



Quantificazione di ammine aromatiche in benzine tramite GC-VUV

L'efficienza dei veicoli è un fattore chiave per contribuire in modo significativo alla riduzione delle emissioni di gas serra (GHG) e all'accelerazione della decarbonizzazione del settore dei trasporti su strada. Questo miglioramento può essere ricercato in una migliore efficienza meccanica del motore come anche da un miglior combustibile. Concawe, l'associazione europea dei raffinatori che svolge attività di ricerca nel campo dei prodotti petroliferi, ha condotto uno studio teorico sull'impatto delle emissioni di CO₂ e sulla fattibilità tecnica della produzione di benzine ad alto numero di ottani (HOP – high-octane petrol) ottenendo risultati promettenti (1). I risultati dello studio hanno mostrato che l'utilizzo di benzina HOP può aumentare l'efficienza del motore fino all'1% per ogni punto di aumento del numero di ottano di ricerca (RON) rispetto alla benzina standard a 95 e 98 ottani. Ciò si traduce in una riduzione delle emissioni di CO₂.

Una particolare classe di composti, tra i miglioratori ottanici (octane booster) che possono essere presenti nelle benzine HOP è quella delle ammine aromatiche, in particolare le molecole:

- anilina (CAS 62-53-3)
- N-metil-anilina (CAS 100-61-8)
- N,N-dimetilanilina (CAS 121-69-7)
- N-etilanilina (CAS 103-69-5).

Al giorno d'oggi questa classe di composti può essere addizionata alle benzine e non è previsto un limite di specifica.

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di mettere a punto un metodo GC-VUV per quantificare ammine aromatiche nelle benzine da autotrazione unitamente all'analisi per composti DHA (detailed hydrocarbon analysis) e classi PIONA (paraffine, isoparaffine, olefine, nafteni e aromatici). I dati ottenuti sono stati confrontati con valori di azoto totale ottenuti in chemiluminescenza.



GC 8890 Agilent - VGA-100 VUV ANALYTICS

VUV - Vacuum ultra violet detector:

Nella regione spettrale compresa tra i 120 e 240 nm, molti composti organici presentano un forte assorbimento riconducibile a transizioni elettroniche proibite a lunghezze d'onda più alte, zone tipiche dell'ultravioletto vicino e del visibile. I fotoni caratteristici del Vacuum Ultraviolet (VUV) presentano energia tale da indurre transizioni elettroniche virtualmente in tutte le molecole coinvolgendo gli stati $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ rendendo così analizzabili anche semplici alcani. La possibilità di registrare uno spettro riconducibile a queste transizioni elettroniche molecolari consente quindi di riconoscere in modo univoco molecole e classi (es. DHA, PIONA). Il rivelatore per GC VGA-100 opera nella zona del Vacuum Ultraviolet (VUV) e consente di effettuare analisi sia qualitative che quantitative. Gli spettri di assorbimento sono specifici per ciascun composto e forniscono una selettività senza precedenti tanto da consentire l'identificazione univoca di composti in miscele complesse, compresi isomeri coeluiti (brevetto VUV).

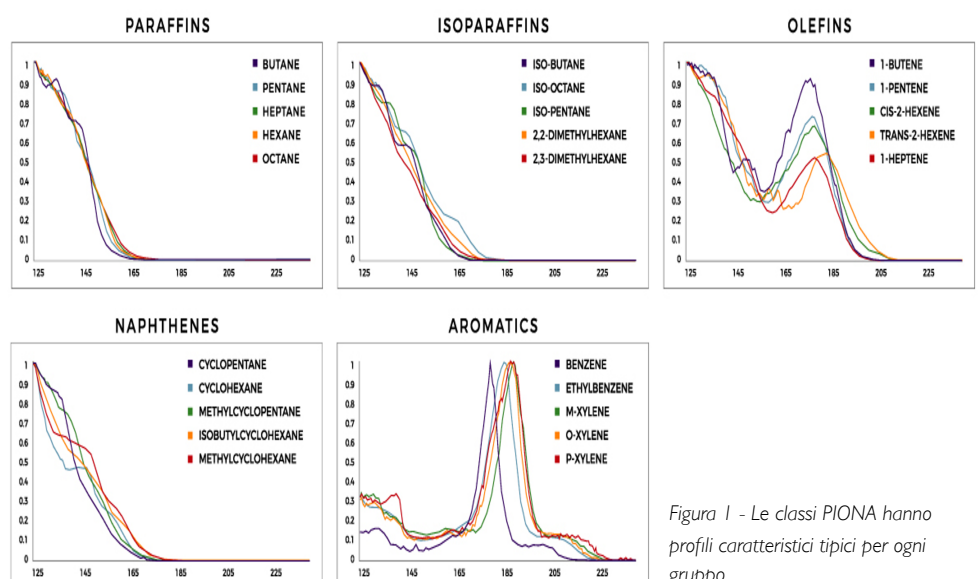


Figura 1 - Le classi PIONA hanno profili caratteristici tipici per ogni gruppo.

Messa a punto del metodo:

Il detector VUV VGA100 viene fornito con un metodo DHA (detailed hydrocarbon analysis) per determinare le principali molecole elencate dal metodo ASTM 6730; questo metodo però non prevede la speciazione di nessuna ammina aromatica. Si è quindi modificato il metodo in modo da avere una migliore separazione cromatografica sulle molecole di interesse.

Inserimento in libreria VUV e calcolo dei fattori di risposta:

Sono stati preparati standard per pesata delle molecole di interesse in diclorometano in modo da inserire in libreria gli spettri mancanti. Assieme al composto azotato è stata aggiunta una quantità nota di toluene in modo da poter calcolare il fattore di risposta secondo la formula:

$$\frac{RRF_2}{RRF_1} = \frac{M_2}{M_1} \frac{A_1}{A_2}$$

Dove M_2 / M_1 è la massa relativa dei due e A_1 / A_2 è il rapporto tra le aree misurate.

Successivamente, è stato calcolato l'indice di ritenzione secondo Kovats con la formula:

$$RI_i = 100 * \left[n + \frac{t_i - t_n}{t_{n+1} - t_n} \right]$$

Dove t_n e t_{n+1} sono i tempi di ritenzione dell'alcane successivo e precedente e n è il numero di atomi di carbonio dell'alcane precedente al picco di interesse.

Gli spettri dei composti puri sono distinguibili in modo netto l'uno dall'altro e descrivono le transizioni elettroniche molecolari tipiche di ogni struttura.

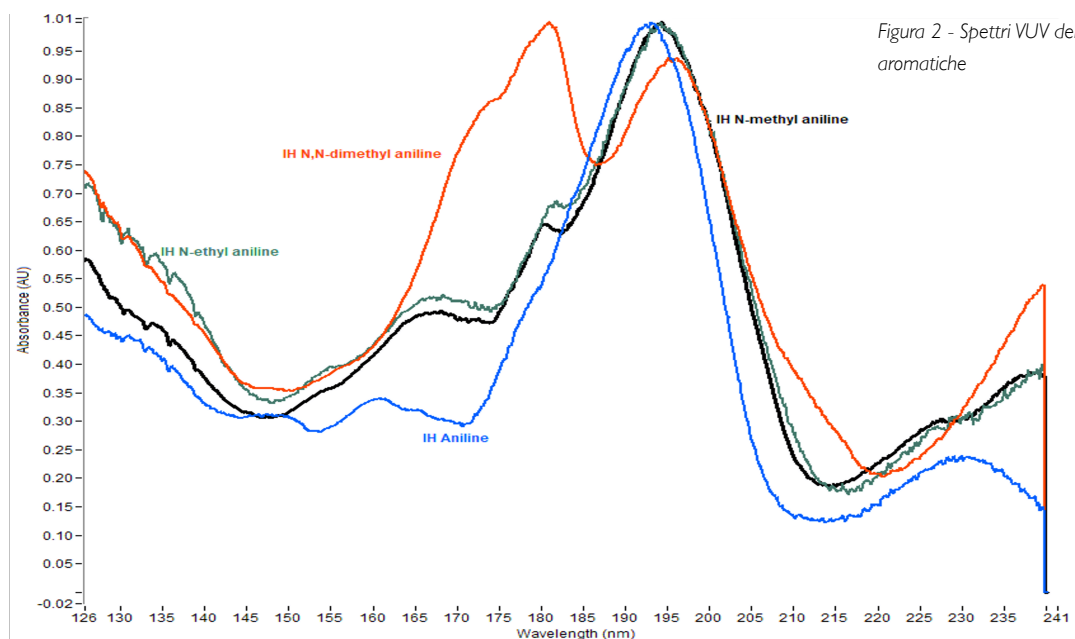


Figura 2 - Spettri VUV delle ammine aromatiche

Si può notare come il picco a 195 nm è caratteristico degli anelli aromatici e si sposta a lunghezze d'onda λ più alte all'aumentare del numero di sostituenti alchilici legati all'azoto. Questo perché i gruppi sostituenti $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$ e $-NHCH_2CH_3$ agiscono da attivanti forti sull'anello ("pompe di elettroni") agevolando la risonanza del sistema aromatico e quindi la transizione elettronica.

Di conseguenza, una transizione elettronica facilitata è sinonimo di assorbimenti a λ più alte perché, secondo la legge di Plank, vale che:

$$E = \frac{c}{\lambda}$$

Dove E è l'energia associata al fotone e λ la lunghezza d'onda. Segue quindi un rapporto inversamente proporzionale tra E e λ .

Di seguito i valori ottenuti:

		CAS	RRF	RI (Kovats non polare)
Anilina	<chem>Nc1ccccc1</chem>	62-53-3	0,211	950
N-metil-anilina	<chem>CNc1ccccc1</chem>	100-61-8	0,236	1038
N-etil-anilina	<chem>CCNc1ccccc1</chem>	121-69-7	0,256	1069
N,N-dimetil-anilina	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>	103-69-5	0,243	1104

I fattori di risposta ottenuti sono tutti molto simili e questo non è sorprendente dato che la struttura molecolare delle ammine in oggetto è molto simile e quindi, di conseguenza, anche il loro coefficiente di estinzione molare.

Risultati:

Per prima cosa si è valutata la quantificazione di un'ammina aromatica presa come riferimento (N-metilnilina) in campioni standard costruiti per pesata a partire da benzine. La quantificazione risulta essere accurata come si può vedere dalla retta di calibrazione ottenuta:

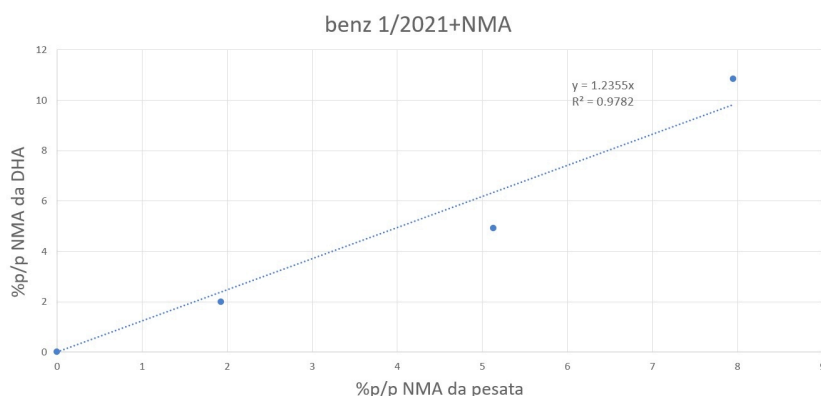
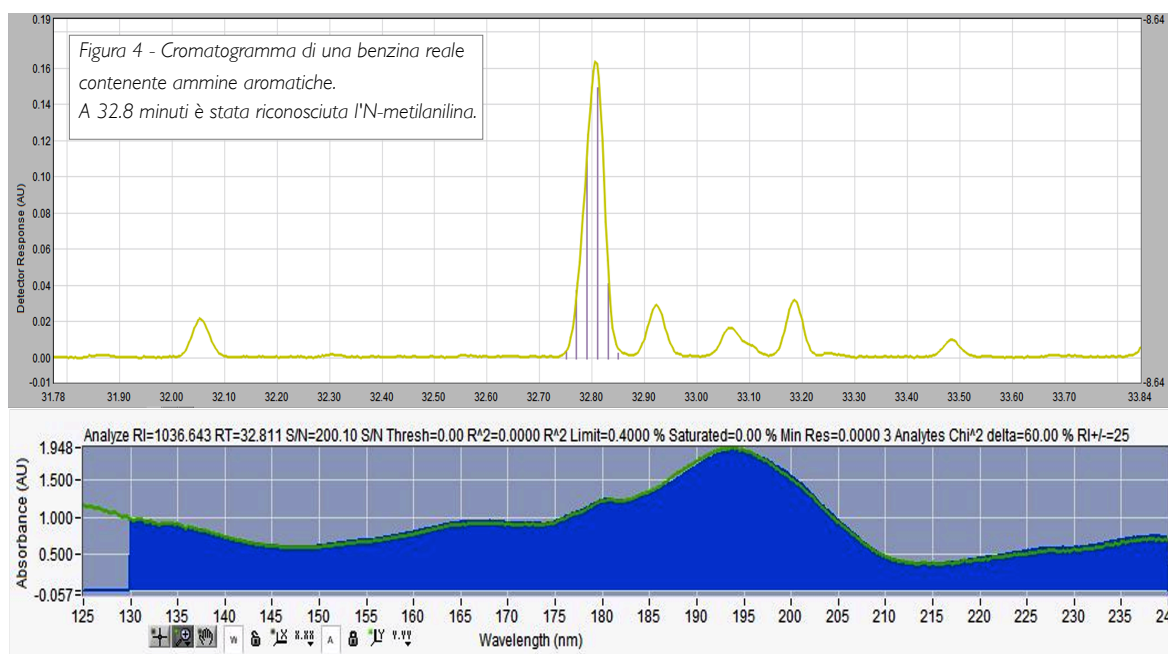


Figura 3 - retta di calibrazione ottenuta da tre spike in una benzina esente da ammine aromatiche.

A questo punto sono stati analizzati campioni di benzine reali in cui non era noto il quantitativo di ammine aromatiche. Di seguito (Fig. 4) il cromatogramma di una benzina contenente N-metilnilina.



Come si può vedere in Fig. 5, il software ha automaticamente riconosciuto una coeluzione tra l'N-metilnilina e 1,3-Dietilbenzene assegnando correttamente a entrambi gli analiti il contributo in massa. Questo perché gli spettri delle due molecole sono differenti e concorrono entrambi a formare lo spettro UV totale.

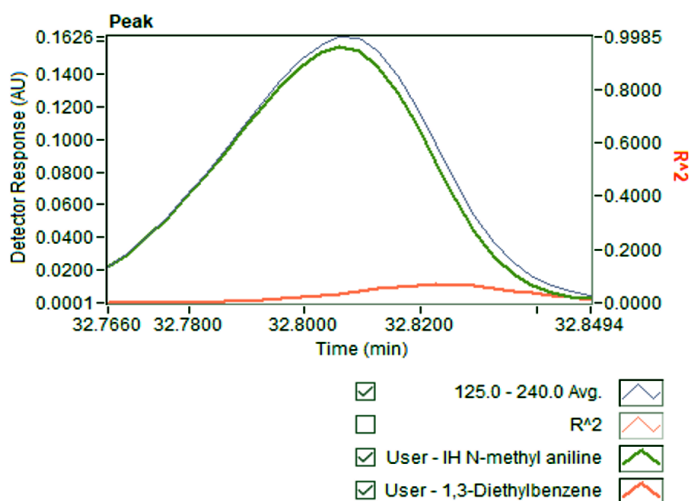


Figura 5 - Coeluzione tra NMA e 1,3-Dietilbenzene. In blu il picco cromatografico totale e in rosso l'assegnazione fatta in automatico dal software che deconvolve la coeluzione dei due composti.

	N-metilnilina	1,3-Dietilbenzene
Area assegnata	94.3%	5.7%

Confronto con analisi svolte in chemiluminescenza (dato di azoto totale):

	NMA (mg/mL)	N da NMA (mg/kg)	N (mg/kg) ottenuto in chemiluminescenza
Benzina A	27.11	4529	4943
Benzina B	25.49	4361	4734

Dal confronti tra le tecniche si nota che i dati VUV sono molto prossimi a quelli ottenuti con l'analisi elementare in chemiluminescenza che determina l'azoto come totale. La sottostima del VUV può essere riconducibile al fatto che alcuni composti azotati presenti nella benzina possano non essere ammine aromatiche ma altri composti azotati, probabilmente inorganici.

Conclusioni:

Tramite GC-VUV è stato possibile implementare un metodo DHA esistente aggiungendo composti estranei al metodo originale. Questo vantaggio è caratteristico di una tecnica versatile come quella VUV e può essere estesa anche ad altri composti di interesse.

Ringraziamenti:

Un particolare ringraziamento va alla Dott.ssa Martina Martini e al Dott. Simone Lixi di Innovhub Stazioni Sperimentali per l'Industria, San Donato Milanese.

Note:

(1) Valdenaire, D.; Hamje, H. High-Octane Petrol (HOP) Study: Making Gasoline Relevant for the Future of Road Transport; Concawe: Brussels, 2019. www.concawe.eu/wp-content/uploads/HOP-28.1.pdf

Autore:

Dr. Federico Sacco - Material Market and Spectroscopy Specialist - SRA Instruments - Italy

