

Comunicación Técnica

Determinación de aditivos oxigenados en gasolinas mexicanas por cromatografía de gases-espectrometría de masas

Jorge Alberto García Martínez

Gerencia de Laboratorio Central del Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas 152.
Col. San Bartolo Atepehuacan, México 07730 D.F., Tel: 5333-4080; Fax: 5368-2968. E-mail: jgarcia@www.imp.mx

Recibido el 24 de agosto de 1999; aceptado el 6 de junio del 2000

Resumen. La reformulación de gasolinas mexicanas mediante la adición de *tert*-amil metil éter (TAME) trajo como consecuencia la coexistencia de esta sustancia con el metil *tert*-butil éter (MTBE) y la necesidad de desarrollar métodos analíticos que permitan efectuar la cuantificación de estos compuestos oxigenados. En este trabajo se presenta un método rápido y confiable para determinar, simultáneamente, MTBE y TAME en gasolina por cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). La determinación se efectúa utilizando tetracloruro de carbono (CCl_4) como estándar interno y las áreas de las señales correspondientes a los iones característicos de los éteres y del estándar, medidas en los fragmentogramas de masas extraídos por deconvolución de los datos almacenados en la computadora. El método demostró estar libre de interferencias de alcoholes que eventualmente pudieran estar presentes en la muestra. Se presentan sus datos de validación así como los resultados cuantitativos obtenidos al aplicarlo en el análisis de gasolinas comerciales y en el de mezclas sintéticas de éstas con MTBE y TAME, libres de alcoholes y en presencia de ellos. Su alcance se extiende a la capacidad de identificación de otros compuestos oxigenados en las gasolinas.

Palabras clave: Éter *tert*-butil metílico, éter *tert*-amil metílico, aditivos oxigenados, gasolinas, espectrometría de masas.

Abstract. The addition of *tert*-amyl methyl ether (TAME) to mexican gasolines occasioned the coexistence of this ether with the methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and the need to develop analytical methods to quantify these oxygenated components in gasoline. A reliable and fast method to determine simultaneously MTBE and TAME in gasoline by gas chromatography-mass spectrometry is presented in this work. The method is free of interferences of alcohols which could be eventually present in the sample. An internal standard and the area ratio of the characteristic ions of the ethers and the standard, measured in the mass fragmentograms extracted by deconvolution of the data stored in the computer, are used to carry out the determination. The quantitative results obtained from the analysis of unleaded mexican commercial gasolines and synthetic gasolines containing MTBE and TAME, without alcohols and with them, as well as the validation data are presented. Because the instrument is operated in scan mode it is possible to identify other oxygenated compounds in the gasolines as well.

Key words: *tert*-butyl methyl ether, *tert*-amil methyl ether, oxygenated additives, mass spectrometry.

Introducción

En virtud de que las emisiones de gases provenientes del parque vehicular son una de las principales fuentes de polución ambiental, la formulación de las gasolinas nacionales se ha sometido a profundos cambios con el propósito de disminuir los niveles de contaminación del medio ambiente y mejorar la calidad de los ecosistemas.

Puesto que al eliminar el plomo de la gasolina se reduce el número de octano, en muchos países se ha optado por adicionar compuestos oxigenados, tales como alcoholes y éteres de bajo peso molecular, para incrementar su octanaje y promover una combustión más completa de los hidrocarburos con la consecuente reducción de las emisiones de monóxido de carbono. Los éteres tienen ventajas significativas sobre los alcoholes ya que no presentan problemas de separación de fase y reducen las emisiones de hidrocarburos y la formación de ozono [1]. Entre los éteres más utilizados a nivel mundial están el MTBE y el TAME debido a que, además de producir

un notable incremento en el índice de octano y tener baja solubilidad en agua, su proceso de producción es sencillo y existe una buena disponibilidad de las materias primas para su elaboración [2].

En la ciudad de México el MTBE se incorporó a las gasolinas en 1989, y la composición se modificó, mediante la adición de TAME, en 1996. La cuantificación de estos aditivos en las gasolinas mexicanas se efectúa utilizando un método basado en la cromatografía de gases con detector de ionización de flama (DIL) [3]. Dado que en dicha metodología el tiempo de una corrida típica es de 140 min y su efectividad no ha sido probada en el caso de que se encuentren presentes otros compuestos oxigenados, tales como los alcoholes, se consideró interesante desarrollar un método alternativo que sea más rápido y efectivo. En el método presentado en esta comunicación la corrida analítica es más corta y elimina las interferencias de hidrocarburos que coeluyen con los éteres así como las de alcoholes que poseen de uno a cuatro átomos de carbono (C_1 a C_4).

Parte experimental

El método se desarrolló en un sistema acoplado de cromatógrafo de gases-detector selectivo de masas-estación de datos Hewlett Packard modelo 5890II-5971A-G1030A. Las muestras fueron introducidas a través del cromatógrafo y la separación de los componentes se efectuó en una columna capilar de sílica fundida (HP-5 M.S.) de 30 m de largo y 0.25 mm de d.i. con fase estacionaria de metil fenil silicón (95:5), enlazada químicamente, de 0.25 μm de espesor de película. La temperatura del inyector fue de 250 °C. La temperatura del horno del cromatógrafo se programó de 40 °C a 80 °C a 10 °C/min y posteriormente de 80 °C a 190 °C a 25 °C/min. El gas portador fue helio. El flujo de la columna fue de 1 mL/min y el flujo de viento de 300 mL/min. El detector selectivo de masas se operó en el modo de impacto electrónico, con energía de ionización de 70 eV, corriente de emisión de 200 μA y presión de 5×10^{-5} torr en la fuente de iones. La temperatura de la interfase entre el cromatógrafo y el detector se mantuvo en 280 °C. Los espectros se adquirieron en el intervalo de masas de 29 a 350 una a una velocidad de 0.8 barridos/seg. La escala de masas se calibró con perfluorotributilamina.

El procedimiento de análisis fue el siguiente: se prepararon cinco soluciones estándar consistentes en mezclas de MTBE y TAME en gasolina, en concentraciones de 1, 2, 4, 6 y 8 % vol de cada uno de los éteres. En cinco matraces volumétricos de 5 mL se depositaron 0.2 mL de CCl_4 y se aforaron a la marca con las soluciones estándar. Cada una de las soluciones conteniendo los éteres y CCl_4 se introdujo en el sistema analítico para obtener los fragmentogramas de masas de los iones de m/z 73 y m/z 117 y medir las áreas de las señales de los éteres. Se calcularon las relaciones de área m/z 73 / m/z 117 correspondientes al MTBE y TAME en cada una de ellas. Los valores obtenidos se graficaron en función de la concentración, en % vol, para elaborar la curva de calibración de cada uno de ellos. La ecuación de cada curva de calibración se estableció utilizando el método de los mínimos cuadrados. Las muestras se prepararon de la misma manera que las soluciones estándar. Un volumen de 0.2 μL se inyectó al sistema analítico y de los datos adquiridos se extrajeron las áreas de los iones de interés y el valor de la relación área m/z 73 / área m/z 117 se sustituyó en la ecuación de la curva de calibración correspondiente para calcular la concentración de los éteres. Todos los valores de las relaciones de área utilizadas en los cálculos se corrigieron con un blanco consistente en una mezcla de CCl_4 y gasolina, libre de MTBE y TAME, en la misma concentración usada en las soluciones empleadas para elaborar la curva de calibración y para preparar las muestras. La gasolina utilizada, libre de éteres, consistió en una mezcla de gasolinas primaria, catalítica y reformada en la proporción de 40:30:30.

Discusión y resultados

La determinación cuantitativa de un compuesto en una mezcla tan compleja como la gasolina es difícil, cuando se utiliza la cromatografía de gases con detectores convencionales, debido a que es necesario separarlo del resto de los componentes en un tiempo razonable. Sin embargo, cuando se utiliza un espectrómetro de masas acoplado a un cromatógrafo de gases se tiene la ventaja de que no siempre se requiere lograr una separación completa para obtener resultados cuantitativos confiables y la determinación puede llevarse a cabo en menos tiempo.

Los espectros de masas del MTBE y el TAME (Fig. 1) muestran que el pico base, en cada uno de ellos, es el ion de

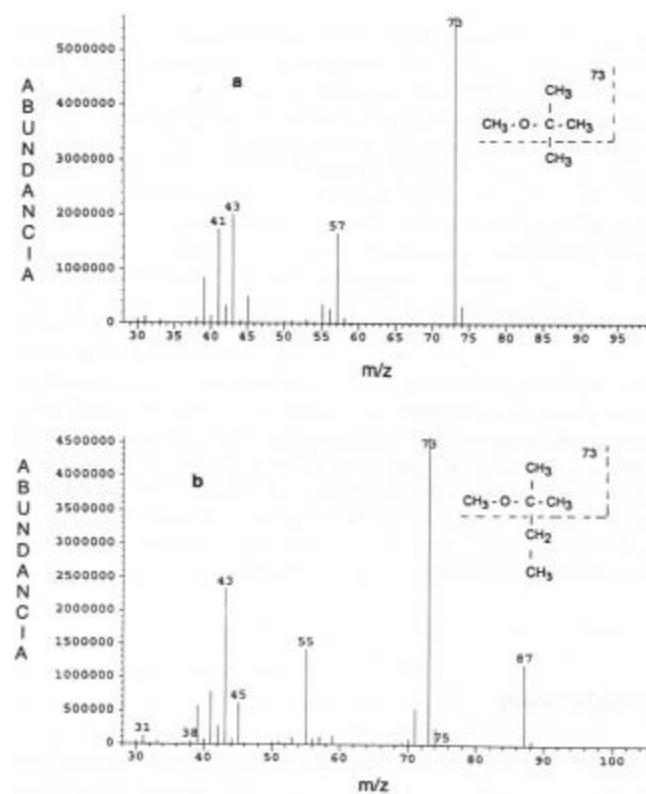


Fig. 1. Espectros de masas del MTBE (a) y TAME (b).

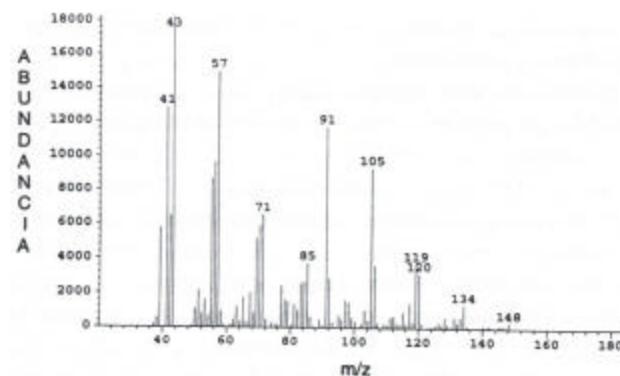


Fig. 2. Espectro de masas promedio de los componentes de una gasolina.

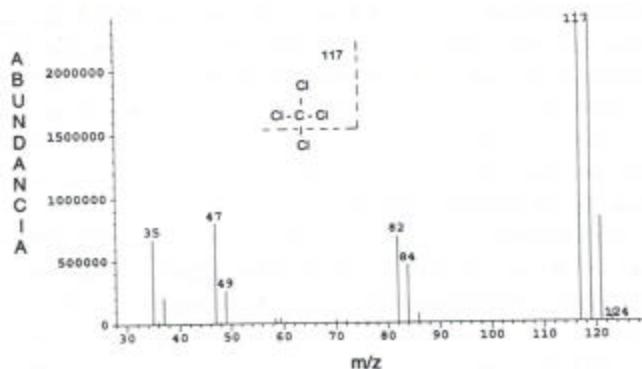


Fig. 3. Espectro de masas del CCl_4 .

m/z 73 originado por la ruptura del enlace $\text{C}-\text{C} \beta$ al átomo de oxígeno. En el caso del MTBE, el fragmento perdido es un radical metilo, mientras que en el caso del TAME, es un radical etilo. Puesto que la gasolina está compuesta exclusivamente por hidrocarburos parafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos, que no dan lugar a la formación de dicho ion o lo producen en una proporción muy pequeña (Fig. 2), éste se seleccionó como ion de cuantificación para relacionar su variación en intensidad con la concentración de los analitos.

La figura 3 muestra el espectro de masas del CCl_4 . El ion monoisotópico ${}^{12}\text{C}_{35}\text{Cl}_3^+$, de m/z 117, producido por la ruptura de un enlace $\text{C}-\text{Cl}$ se eligió como ion de referencia en la determinación ya que no es generado en intensidad apreciable por los componentes de la gasolina, ni tiene oportunidad de ser producido por los éteres debido a que el peso molecular de éstos es menor que el valor de ese ion. Por otra parte, el CCl_4 no produce iones de m/z 73 de tal manera que no existe interferencia cruzada entre los analitos y el estándar ya que el CCl_4 y el TAME tienen tiempos de retención muy cercanos, de 2.40 y 2.48 min respectivamente, bajo las condiciones de análisis usadas.

En la figura 4a se muestra una porción del cromatograma de la corriente iónica total (CCIT) de la gasolina libre de los éteres y del CCl_4 , mientras que en la figura 4b se muestra el de la misma gasolina a la que se adicionó MTBE, TAME y CCl_4 . En el CCIT de la segunda puede observarse que las señales en los tiempos de retención 1.92, 2.40 y 2.48 min son relativamente más grandes que las correspondientes en el CCIT de la primera. El incremento de esas señales se debe a la presencia de MTBE, CCl_4 y TAME, respectivamente. Los espectros de masas (Fig. 5) correspondientes a las señales de interés en el CCIT de la gasolina libre de éteres y de CCl_4 confirman que el MTBE coeluye con una parafina C_6 , el CCl_4 se sobrepone con una parafina C_7 y benceno, mientras que el TAME coeluye con una olefina y/o ciclopárafinas C_7 más una parafina del mismo número de carbonos. Puede notarse también que los hidrocarburos que coeluyen con los éteres originan un ion de m/z 73 con una intensidad que puede considerarse insignificante. El espectro de los compuestos que emergen con el CCl_4 no muestra iones de m/z 117.

Los fragmentogramas de m/z 73 y 117 producidos por la gasolina libre de los éteres y el estándar interno se muestran

en la figura 6. En el primero se observan señales, con una abundancia de 4080 y 915, en las regiones donde deben aparecer el MTBE y el TAME, mientras que el segundo no presenta ninguna señal donde se espera el CCl_4 . En la figura 7 se muestran los fragmentogramas de los mismos iones que son generados por la gasolina que contiene los éteres en una concentración de 1% vol cada uno y el estándar interno en una concentración de 2% vol. En estos fragmentogramas las señales de los éteres y del estándar son considerablemente más intensas que en los fragmentogramas de la gasolina que no contiene estos compuestos y, por consiguiente, la medida de sus áreas puede efectuarse adecuadamente.

En la figura 8 se muestran las curvas de calibración que se obtuvieron para cada analito al graficar los valores experimentales de la relación área de m/z 73 / área de m/z 117 correspondiente a cada éter, en función de su concentración en % vol.

La Tabla 1 muestra los parámetros de validación del método. La desviación estándar relativa se calculó analizando diez veces una misma mezcla sintética de gasolina conteniendo cada uno de los éteres en una concentración de 4% vol. El % de recuperación se determinó analizando diez diferentes mezclas sintéticas de gasolina con una concentración de cada uno de los analitos igual a 5% vol.

La aplicación del método al análisis de mezclas sintéticas de gasolinas con concentraciones conocidas de los analitos produjeron los resultados que se presentan en la Tabla 2 y muestran que la concentración medida de los éteres está en concordancia con los valores reales.

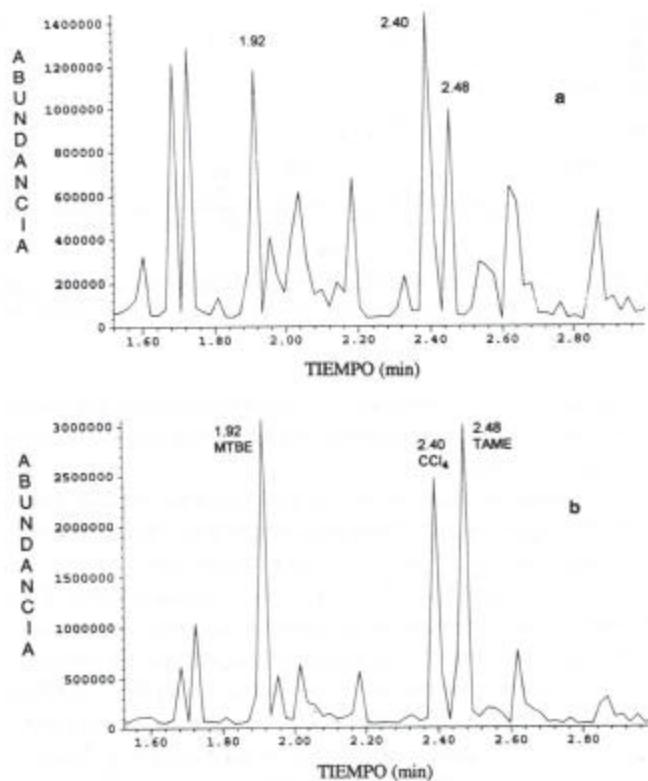


Fig. 4. Porciones de los cromatogramas de la gasolina libre de MTBE, TAME y CCl_4 (a); y de la que contiene MTBE, TAME y CCl_4 (b).

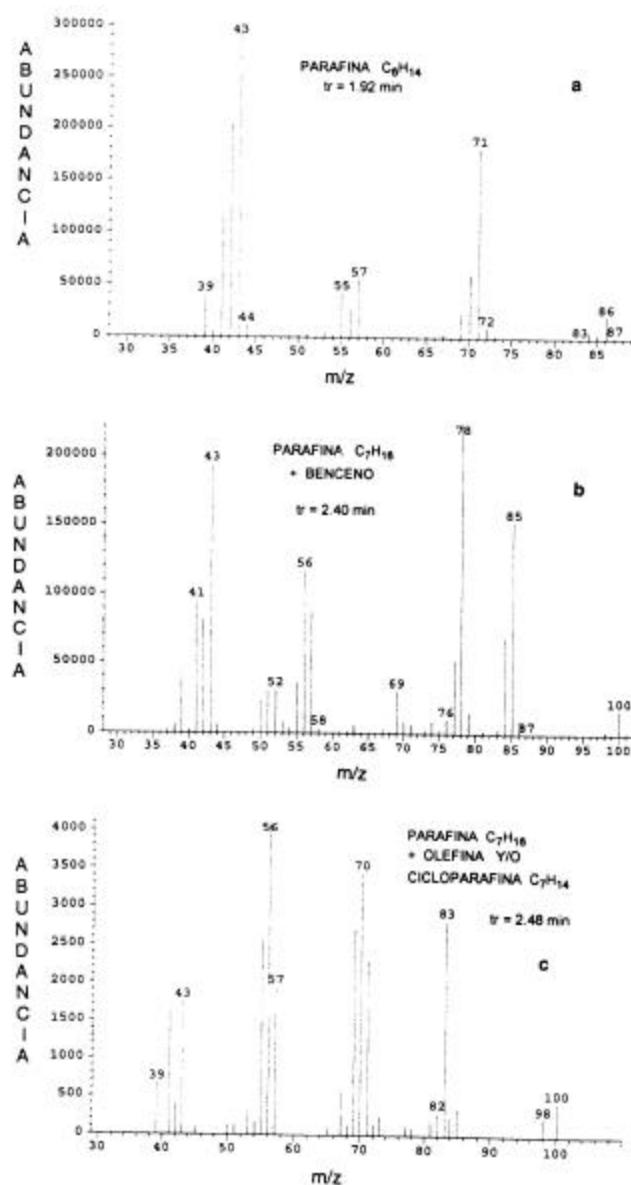


Fig. 5. Espectros de masas obtenidos en los tiempos de retención (tr) 1.92, 2.40 y 2.48 min del CCIT de la gasolina sin MTBE, TAME ni CCl₄ (a, b, c).

En la Tabla 3 se muestra la concentración de los éteres determinada en algunas muestras de gasolinas comerciales de la ciudad de México.

En virtud de que los alcoholes también actúan como fuente de oxígeno e incrementan el número de octano existe la posibilidad de que pudiesen encontrarse presentes en la gasolina por adición deliberada o por contaminación. Para establecer si su presencia en la gasolina causaría alguna interferencia en este método, se preparó una mezcla de metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *ter*-butanol, MTBE, TAME y CCl₄. La separación de los alcoholes y los éteres, en las condiciones de análisis que se utilizaron, se muestra en la figura 9. Puede notarse que únicamente se presenta coelución entre el MTBE y el *n*-propanol; sin embargo, éste y los otros alcoholes con uno a tres átomos de carbono no tienen oportunidad de

producir iones de m/z 73 debido a que su peso molecular es menor que este valor. El *ter*-butanol, de peso molecular 74, tampoco lo origina; su fragmentación dominante es la ruptura del enlace b al oxígeno que da lugar al ion de m/z 59 como pico base del espectro (Fig. 10). Estas observaciones permitieron concluir que estos alcoholes no producen ninguna contribución a la intensidad del ion m/z 73.

Para confirmar que los alcoholes no presentan interferencias en el método se prepararon mezclas sintéticas de gasolina conteniendo concentraciones conocidas de los éteres y 5% vol de cada uno de los alcoholes, y se analizaron siguiendo el método. La comparación de los resultados obtenidos en la determinación de los éteres en las mezclas sintéticas, sin alcoholes y con ellos, se muestra en la tabla 4. Los resultados obtenidos demuestran que los alcoholes añadidos no interfieren en la determinación.

Puesto que el espectrómetro se opera en el modo de barrido es posible llegar a establecer la identidad de los alcoholes presentes en la muestra sin importar que coeluyan con los hidrocarburos de la gasolina. La figura 11a muestra el espectro obtenido en el tiempo de retención de 1.66 min del CCIT de una gasolina con MTBE, TAME y alcoholes, donde se pueden distinguir los picos característicos del etanol y de una parafina en C₅. En la figura 11b se encuentra el espectro del etanol puro.

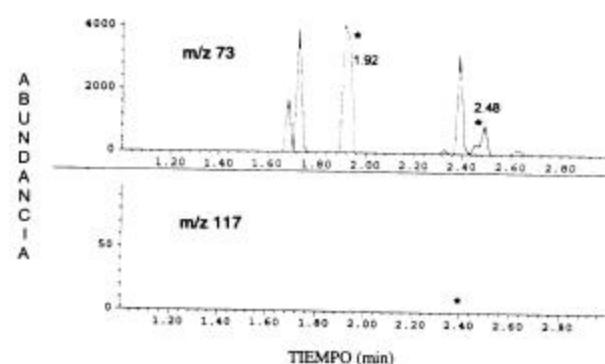


Fig. 6. Fragmentogramas de masas de los iones de m/z 73 y m/z 117 obtenidos de la gasolina libre de MTBE, TAME y CCl₄. Los asteriscos indican las regiones donde se espera que aparezcan los iones de los éteres y del estándar interno.

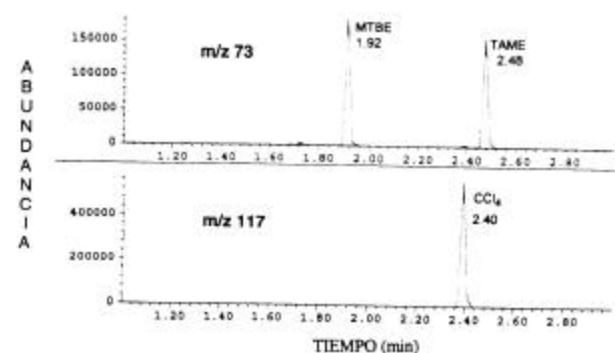


Fig. 7. Fragmentogramas de masas de los iones de m/z 73 y m/z 117 obtenidos de la gasolina que contiene MTBE, TAME y CCl₄.

Tabla 1. Parámetros de validación del método de CG-EM para la determinación de MTBE y TAME en el intervalo de concentración de 1 a 8% vol.

Parámetro de validación	Analito	
	MTBE	TAME
Linealidad *	0.9995	0.9982
Recuperación (%)**	98.74	104.7
Desviación estándar relativa (%)**	±3.52	±2.66
Límite de detección ($\mu\text{L/L}$) ***	350	125

* índice de correlación.

** en el nivel de confianza del 95%.

*** señal/ruido = 2

Tabla 2. Resultados del análisis de gasolinas sintéticas conteniendo MTBE y TAME.

Concentración real (% vol)	Concentración calculada (% vol)		
	MTBE	(% R)	TAME
2	1.91	95.5	2.1
4	3.89	97.25	4.11
6	5.95	99.17	5.81

% R = % de recuperación.

Tabla 3. Resultados de la determinación de MTBE y TAME en gasolinas de la ciudad de México.

Marca de Gasolina	Concentración (% vol)	
	MTBE	TAME
Magna	5.95	1.83
Magna (2a muestra)	5.29	1.53
Magna (3a muestra)	5.43	1.38
Premium	10.92	<1.00
Premium (2a muestra)	12.14	<1.00
Premium (3a muestra)	12.87	<1.00

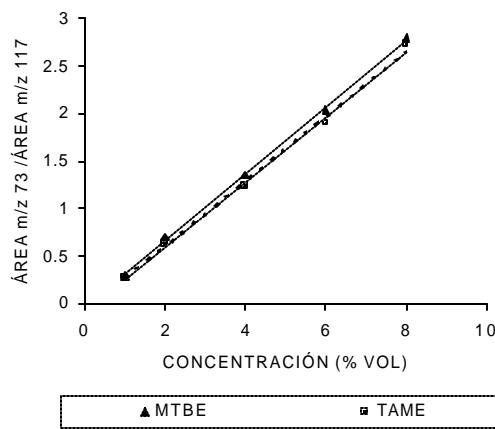


Fig. 8. Curvas de calibración del MTBE y TAME.

Tabla 4. Resultados del análisis de gasolinas sintéticas conteniendo MTBE y TAME, libres de alcoholes y en presencia de ellos.

Concentración calculada (% vol)	Con alcohol		Sin alcohol	
	MTBE/TAME	% R MTBE/TAME	MTBE/TAME	% R MTBE/TAME
Concentración real (% vol)				
4.00/4.00	3.84/4.16	96/104	3.89/4.11	97.25/102.75
6.00/6.00	5.86/5.94	97.67/99	5.95/5.81	99.17/96.83

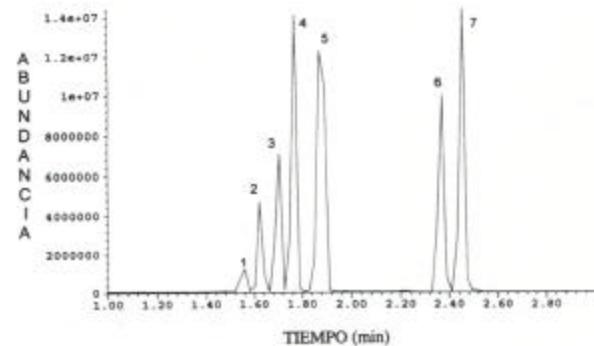


Fig. 9. CCIT de la mezcla de alcoholes C₁ a C₄, los éteres y el CCl₄. Metanol (1), etanol (2), isopropanol (3), ter-butanol (4), n-propanol + MTBE (5), CCl₄ (6) y TAME (7).

El tiempo de corrida de una muestra empleando este método es de 8.4 min, siendo considerablemente menor al tiempo empleado por el método de CG-FID [3].

Conclusiones

1. No se requiere que el MTBE, el TAME ni el CCl₄ sean separados cromatográficamente de manera completa entre ellos o de otros componentes de la muestra para efectuar su cuantificación.
2. El método es confiable y puede ser aplicado al control de calidad de gasolinas nacionales y, eventualmente, de otros países donde la formulación incluya, además de los éteres, alguno de los alcoholes C₁ a C₄.
3. Es una buena alternativa al método de CG-DIL ya que está libre de interferencias de alcoholes y es más rápido.
4. La posibilidad de identificación de otros compuestos oxigenados, como los alcoholes, extiende el alcance del método.

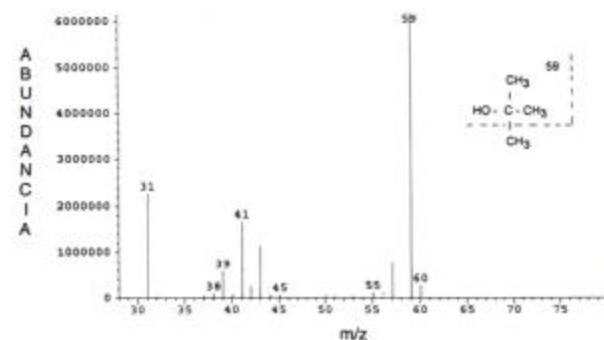


Fig. 10. Espectro de masas del ter-butanol.

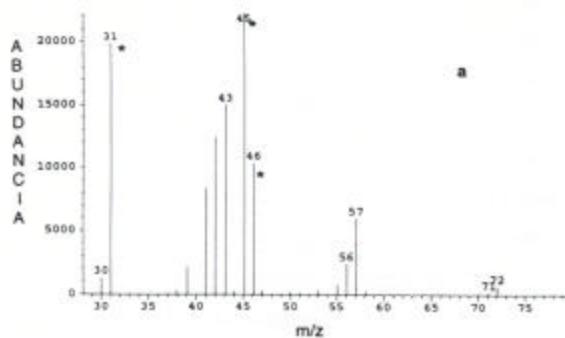
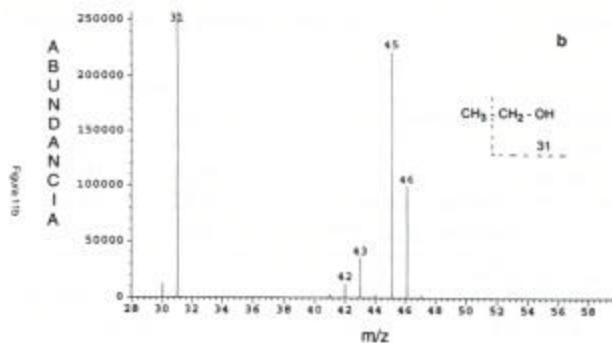


Figura 11. Espectro de masas adquirido en el tiempo de retención de 1.66 min del CCIT de una gasolina con MTBE, TAME y alcoholes C₁ a C₄ (a); las señales marcadas con asteriscos corresponden al etanol. Espectro de masas del etanol puro (b).



Referencias

- Piel, W. J.; *Technical Benefits of MTBE and Other Fuel Ethers*. 1989, National Conference on Octane & Oxygenates; San Francisco, Ca.; March 21-23, pp. 1-9.
- Pecci, G.; Floris, T.; *Hydrocarbon Proccesing*; 1977, December, 98-102.
- Flores A., E. del C.; Ramírez, H.A.; *Determination of Methyl Tertiary Butyl Ether and Tertiary Amyl Methyl Ether in Gasoline by Gas Chromatography*; 91st. Gulf Cost Conference; Galveston Island, Texas; September, 1996.