak 60-80 %-osak. Bár a nagyobb szénatomszámú *n*-alkánok esetén a visszanyerés 15 ml metanol alkalmazásakor ugyanolyan, mint 12 ml metanol használata

esetén, a kisebb szénatomszámúak esetén rosszabb. Ennek egyik lehetséges oka, hogy a kisebb szénatomszámú *n*-alkánok egy része feloldódik metanolban. 9 ml és 12 ml metanol alkalmazása esetén nincs szignifikáns különbség a visszanyerések között, de a nagy szórás miatt csak feltételezhetjük, hogy még 9 ml metanol sem elég a β -karbamid kialakulásához.



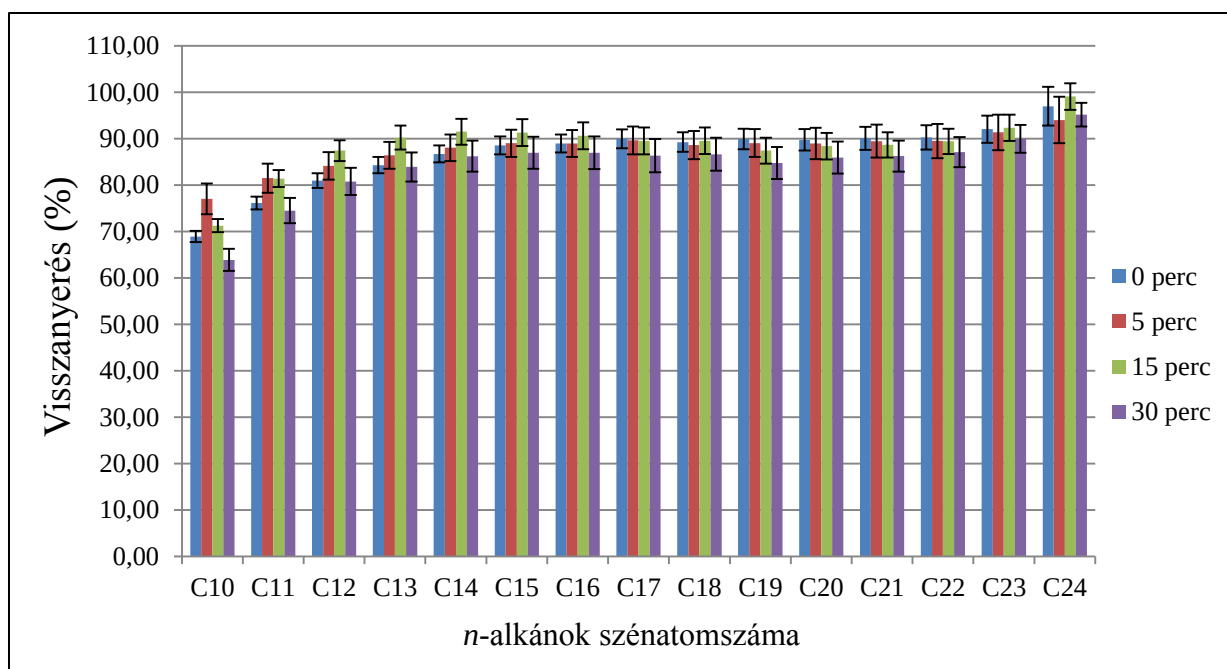
9. ábra – Az *n*-alkánok visszanyerése különböző aktivátor térfogat alkalmazása esetén.

Az aktiválási idő

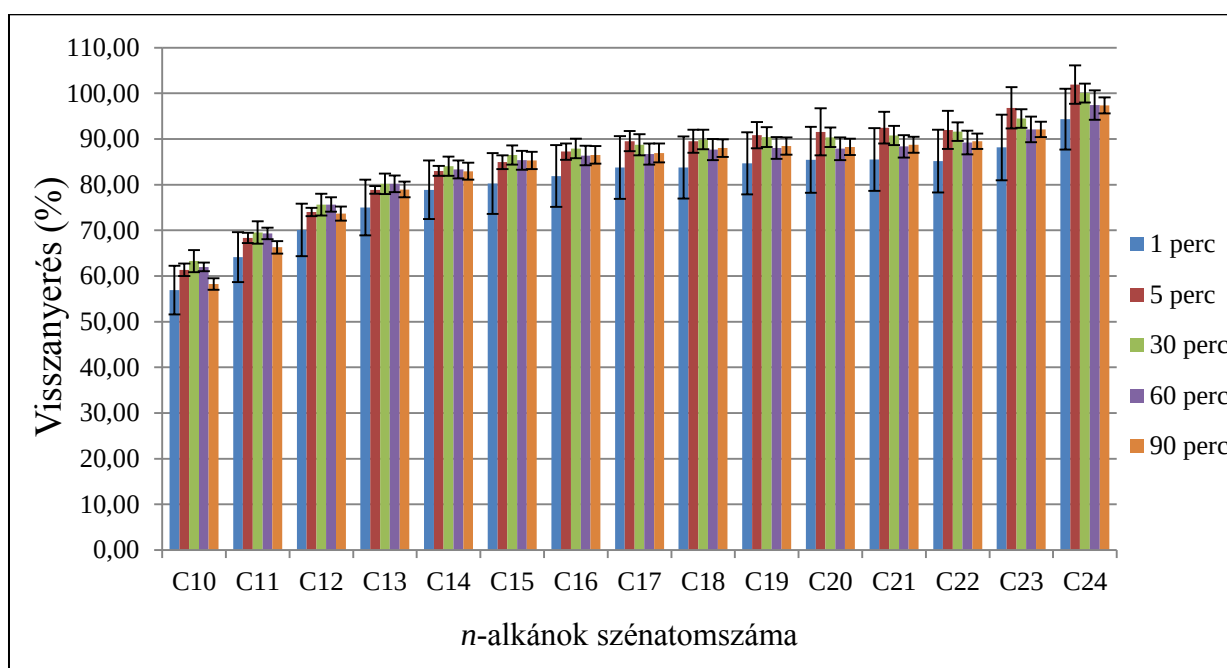
A karbamid metanollal való aktiválási idejének optimalizálási eredményei a 10. ábrán láthatóak. Ez esetben az *n*-alkánok visszanyerése gyakorlatilag csak az eredmények szórásán belül tér el. Ebből következik, hogy külön aktiválási lépésre nincs szükség.

A klatrátképzés ideje

A klatrátképzés idejének vizsgálata során kapott eredmények a 11. ábrán láthatóak. 1 perc klatrátképzési idő esetén még nagy a visszanyerések szórása, tehát ennyi idő még nem elég a zárványvegyület kialakulásához, 5 perctől kezdve azonban az *n*-alkánok visszanyerése az adatok szórásán belül megegyezik. Tehát már 5 perc klatrátképzési idő is elég az *n*-alkánok 90-100 %-os visszanyeréséhez, így a módszer jelentősen lerövidíthető a kiindulásihoz képest.



10. ábra – Az *n*-alkánok visszanyerése különböző aktiválási idők esetén.



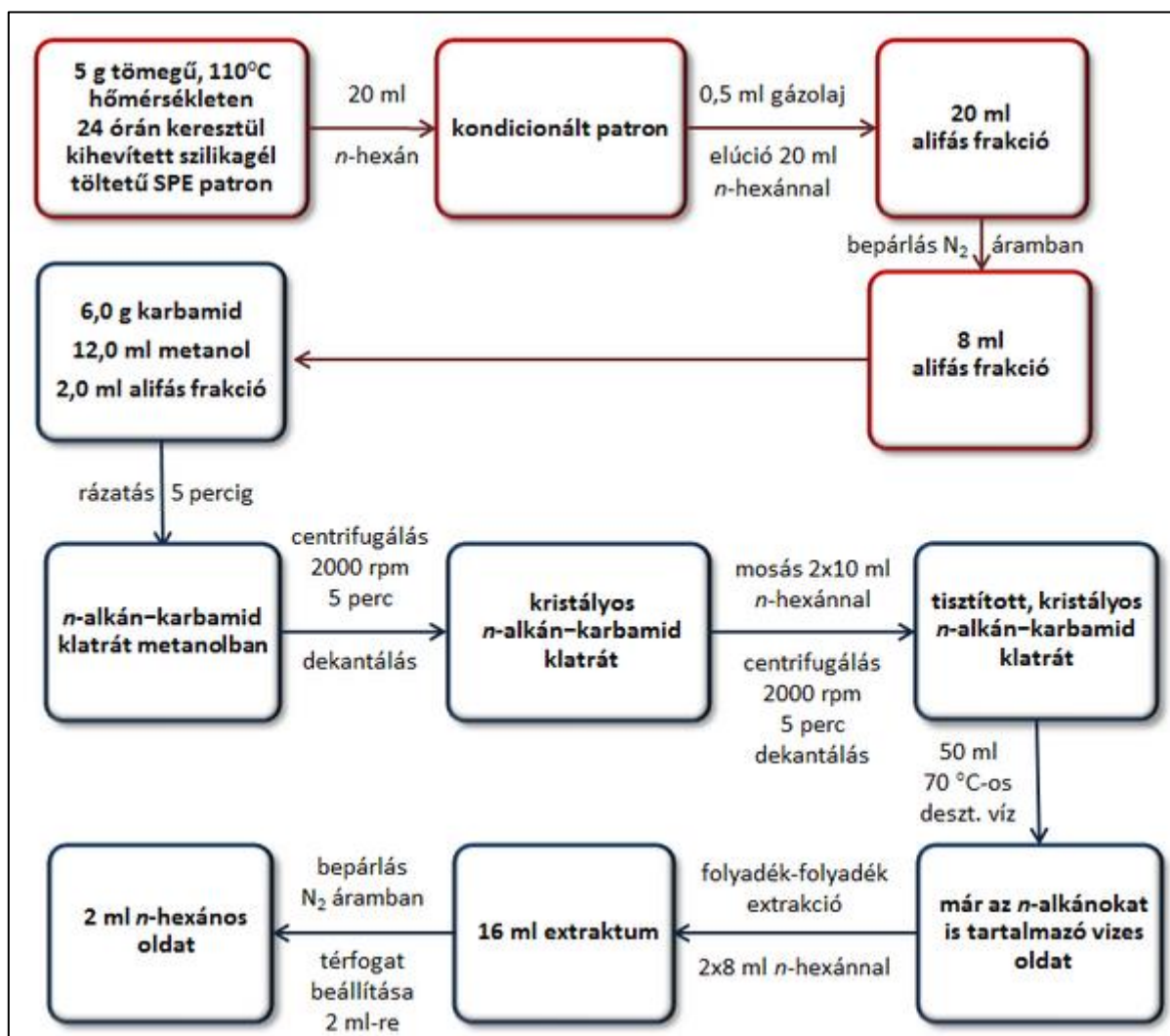
11. ábra – Az *n*-alkánok visszanyerése különböző klátrátképzési idők esetén.

Az extrahálószer mennyisége

Kezdetben a kristályos *n*-alkán–karbamid klátrát forró vízzel való elbontása után kapott vizes oldatból az *n*-alkánokat 3x12 ml *n*-hexánnal extraháltam. A kísérletek során azonban arra a következtetésre jutottam, hogy 2x8 ml *n*-hexán alkalmazása esetén is kimerítő az extrakció.

Az optimált módszer

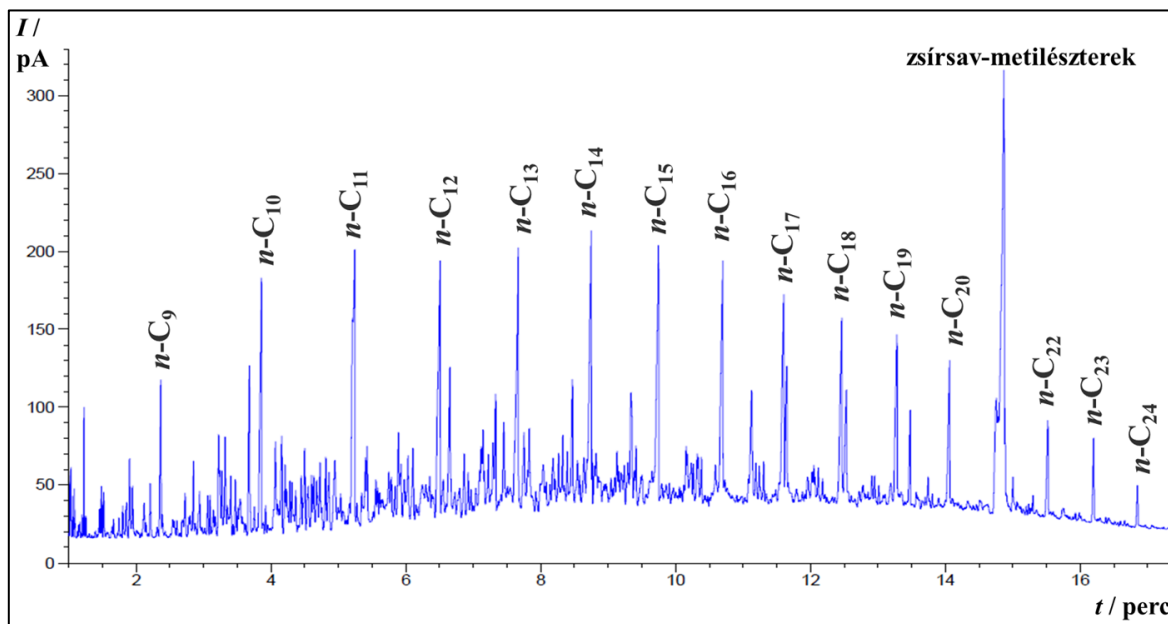
A gázolaj teljes minta-előkészítését mutatja a 12. ábra.



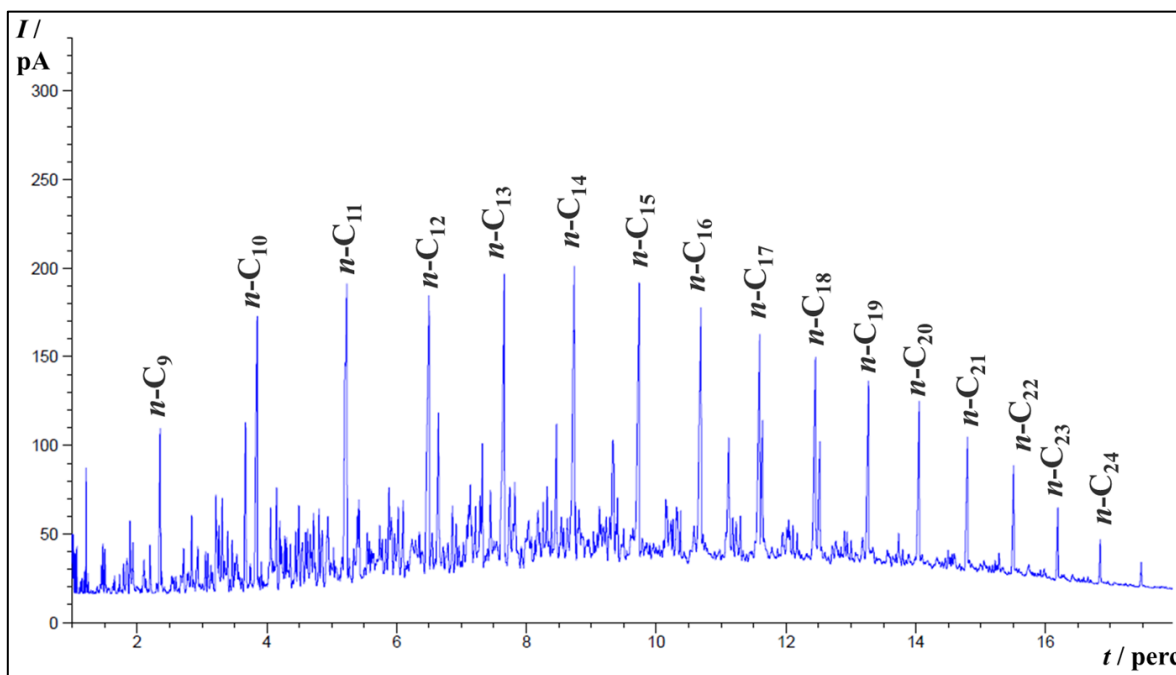
12. ábra – Az optimált minta-előkészítési módszer.

A minta-előkészítési lépések előtt és után mért GC-FID kromatogramok a 13., 14. és a 15. ábrán láthatóak. A 13. ábrán látható kromatogram *n*-hexánnal hígított gázolaj gázkromatográfiás elválasztásáról készült. Ezen láthatóak az *n*-alkán csúcsok, melyek nem válnak el alapvonalon, mellettük még sok más egyéb komponens is megjelenik a kromatogramban, amelyek zavarnák a GC-IRMS mérést. A szilikagélen végzett frakcionálás után az *n*-hexánnal eluált alifás frakció kromatogramját mutatja a 14. ábra. A 13. illetve 14. ábrán látható kromatogramok között a legszembetűnőbb különbség a FAMEs csúcs. A zsírsav-metilészterek a kromatográfiás elválasztás során kitakarják az *n*-heneikozán csúcsot, mivel ezek a vegyületek is klatrátot képeznek karbamiddal, hosszú, nem elágazó szénláncukkal. Azonban ezek a komponensek már nem jelennek meg a szilárd fázison végzett

frakcionálás *n*-hexános frakciójában (14. ábra), a polárisabb zsírsav-metilésztetek nem eluálódnak az apoláris *n*-hexánnal.

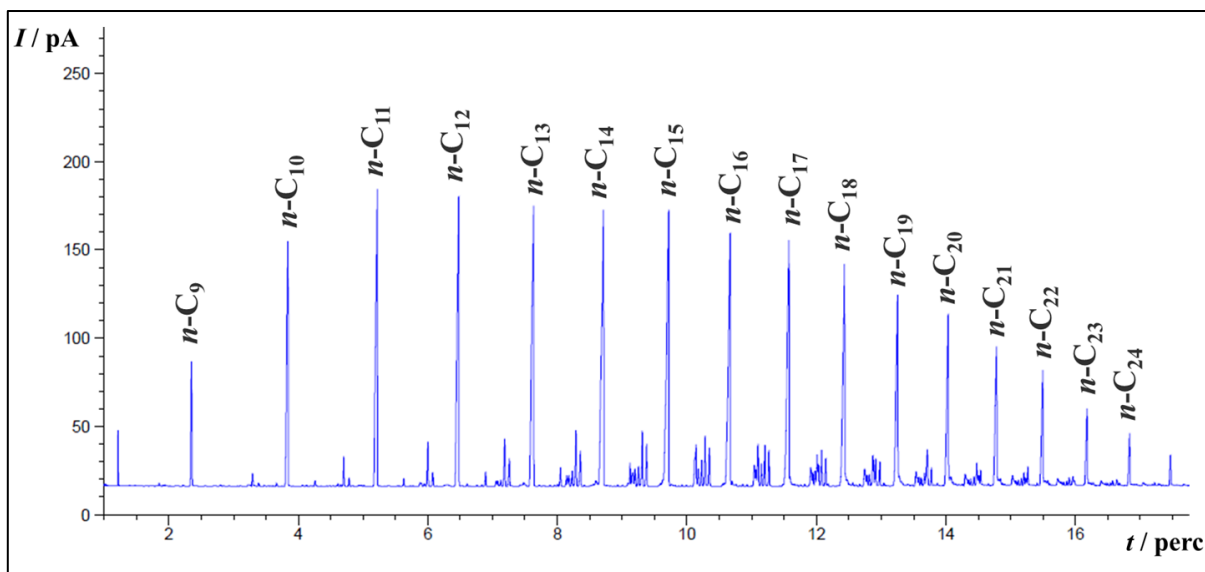


13. ábra – *n*-hexánnal hígított gázolaj GC-FID kromatogramja.



14. ábra – A gázolaj GC-FID kromatogramja a szilikagélén végzett frakcionálás után (*n*-hexánnal eluált frakció).

A 15. ábra mutatja a szilikagélén végzett frakcionálással és a karbamidos klatrátképzéssel előkészített gázolaj GC-FID kromatogramját. Látható, hogy az *n*-alkán csúcsok alapvonalon elváltak, így ezzel a módszerrel előkészített minta alkalmas lehet a GC-IRMS méréshez.



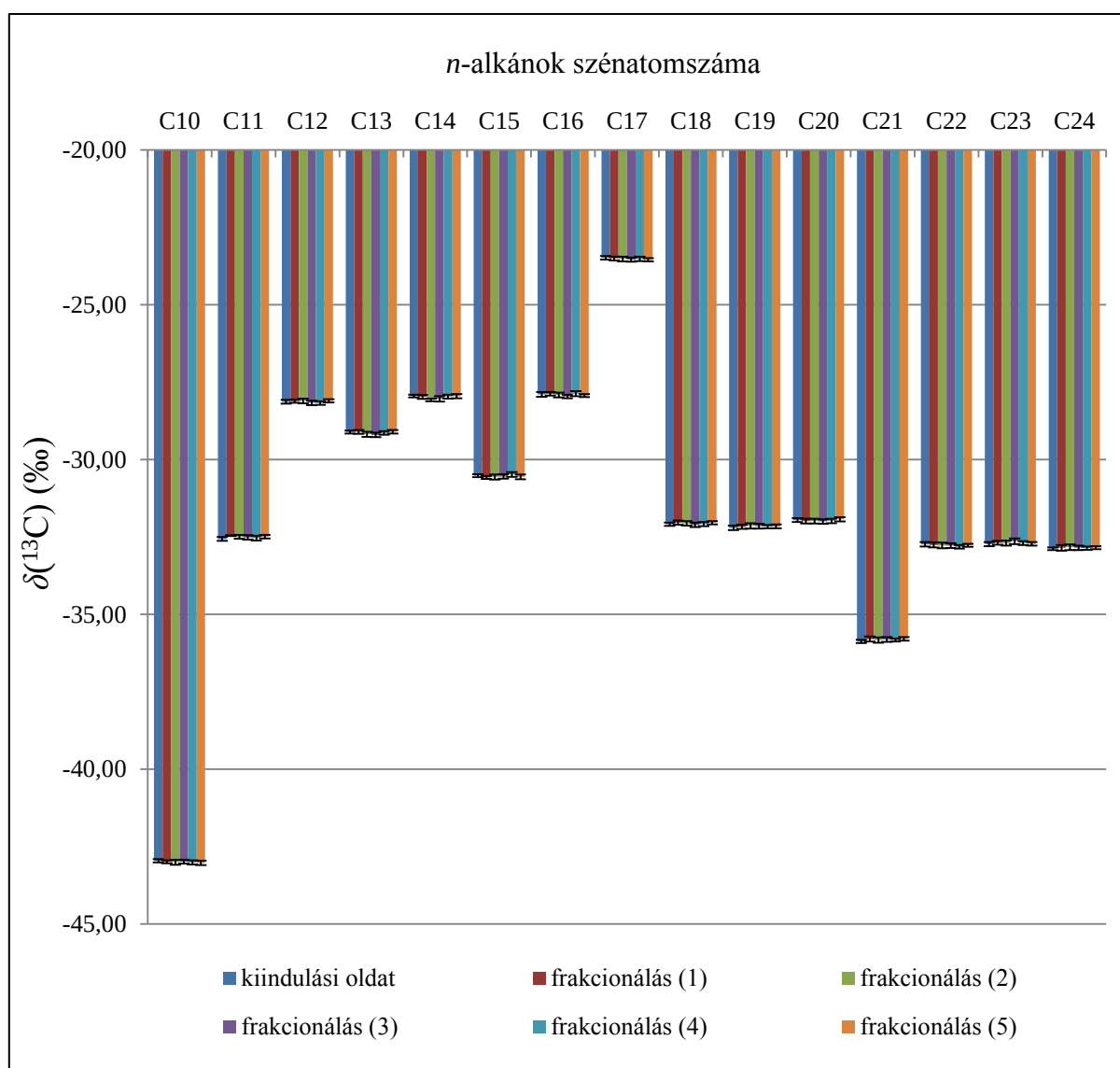
15. ábra – Szilikagélén végzett frakcionálás és az optimált karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés után a gázolaj GC-FID kromatogramja.

A karbamidos klatrátképzés optimálásával a korábban publikált módszerekhez képest [18,33,34,35], melyekben már a klatrátképzés is több óráig tart, egy jóval egyszerűbb és rövidebb minta-előkészítést sikerült kifejleszteni, amely emellett hatékony is, hiszen az *n*-alkánok visszanyerése 80 % és 100 % közötti. Az aktiválási lépés szükségtelenségének megállapításával, a klatrátképzési idő 5 percre való csökkentésével, a szűrés dekantálással való kiváltásával jelentősen lerövidítettem és leegyszerűsítettem a minta-előkészítést. Az extrakciók számának a csökkentésével a minta-előkészítés oldószerigényét is sikerült lecsökkentenem.

4.2.2. Az optimált módszer tesztelése a GC-IRMS méréshez

A GC-IRMS mérés során csak a C₁₀-C₂₄ szénatomszámú *n*-alkánok ¹³C dúsulási faktorát vizsgáltam, mivel a gázolajokból a minta-előkészítéssel ezeket az *n*-alkánokat tudom elkülöníteni.

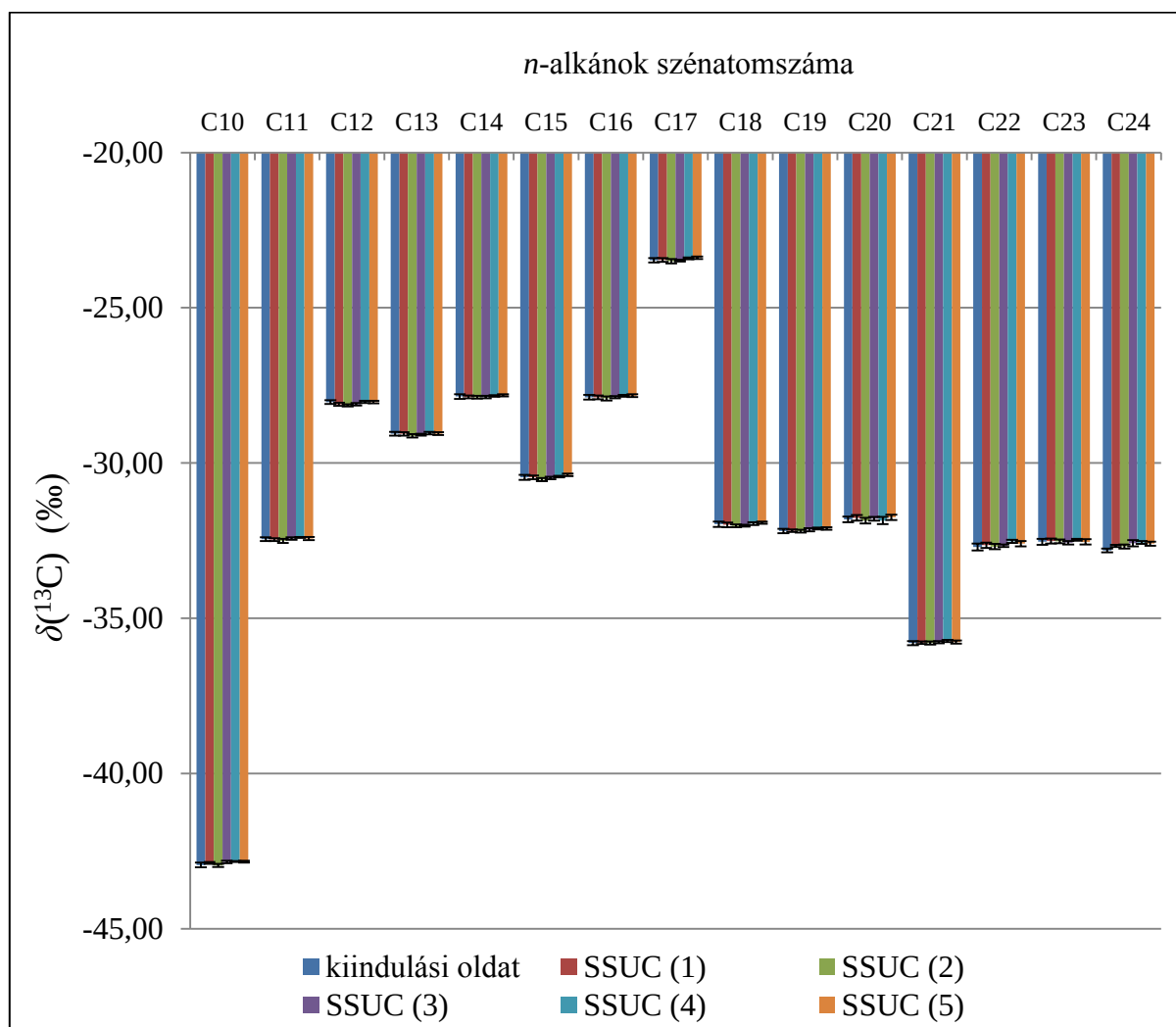
Az *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékei a szilikagélen végzett frakcionálás előtt és után (5 párhuzamos mintával) a 16. ábrán láthatóak. A dúsulási faktorok szórása a párhuzamos injektálások esetén kisebb volt az elvárt 0,3 ‰-nél. Továbbá az eredeti és a párhuzamos minták $\delta(^{13}\text{C})$ értékei sem tértek el szignifikánsan.



16. ábra – A szilikagélen végzett frakcionálás hatása az *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékeire.

A karbamidos klatrátképzés stabil szénizotóp-arányra gyakorolt hatásának vizsgálata során kapott eredmények a 17. ábrán láthatóak. A párhuzamos injektálások során az

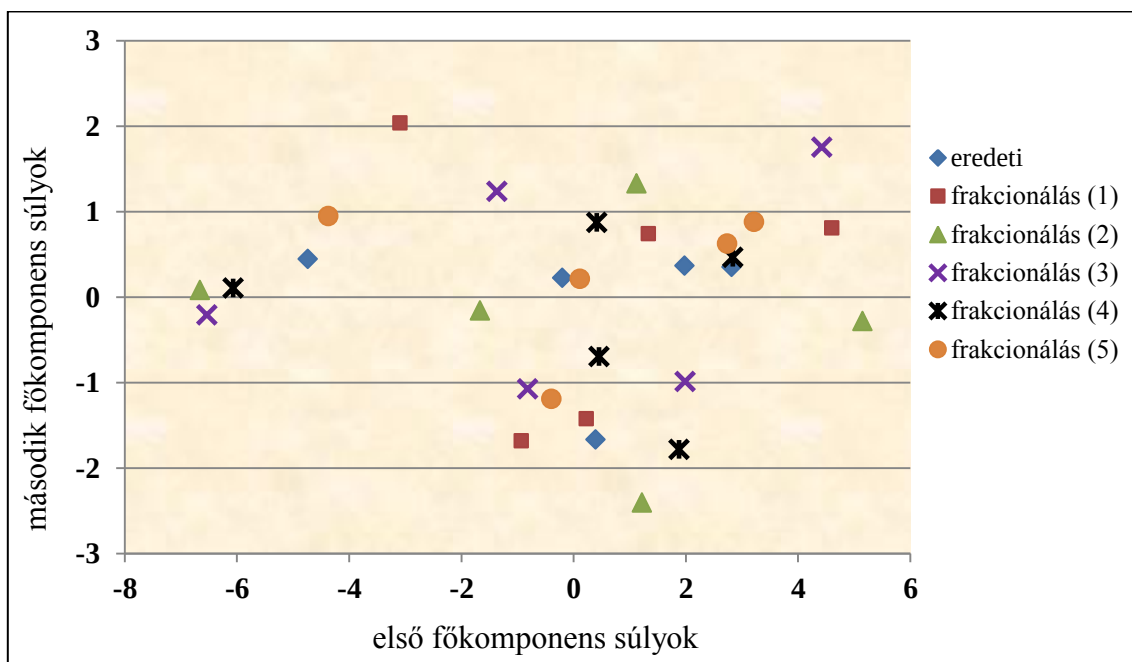
n-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékei itt sem tértek el 0,3 ‰-nél nagyobb mértékben, illetve az eredeti oldatban és a párhuzamosan előkészített oldatokban sem tértek el szignifikánsan a célkomponensek $\delta(^{13}\text{C})$ értékei.



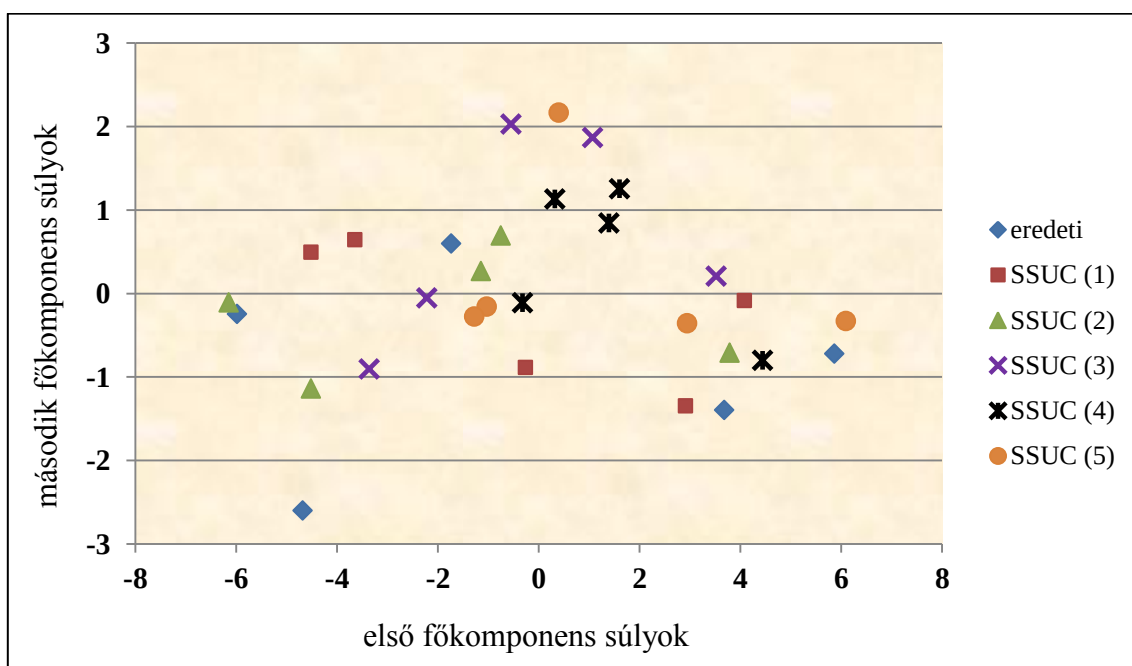
17. ábra – A karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés hatása az *n*-alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékeire.

Ezen eredmények alapján kijelenthetjük, hogy a minta-előkészítés alkalmas a GC-IRMS méréshez, hiszen egyik előkészítési lépés sincs számottevő hatással az *n*-alkánok $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányára. Ezt erősítette meg az adatok vizsgálata főkomponens-analízissel. A szilárd fázison végzett frakcionálás esetén az első főkomponensek az adatok varianciájának a 66,46 %-át, a második főkomponensek az 1,93 %-át magyarázzák. A karbamidos klatrátképzés során az első főkomponensek az adatok varianciájának a 76,68 %-át, a második főkomponensek a 7,33 %-át magyarázzák. Az első és második főkomponensek súlyait egymás függvényében ábrázolva láthatjuk (18. és 19. ábra), hogy az azonos minta-előkészítések párhuzamos mintáihoz és párhuzamos injektálásaihoz tartozó főkomponens

súlyok egyik esetben sem csoportosulnak, azaz sem a szilikagélen végzett frakcionálás, sem pedig a karbamidos klatrátképzés nincs jelentős hatással az izotóparányokra.



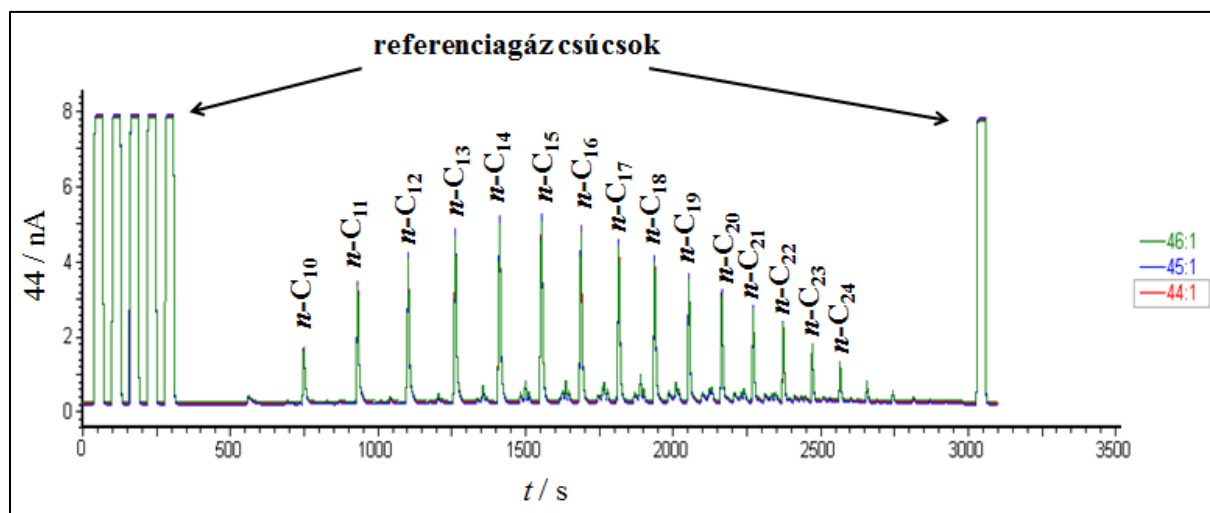
18. ábra – A eredeti oldat és a frakcionálási párhuzamosok az első és a második főkomponens súlyok által kifeszített síkban.



19. ábra – Az eredeti oldat és a karbamidos klatrátképzéssel előkészített párhuzamos minták az első és a második főkomponens súlyok által kifeszített síkban.

A szilikagélen végzett frakcionálással és a karbamidos klatrátképzéssel előkészített gázolajminta GC-IRMS kromatogramja látható a 20. ábrán. Az *n*-alkán csúcsok alapvonalon elválnak, ami lehetővé teszi a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arány pontos mérését. A kromatogram elején látható az

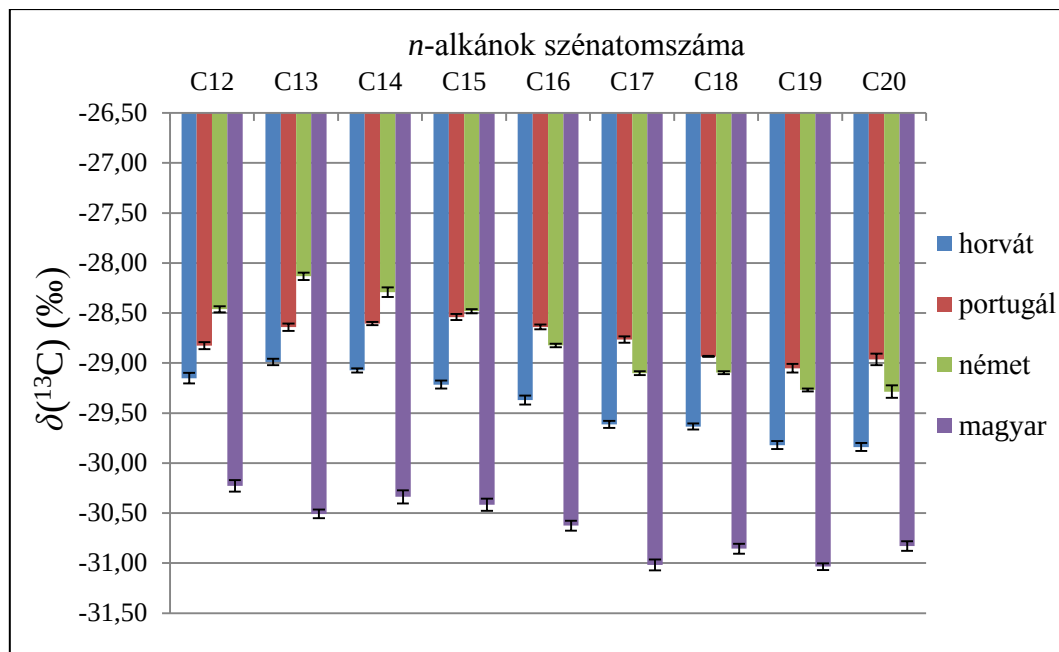
öt referenciagáz csúcs, valamint a kromatogram végén még egy referenciagáz csúcs, melynek beinjektálása az izotóparány-mérő tömegspektrométer kalibrációja miatt szükséges. Ezen a kromatogramon valójában három kromatogram van egymásra vetítve, a 44-es (piros), a 45-ös (kék) és a 46-os (zöld) tömegszámú szén-dioxid molekulák csúcsai.



20. ábra – Szilikagélen végzett frakcionálással és karbamidos klatrátképzéssel előkészített minta GC-IRMS kromatogramja.

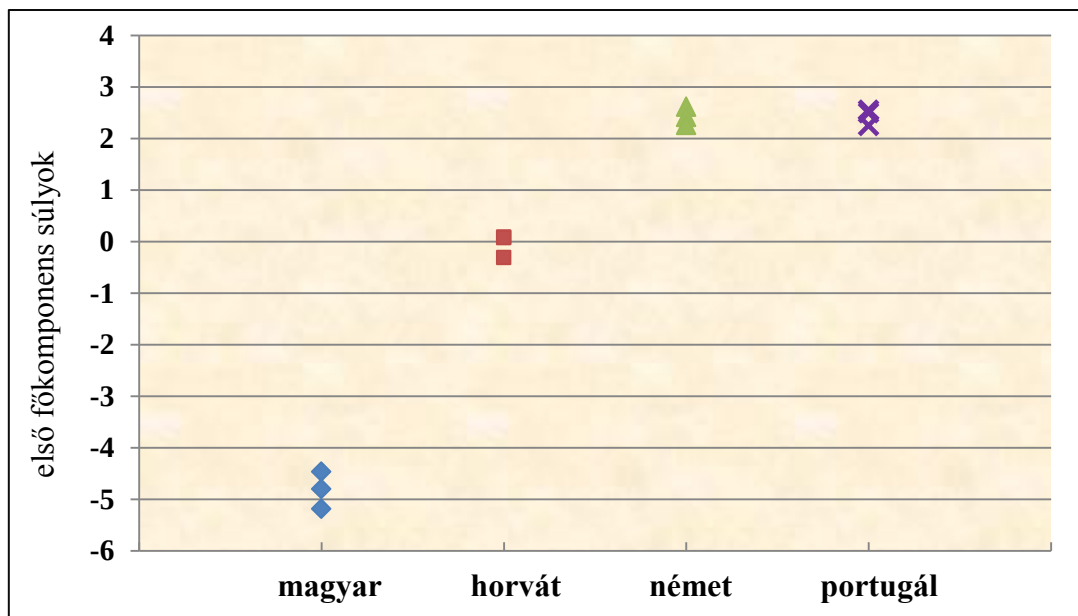
4.2.3. Gázolajok eredetének vizsgálata $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparány alapján főkomponens-analízissel

A négy különböző országból származó gázolajmintákban jelenlévő n -alkánok $\delta(^{13}\text{C})$ értékeit a 21. ábra mutatja. A ^{13}C dúsulási faktorok szórása csak a C_{12} - C_{20} szénatomszámú n -alkánok esetén volt megfelelően kicsi a főkomponens-analízishez.

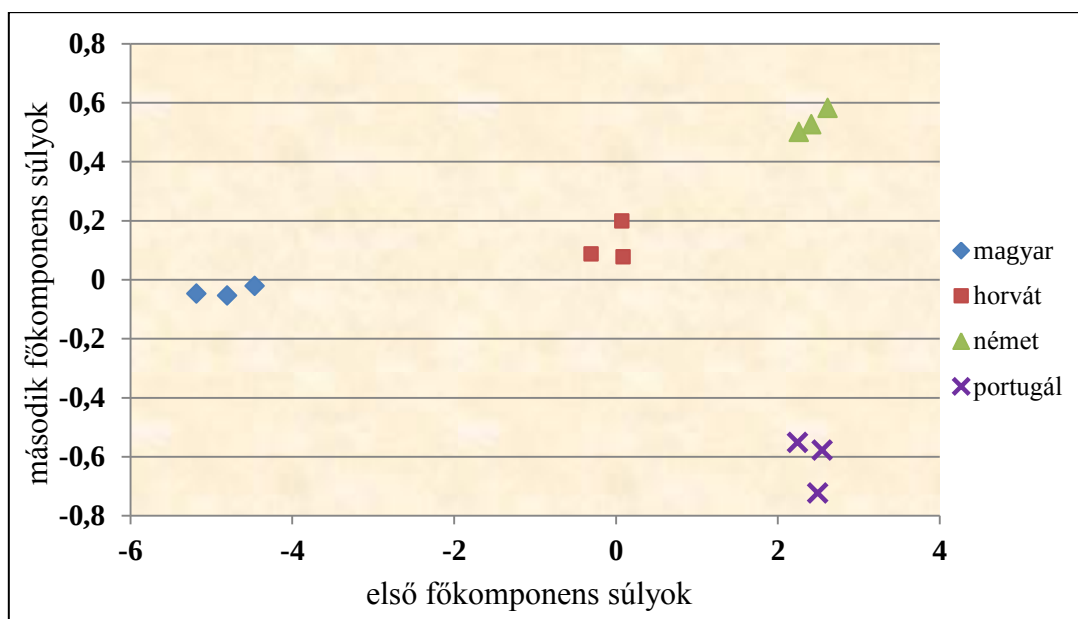


21. ábra – A vizsgált gázolajok különböző szénatomszámú n -alkánjainak $\delta(^{13}\text{C})$ értékei.

Az első főkomponens az adatok varianciájának a 97,7%-át, a második főkomponens az 1,93%-át magyarázza. Az első főkomponensek alapján (22. ábra) a portugál és a német minta hasonlónak bizonyul, ez alapján nem különböztethető meg. Ha azonban az első és második főkomponenst is vizsgáljuk (23. ábra), akkor már a német és portugál minta is megkülönböztethető, jól elkülönülnek az első két főkomponens által kifeszített síkban. Tehát a különböző helyről származó gázolajok a szénizotóp-ujjlenyomatuk alapján PCA segítségével megkülönböztethetők.



22. ábra – A $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ izotóparányok első főkomponens súlyai.



23. ábra – A gázolajok az első és a második főkomponens súlyok által kifeszített síkban.

5. Összefoglalás

Tudományos diákköri munkám során optimalám egy gázolajok *n*-alkán-tartalmának komponens-specifikus stabil szénizotóp-analízisére alkalmas minta-előkészítési módszert.

Ehhez a karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítést választottam. A technika fejlesztéséhez öt paramétert optimalám. Megállapítottam, hogy a klatrátképzéshez a metanol a legalkalmasabb aktivátor. A 6 g karbamidhoz alkalmazott metanol mennyisége 12 ml. Vizsgáltam az aktiválási idő változtatását is, ezekből a kísérletekből az adódott, hogy külön aktiválási időre nincs szükség. A klatrátképzéshez szükséges rázatási időre 5 percet állapítottam meg, a klatrátképzés hőmérsékletére pedig 25°C adódott ideális értéknek. Az általam kidolgozott karbamidos minta-előkészítési módszer a korábban publikált módszereknél jóval rövidebb, egyszerűbb, ugyanakkor hatékony az *n*-alkánok visszanyerésének szempontjából. A gázolajokban jelenlévő FAMEs eltávolításához szükséges a gázolaj előzetes frakcionálása szilikagélen, melyet egy magyar előszabvány alapján végeztem. Ebben a lépésben kapott alifás frakción végrehajtva a karbamidos minta-előkészítést, az *n*-hexános frakció az *n*-alkánokat tartalmazza, de nincsenek benne jelen a zsírsav-metilészterek.

A kifejlesztett minta-előkészítési módszer alkalmazhatóságát vizsgáltam a GC-IRMS méréshez. Megállapítottam, hogy sem a szilikagélen végzett frakcionálás, sem a karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítés nincs hatással az *n*-alkánok $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ arányára, így a kidolgozott technika alkalmas gázolajok *n*-alkán-tartalmának komponens-specifikus stabil szénizotóp-analízisére. A kidolgozott minta-előkészítést és a GC-IRMS mérést alkalmaztam négy különböző eredetű gázolajminta vizsgálatában, és megállapítottam, hogy a különböző származási helyű dízelolaj minták *n*-alkán-tartalmuk $\delta(^{13}\text{C})$ értékei alapján főkomponens-analízis segítségével megkülönböztethetők.

Az alkalmazott szilikagélen végzett frakcionálás és az általam optimalt karbamidos klatrátképzésen alapuló minta-előkészítési technika, illetve az alkalmazott GC-IRMS mérési módszer tehát alkalmas különböző földrajzi eredetű gázolajminták megkülönböztetésére.

Köszönetnyilvánítás

Elsőként témavezetőimnek, Dr. Eke Zsuzsannának és Novák Mártonnak szeretnék köszönetet mondani, akiknek tanácsai, javaslatai, útmutatásai nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönöm az EKOL hallgatóinak és dolgozóinak a dolgozatomhoz nyújtott segítséget, különösképpen Bodai Zsolt PhD hallgatónak, Nyiri Zoltán PhD hallgatónak és Kirchkeszner Csaba BSc hallgatónak, akik a dolgozatom elkészítéséhez értékes megjegyzésekkel, észrevételekkel, kritikával járultak hozzá. Külön köszönettel tartozom Kirchkeszner Csabának a minta-előkészítések és mérések során nyújtott sok hasznos technikai információért és segítségért, illetve a dolgozatommal kapcsolatos kimerítően részletes észrevételekért.

A szükséges készülékek, vegyszerek és laboratóriumi eszközök biztosításáért az EKOL fenntartóinak: az ELTE-nek és a WESSLING Közhasznú Non-Profit Kft.-nek tartozom köszönettel.

Köszönettel tartozom a Bűnügyi Szakértői és Kutatóintézet Szerves Kémiai Analitikai Osztályának, amiért a szükséges mérésekhez a rendelkezésemre bocsátották a GC-IRMS készüléket.

A statisztikai elemzésekért köszönetet szeretnék mondani Dr. Kovács Józsefnek és Magyar Norbertnek az Általános és Alkalmazott Földtani Tanszékről.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani családomnak, barátaimnak a támogatásért, különösképpen Vörös Tamásnak az ösztönzésért és a dolgozatom többszöri átolvasásáért.

Irodalomjegyzék

- [1] Zhendi Wang, Scott A. Stout 2007: Oil Spill Environmental Forensics. Fingerprinting and Source Identification. – Academic Press, pp. 4-36.
- [2] James G. Speight 2014: The Chemistry and Technology of Petroleum – Taylor & Francis Group, LLC, pp. 739-740., pp. 235-238.
- [3] Kenneth E. Peters, Clifford C. Walters, J. Michael Moldowan 2005: The Biomarker Guide Volume 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. – Cambridge University Press, pp. 3.
- [4] Fekete Jenő: Olajmeghatározási módszerek 1. rész. – *Műszerügyi és mérés technikai közlemények*, 2003, **39** (71)
- [5] Zhendi Wang, Merv Fingas, David S. Page: Oil spill identification. – *Journal of Chromatography A*, 1999, **843**, pp. 369-411.
- [6] Kremmer Tibor, Torkos Kornél 2010: Elválasztástechnikai módszerek elmélete és gyakorlata. – *Akadémiai Kiadó*, Budapest
- [7] Zhendi Wang, Merv Fingas: Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. – *Marine Pollution Bulletin*, 2003, **47**, pp. 423-452.
- [8] NORDTEST PROJECT, 2002. – Revision of the Nordtest Methodology for Oil Spill Identification.
- [9] Torsten C. Schmidt, Maik. A. Jochmann: Origin and Fate of Organic Compounds in Water: Characterization by Compound-Specific Stable Isotope Analysis. – *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2012, **5**, pp. 133-155.
- [10] Jan Beens, Robert Tijssen, Jan Blomberg: Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC x GC) as a Diagnostic Tool – *Journal of High Resolution Chromatography*, 1998, **21**, pp. 63-64.
- [11] Laurence Mansuy, R. Paul Philip, Jon Allen: Source Identification of Oil Spills Based on the Isotopic Composition of Individual Components in Weathered Oil Samples. – *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**, pp. 3417-3425.

- [12] K. M. Rogers, M. M. Savard: Detection of petroleum contamination in river sediments from Quebec City region using GC-IRMS. – *Organic Geochemistry*, 1999, **30**, pp. 1559-1569.
- [13] Yongge Sun, Guoying Sheng, Ping'an Peng, Jiamo Fu: Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan basin, north-western China. – *Organic Geochemistry*, 2000, **31**, pp. 1349-1362.
- [14] Rupert L. Hough, Martin Whittaker, Anthony E. Fallick, Tom Preston, John G. Farmer, Simon J.T. Pollard: Identifying source correlation parameters for hydrocarbon wastes using compound-specific isotope analysis. – *Environmental Pollution*, 2006, **143**, pp. 489-498.
- [15] Yun Li, Yongqiang Xiong, Wanying Yang, Yueliang Xie, Siyuan Li, Yongge Sun: Compound-specific stable carbon isotopic composition of petroleum hydrocarbons as a tool for tracing the source of oil spills. – *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58**, pp. 114-117.
- [16] Bent Barman Skaare, Morten Schaanning, Pål Tore Mørkved: Source identification for oil-based drill cuttings on the seabed based on stable carbon isotopes. – *Environmental Chemistry Letters*, 2009, **7**, pp. 183-189.
- [17] Su-Young Heol, Woo-Jin Shin, Sin-Woo Lee, Yeon-Sik Bong and Kwang-Sik Lee: Using stable isotope analysis to discriminate gasoline on the basis of its origin. – *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 2012, **26**, pp. 517-522.
- [18] Scott D. Harvey, Kristin H. Jarman, James J. Moran, Christina M. Sorensen, Bob W. Wright: Characterization of diesel fuel by chemical separation combined with capillary gas chromatography (GC) isotope ratio mass spectrometry (IRMS). – *Talanta*, 2012, **99**, pp. 262-269.
- [19] Eric Lichtfouse: Compound-specific isotope analysis (CSIA). Application to archaeology, biomedical sciences, biosynthesis, environment, extraterrestrial chemistry, food science, forensic science, humic substances, microbiology, organic geochemistry, soil science and sport. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2000, **14** (15), pp. 1337-1444.
- [20] Alex L. Sessions: Isotope-ratio detection for gas chromatography. – *Journal of Separation Science*, 2006, **29**, pp. 1946-1961.

- [21] W. Meier-Augenstein: Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry – *Journal of Chromatography A*, 1999, **842**, pp. 351-371.
- [22] J. Thomas Brenna, Thomas N. Corso, Herbert J. Tobias, Richard J. Caimi: High-precision continuous-flow isotope ratios mass spectrometry. – *Mass Spectrometry Reviews*, 1997, **16**, pp. 227-258.
- [23] IsoPrime GC User's Manual, IsoPrime kiadvány, 2006
- [24] Hortobágyi István, Rajkovits Zsuzsanna, Wajand Judit 2001: Matematikai, fizikai, kémiai összefüggések. Négyjegyű függvénytáblázatok. – *Konsept-H Könyvkiadó*, Piliscsaba
- [25] Karisa M. Pierce, Janiece L. Hope, Kevin J. Johnson, Bob W. Wright, Robert E. Synovec: Classification of gasoline data obtained by gas chromatography using a piecewise alignment algorithm combined with feature selection and principal component analysis. – *Journal of Chromatography A*, 2005, **1096**, pp. 101-110.
- [26] Thomas J. Boyd, Christopher L. Osburn, Kevin J. Johnson, Keri B. Birgl, Richard B. Coffin: Compound-Specific Isotope Analysis Coupled with Multivariate Statistics to Source-Apportion Hydrocarbon Mixtures. – *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, pp. 1916-1924.
- [27] Horvai György 2001: Sokváltozós adatelemzés (Kemometria). – *Nemzeti Tankönyvkiadó*, Budapest
- [28] Jonathan W. Steed, Jerry L. Atwood 2009: Supramolecular Chemistry. – John Wiley & Sons, pp. 2-4., pp. 393-395.
- [29] Aditi Sangal 2010: Krishna's Advanced Organic Chemistry I. – Krishna Prakashan Media (P) Ltd., pp. 87-89.
- [30] M. F. Bengen: Mein Weg zu den neuen Harnstoff-Einschluß-Verbindungen. – *Angewandte Chemie*, 1951, **63**, pp. 207-208.
- [31] Robert W. Schiessler, David Flitter: Urea and Thiourea Adduction of C₅-C₄₂-Hydrocarbons. – *Journal of the American Chemical Society*, 1952, **74**, pp. 1720–1723

- [32] Báthory József, Ország: A karbamidos adduktképzés IX. Kísérletek új karbamidos adduktképzési módszerekkel. – *Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet Kiadványai*, 1964, **301**
- [33] A. A. Lappas, D. Patiaka, D. Ikonou, and I. A. Vasalos: Separation and Characterization of Paraffins and Naphthenes from FCC Feedstocks – *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, **36**, pp. 3110-3115.
- [34] Chukwuemeka A. Nwadinigwe, Ifeyinwa O. Nwobodo: Analysis of *n*-paraffins in light crudes: molecular sieve and urea adduction techniques revisited. – *Fuel*, 1994, **73**, pp. 779-782.
- [35] J. R. Marquart, G. B. Dellow, E. R. Freitas: Determination of Normal Paraffins in Petroleum Heavy Distillates by Urea Adduction and Gas Chromatography – *Analytical Chemistry*, 1968, **40**, pp. 1633-1637.
- [36] MAGYAR ELŐSZABVÁNY – MSZE 20361. Útmutató környezetvédelmi talaj- és vízvizsgálatokhoz. A szénhidrogének meghatározására vonatkozó analitikai szabványok és eljárások áttekintése.
- [37] F. M. Lanças, E. Carrilho, G. H. N. Deane, M. C. F. Camilo: Group-Type Fractionation of Petroleum and Alternative Fuels by Column Liquid Chromatography. – *Journal of High Resolution Chromatography*, 1989, **12**, pp. 368-371.
- [38] Joachim Bundt, Walter Herbel, Hans Steinhart, Stefan Franke, Wittko Francke: Structure-Type Separation of Diesel Fuels by Solid Phase Extraction and Identification of the Two- and Three-Ring Aromatics by Capillary GC-Mass Spectrometry. – *Journal of High Resolution Chromatography*, 1991, **14**, pp. 91-98.
- [39] Lloyd R. Snyder: Applications of Linear Elution Adsorption Chromatography to the Separation and Analysis of Petroleum. I. Compound Class Separations over Alumina and Silica. – *Analytical Chemistry*, 1961, **33**, pp. 1527-1534.
- [40] C. E. Rovere, J. Ellis, P. T. Crisp: Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Shale Oils by Low Pressure Liquid Chromatography. – *Fuel*, 1989, **68**, pp. 249-251.

[41] Ph. Garrigues, J. Bellocq: Rapid Cleanup of Natural Organic Extracts for the Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Solid Phase Extraction. – *Journal of High Resolution Chromatography*, 1989, **12**, pp. 400-403.

[42] Akira Obuchi, Hyogoro Aoyama, Akihiko Ohi, Hideo Ohuchi: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Diesel Exhaust Particulate Matter and Diesel Fuel Oil. – *Journal of Chromatography*, 1984, **312**, pp. 247-259.