

اندازه‌گیری ترکیبات BTEX و MTBE در بنزین با دستگاه کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (GC/FTIR)

پژوهش نفت

سال هفدهم
شماره ۱-۵۶
صفحه ۱۲-۴

پرویز سلیمانی*، طاهره پورصابری، رضا اکبری‌راد و غلامرضا زینلی
پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده پالایش نفت
soleimanip@ripi.ir

مقدمه

با اتصال دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) با ستون‌های مؤین دارای قدرت تفکیک بالا به دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR)، دستگاهی با پتانسیل بالا و کاربرد زیاد به وجود می‌آید (GC/FTIR) که برای جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی در محیط‌های مختلف نظیر آب، خاک و محلول‌های بسیار پیچیده آلی مانند برش‌های نفت خام، محصولات پتروشیمی و غیره استفاده می‌شود. به عبارت دیگر دستگاه GC/FTIR یک روش تجزیه دستگاهی بسیار توانمند بوده که اطلاعات جامعی در مورد تعداد اجزا و همچنین ساختار ترکیبات ارائه می‌دهد [۱].

ترکیب MTBE به عنوان افزایش دهنده درجه آرام‌سوزی موتور، به بنزین اضافه می‌شود. اندازه‌گیری ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر اترها و الکل‌ها در بنزین به طرق مختلف صورت می‌گیرد که هر کدام از آن‌ها دارای معایب و محاسن خاص خود می‌باشد [۲ و ۳]. روش استاندارد ASTM- D5599 برای اندازه‌گیری ترکیبات اکسیژن‌دار در

چکیده

اندازه‌گیری مواد افزودنی اکسیژن‌دار به‌ویژه متیل ترسیوبوتیل اتر (MTBE) و همچنین ترکیبات آروماتیک نظیر بنزن، تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها (BTEX) در سوخت موتور (بنزین) از لحاظ کنترل کیفیت سوخت و همچنین رعایت قوانین زیست محیطی از اهمیت بالایی برخوردار هستند.

در این کار تجربی، دستگاه مرکب کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، مجهز به روش کروماتوگرام طول موج انتخاب شده است. این روش قادر است با انتخاب فرکانس‌های ویژه هر ترکیب، پیک‌های کروماتوگرام که در ستون کروماتوگرافی گازی به‌طور کامل جداسازی نشده‌اند را تفکیک و اندازه‌گیری کند. از مزایای تکنیک کروماتوگرام، طول موج انتخابی اندازه‌گیری هم‌زمان ترکیبات اکسیژنه و ترکیبات آروماتیک در بنزین می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بنزین، متیل ترسیوبوتیل اتر، کروماتوگرافی گازی، طیف سنجی مادون قرمز، کروماتوگرام طول موج انتخابی، بنزن

محل تزریق آن از نوع cool-on-column می‌باشد. لازم به ذکر است که کاربرد ستون با طول بیشتر، موجب افزایش قدرت تفکیک ترکیبات، مخصوصاً ترکیبات اتری و الکی می‌شود [۹].

بخش آزمایشگاهی

دستگاه کروماتوگراف گازی/طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مورد استفاده، دارای مشخصات زیر است: دستگاه کروماتوگراف گازی مدل ۶۸۹۰، ساخت شرکت Agilent مجهز به ستون موئین HP-5 بوده که طول آن ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر و ضخامت لایه آن ۰/۳۲ میکرون می‌باشد. محل تزریق از نوع split/splitless بوده و زمان تأخیری آن ۰/۰۸ دقیقه می‌باشد و از هلیوم به‌عنوان گاز حامل با جریان ثابت ۲/۵ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شده است. لازم به ذکر است که درجه خلوص گاز حامل باید بیشتر از ۹۹/۹۹ درصد باشد. دمای محل تزریق ۲۵۰ درجه سانتیگراد و دمای اولیه ستون با برنامه دمایی از ۴۰ درجه (۵ دقیقه زمان ماندگار) تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد با سرعت افزایش دمایی ۵ درجه بر دقیقه به کار گرفته شد. مقدار تزریق برای هر نمونه ۰/۳ میکرولیتر با سرنگ هامیلتون می‌باشد.

دستگاه طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز مدل Vertex 70 ساخت شرکت بروکر آلمان دارای دو آشکارساز Mercury-Cadmium-Telluride (MCT) و دوتریم تری گلاسیسین سولفات (DTGS) است. لازم به ذکر است که آشکارساز MCT، دارای حساسیت زیاد بوده و سرعت طیف نگاری آن زیاده‌تر از آشکارساز DTGS است. هنگام کار با دستگاه GC/FTIR، آشکارساز MCT باید با نیتروژن مایع خنک شود. دمای محفظه اتصال ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار داده شد، همچنین دمای قسمت لوله نوری آن که از طلا پوشش داده شده در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شد. قدرت تفکیک دستگاه 18 cm^{-1} ، محدوده فرکانس دستگاه برای طیف‌گیری بین $4000 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ بوده، فاصله روزنه، ۶ میلی‌متر و نوع تقسیم‌کننده پرتو، پتاسیم برمید می‌باشد.

بنزین با دستگاه کروماتوگرافی گازی و آشکارساز انتخابی (GC/OFID) می‌باشد [۴]. این روش از سه قسمت مهم یعنی کراکینگ در دمای ۸۵۰-۱۳۰۰ درجه سانتیگراد، متانایزر و آشکارساز یونیزاسیون شعله تشکیل شده است. فرایند بدین شرح است که ترکیبات اکسیژنه در قسمت کراکینگ به گاز منواکسیدکربن تبدیل می‌شوند. سپس منواکسیدکربن حاصله در متانایزر در مجاورت کاتالیست نیکل به گاز متان تبدیل شده و نهایتاً گاز متان به وجود آمده با آشکارساز یونیزاسیون شعله، اندازه‌گیری می‌شود. بنزینی که مقدار گوگرد آن زیاد باشد باعث کاهش حساسیت در آشکارسازی می‌شود [۵]. یکی از معایب روش GC/OFID عدم توانایی آن نسبت به اندازه‌گیری ترکیبات آروماتیک و دیگر ترکیبات هیدروکربنی است. اندازه‌گیری ترکیبات اکسیژن‌دار به کمک دستگاه GC/AED نیز امکان‌پذیر می‌باشد ولی هیدروکربن‌های نفتی سبب مزاحمت و تداخل در اندازه‌گیری می‌شوند. روش استاندارد ASTM-D5134، اندازه‌گیری نفتا در بنزین با دستگاه کروماتوگرافی گازی و ستون موئین را بیان می‌کند، طولانی بودن روش آزمایش (حدود یک ساعت) از معایب روش فوق می‌باشد. روش استاندارد ASTM-D5769 اندازه‌گیری ترکیبات آروماتیک در بنزین با دستگاه کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی می‌باشد. این روش نیز توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) مورد استفاده قرار گرفته ولی برای ترکیبات اکسیژن‌دار، مورد تأیید قرار نگرفته است [۶]. روش استاندارد ASTM-D3606، برای اندازه‌گیری ترکیبات بنزن و تولوئن اختصاص داده شده است ولی ترکیبات اکسیژن‌دار را پوشش نمی‌دهد [۷]. بالاخره روش استاندارد ASTM-D4815، عمده‌تاً برای اندازه‌گیری ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر اترها و الکل‌ها در بنزین با به‌کارگیری دستگاه GC/FID بوده ولی ترکیبات آروماتیک را شامل نمی‌شود. همچنین از لحاظ دستگاهی، نیاز به دو ستون و شیرهای مخصوص با طراحی‌های ویژه دارد [۸].

روشی که در این مقاله به کار گرفته شده مبتنی بر استاندارد ASTM-D5986-96 می‌باشد، با این تفاوت که در روش فوق ستون موئین به کار رفته ۶۰ متری بوده و

t_1 : برابر است با زمان بازداری ترکیب متا+پارا زایلن
 t_2 : برابر است با زمان بازداری ترکیب اتیل بنزن
 y_1 : برابر است با پهنای پیک ترکیب متا+پارا زایلن در
 نصف ارتفاع
 y_2 : برابر است با پهنای پیک ترکیب اتیل بنزن در نصف
 ارتفاع

بحث و نتیجه گیری

در ابتدا ترکیبات متیل ترسیو بوتیل اتر (MTBE)، بنزن،
 تولوئن، اتیل بنزن، ارتو-متا-پارا زایلن (BTEX) جداگانه
 به دستگاه GC/FTIR تزریق و زمان بازداری هر کدام ثبت
 شد.

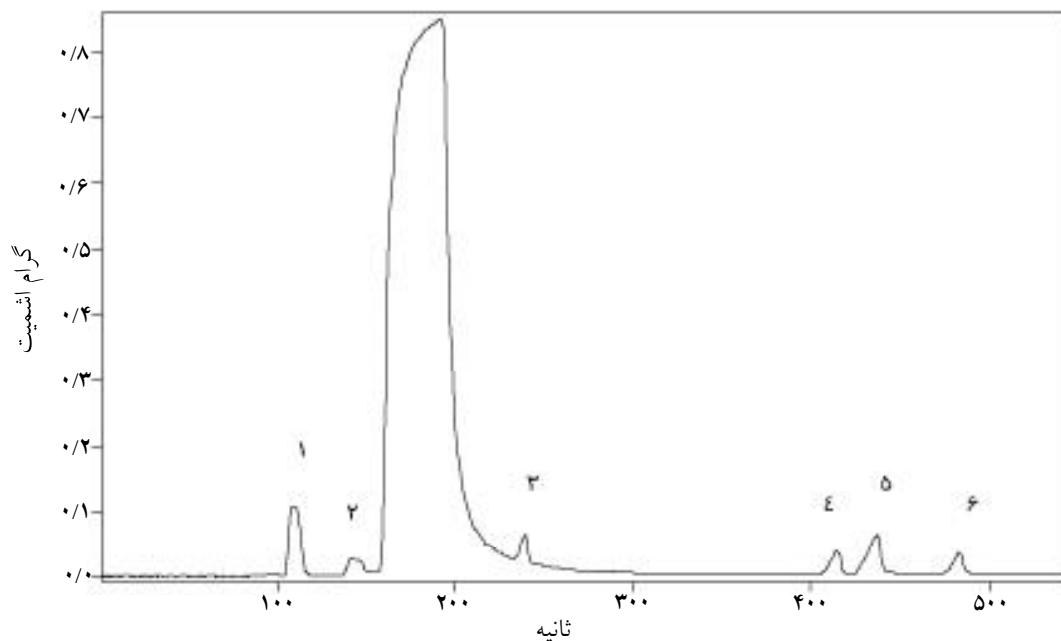
شکل ۱، کروماتوگرام مخلوط ترکیبات MTBE، بنزن،
 تولوئن، اتیل بنزن و زایلن‌ها با غلظت ۰/۸ درصد در هپتان
 را نشان می‌دهد. ترکیبات اتیل بنزن، ارتو، متا و پارا زایلن
 تقریباً ساختار مشابه‌ای دارند و فرکانس جذب مادون قرمز
 آن‌ها نزدیک به هم است. همان‌طور که در شکل ۱ مشخص
 است ترکیبات اتیل بنزن (۴) و ارتوزایلن (۶) کاملاً در
 ستون کروماتوگرافی گازی جداسازی شده‌اند ولی امکان

نرم‌افزار از نسخه ۵/۵ سیستم OPUS، برای تمام مراحل
 طیف‌گیری و استخراج اطلاعات مربوط به کروماتوگرام و
 طیف‌های مادون قرمز ترکیبات به کار گرفته شد. کنترل
 کیفیت بر روی دستگاه مادون قرمز انجام گرفت و دامنه
 در موقعیت ۵۹۵۴۵ برابر با ۲۱۰۹۳ بود. لازم به ذکر است
 که هرچه مقدار دامنه از ۲۰۰۰۰ بیشتر باشد انرژی سیستم
 قابل قبول‌تر است.

قدرت تفکیک ستون کروماتوگرافی گازی قبل از هر
 نوع آزمایش، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت که اطلاعات
 آن به شرح زیر می‌باشد:

قدرت تفکیک "R" بین پیک اتیل بنزن و پیک متا+پارا
 زایلن (شکل ۱) در غلظت حجمی ۰/۸ درصد طبق فرمول
 زیر محاسبه و مقدار آن ۱/۲ تعیین شد. بدیهی است که
 قدرت تفکیک، بایستی ۱ و یا بیشتر باشد (برای کارهای
 کمی و غلظت‌های مساوی، $R \geq 1$ می‌باشد). هرچه تفاوت
 غلظت پیک‌های مجاور بیشتر شود بایستی R بزرگتر باشد
 و در مورد کارهای کیفی می‌تواند $R \leq 1$ باشد.

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{1.699(y_2 + y_1)}$$



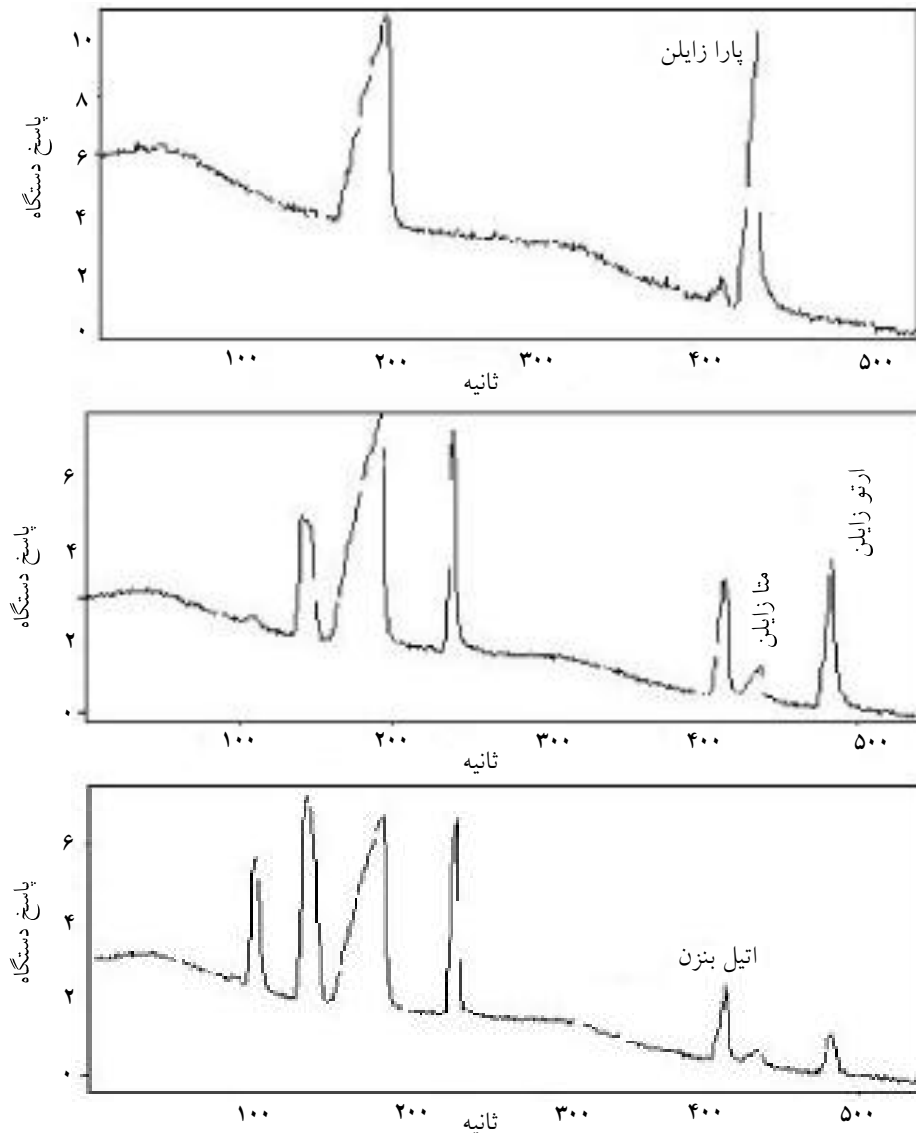
شکل ۱- کروماتوگرام مخلوط ترکیبات: ۱- MTBE، ۲- بنزن، ۳- تولوئن، ۴- اتیل بنزن ۵- پارا+متا زایلن، ۶- ارتوزایلن با غلظت
 ۰/۸ درصد وزنی/حجمی برای هر یک از ترکیبات در حلال هپتان نرمال

تفکیک و شناسایی ترکیبات ارتو، پارا، متازایلن و اتیل بنزن به ترتیب $(736-744\text{ cm}^{-1})$ ، $(790-798\text{ cm}^{-1})$ ، $(687-695\text{ cm}^{-1})$ و $(694-702\text{ cm}^{-1})$ می‌باشد. این تکنیک هنگامی با اهمیت خواهد بود که ترکیب (ترکیبات) مورد نظر دارای گروه‌های عاملی باشند مثلاً اندازه‌گیری ترکیبات نیتروژن‌دار در برش‌های مختلف نفتی می‌تواند مورد بحث و بررسی قرار گیرد.

منحنی استاندارد برای ترکیبات فوق ترسیم و R^2 برای هر یک از ترکیبات محاسبه شد که به شرح زیر است: ترکیب MTBE 0.9998 ، بنزن 0.9999 ، تولوئن $1/0.0000$ ، اتیل بنزن 0.9897 ، متازایلن 0.9999 ، پارازایلن $1/0.0000$ و ارتو زایلن $1/0.0000$ است. لازم به ذکر است که منحنی‌های

جداسازی ترکیب متا و پارا (۵) با ستون 30 m متری نیز مشکل است. لذا با اعمال تکنیک SWC و فرکانس انتخابی مخصوص متا $(687-695\text{ cm}^{-1})$ هر دو ایزومر متا و پارا از یکدیگر جداسازی می‌شوند. بدیهی است که همه این فرایندها با یک تزریق صورت می‌گیرد.

مخلوطی از ترکیبات MTBE، بنزن، تولوئن، اتیل بنزن، متا زایلن، پارا زایلن و ارتو زایلن با غلظت‌های 0.2 ، 0.4 ، 0.6 ، 0.8 و 1 درصد وزنی/حجمی برای هر یک از ترکیبات در هپتان نرمال تهیه و به دستگاه تزریق شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشخص است با اعمال روش طول موج انتخابی برای هر یک از ترکیبات ذکر شده، آن‌ها از یکدیگر جداسازی شده‌اند. طول موج انتخابی برای



شکل ۲- کروماتوگرام حاصل از طول موج انتخابی برای جداسازی اورتو، پارا، متا زایلن و اتیل بنزن

جدول ۱- اطلاعات مربوط به دقت و صحت ترکیبات مورد آزمایش

ترکیب	میانگین محاسبه شده برحسب درصد	مقدار واقعی برحسب درصد	انحراف استاندارد	صحت برحسب درصد
MTBE	۰/۷۷	۰/۸۰	۰/۰۷	۹۶/۴
بنزن	۰/۶۸	۰/۸۰	۰/۰۷	۸۴/۷
تولوئن	۰/۷۴	۰/۸۰	۰/۰۶	۹۲/۵
اتیل بنزن	۰/۸۶	۰/۸۰	۰/۰۴	۹۷/۴
اورتو زایلن	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۰۸	۹۹/۹
متا زایلن	۰/۷۹	۰/۸۰	۰/۰۴	۹۸/۵
پارا زایلن	۰/۷۴	۰/۸۰	۰/۰۳	۹۲/۷

در صورتی که سایر ترکیبات از رسم منحنی خطی پیروی می‌کنند. شکل ۴ منحنی استاندارد ترکیب بنزن به روش کوادراتیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشهود است برای ترسیم منحنی فوق از معادله کوادراتیک $Y=ax^2+bx+c$ استفاده شده که ضرایب آن در شکل ۴ بیان شده است.

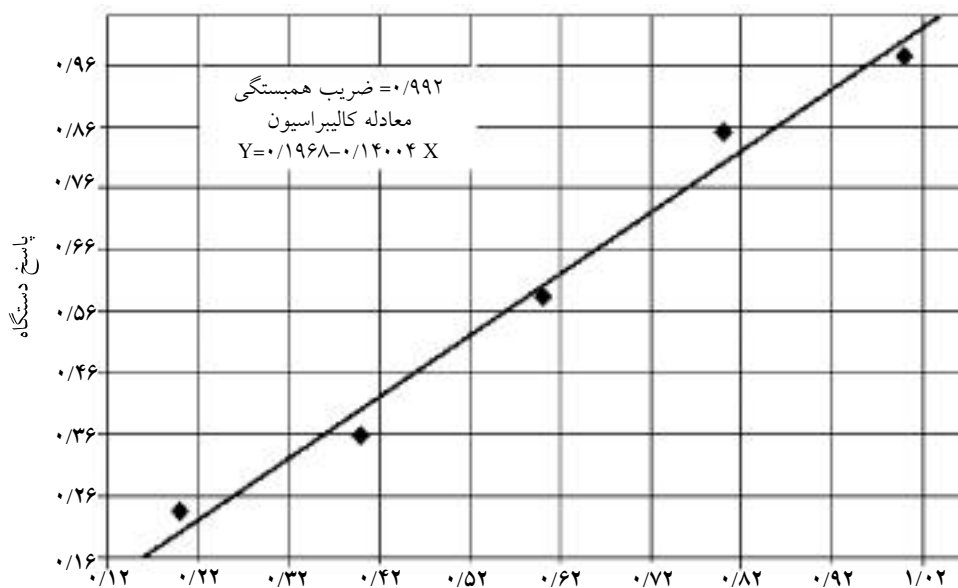
تکنیک کروماتوگرام طول موج انتخابی (SWC)

شکل ۵-a، کروماتوگرام نمونه بنزن بوده که با دستگاه GC/FTIR به دست آمده است. این کروماتوگرام شامل طیف جذبی مادون قرمز در محدوده فرکانس کلی

استاندارد فوق با استفاده از کروماتوگرام‌های طول موج انتخابی به دست آمده‌اند.

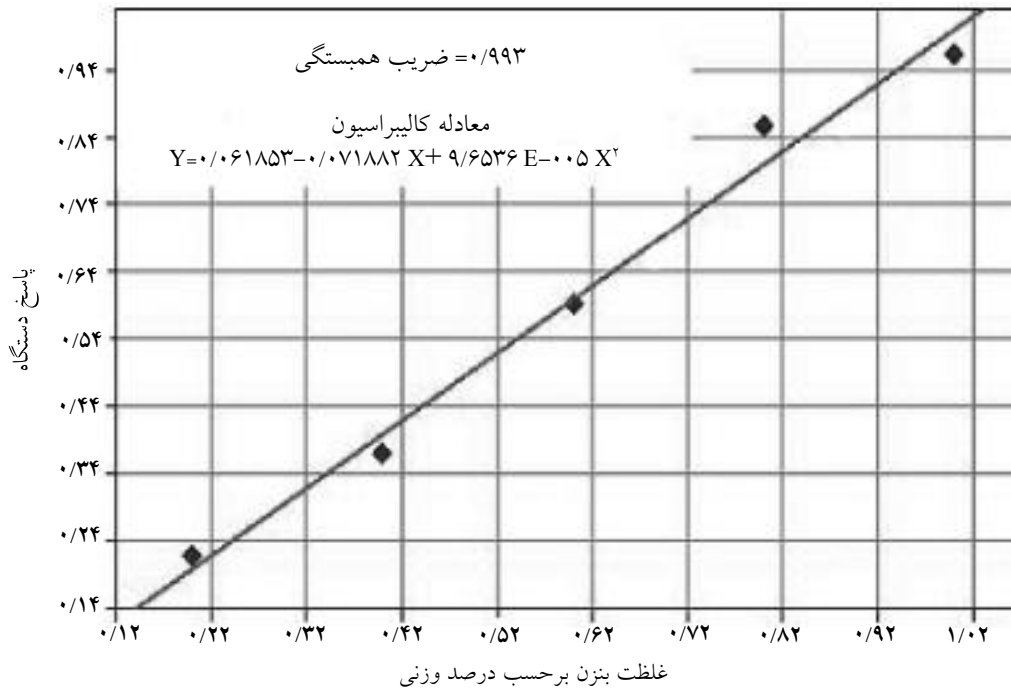
جدول ۱، اطلاعات مربوط به دقت و صحت ترکیبات موردنظر را در غلظت ۰/۸ درصد نشان می‌دهد. مقدار انحراف استاندارد برای $n=5$ محاسبه شده است. برای محاسبه انحراف استاندارد برای یک نمونه (MTBE) ۵ مرتبه تکرار شد.

شکل ۳، منحنی استاندارد MTBE را نشان می‌دهد. منحنی استاندارد بنزن با دیگر ترکیبات متفاوت بوده و در بعضی مواقع منحنی آن از روش کوادراتیک پیروی می‌کند [۶]،



غلظت MTBE برحسب درصد وزنی

شکل ۳- منحنی استاندارد MTBE



شکل ۴- منحنی استاندارد بنزن به روش کوادراتیک

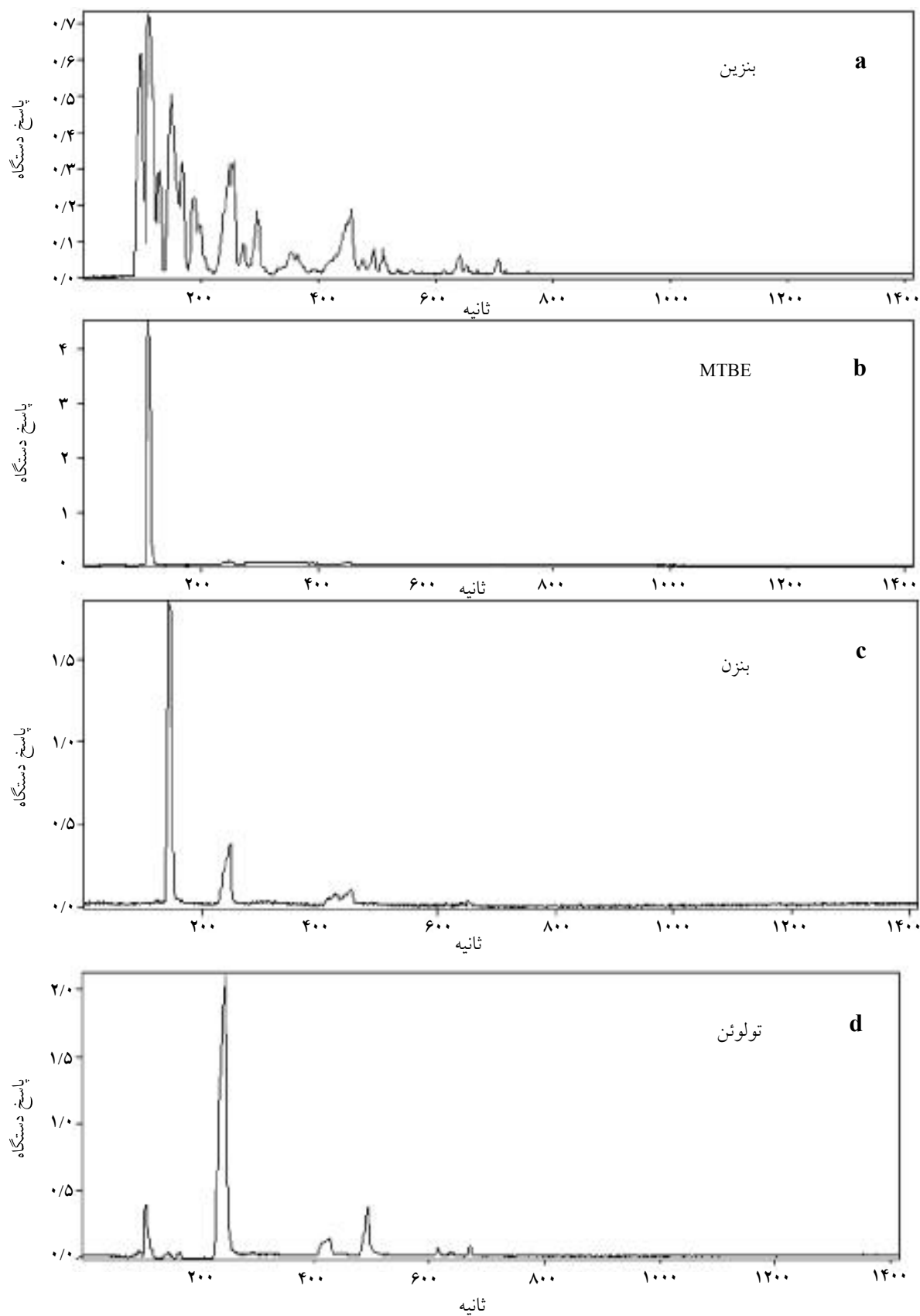
شکل ۵-b، ۵-c و ۵-d کروماتوگرام‌های بازسازی شده بوده (SWC) که با اعمال طول موج‌های انتخابی به ترتیب برای سه ترکیب MTBE، بنزن و تولوئن از کروماتوگرام کلی (شکل ۵) استخراج شده است. در این حالت می‌توان ترکیبات موردنظر را جداسازی و اندازه‌گیری کرد و ترکیبات مزاحم را حذف کرد. پیک شاخص در شکل ۵-b در زمان بازداری MTBE (۱۱۲ ثانیه) ظاهر شده است. همچنین در شکل ۵-c، پیک مشاهده شده در زمان بازداری ۱۴۶ ثانیه مربوط به ترکیب بنزن می‌باشد و در شکل ۵-d، در زمان بازداری تولوئن (۲۴۰ ثانیه) پیک شاخص آن ظاهر شده است. لازم به ذکر است که این روش در مؤسسه تحقیقاتی کشور فنلاند (VERIFIN) به کروماتوگرام گروه عاملی^۱ (FGC) مشهور می‌باشد [۱۰]. در این روش، ماتریس نمونه را می‌توان به طور کامل حذف کرد و فقط ترکیبات مورد نظر را اندازه‌گیری کرد و این توانایی، بزرگترین مزیت روش فوق می‌باشد، چون بعضی مواقع ترکیب مورد نظر با ماتریس نمونه تداخل کرده و عملاً اندازه‌گیری آن ممکن نمی‌باشد. در شکل ۵ کروماتوگرام b (SWC) که مربوط به متیل ترسیو بوتیل اتر است از کروماتوگرام کلی نمونه

۴۰۰-۵۰۰ cm⁻¹ می‌باشد. لازم به ذکر است نتیجه اولیه از دستگاه GC/FTIR سه بعدی بوده که یک بعد آن زمان، بعد دوم فرکانس و بعد سوم آن شدت می‌باشد. همان‌طور که در این کروماتوگرام مشاهده می‌شود، پیک‌های زیادی وجود دارند که جداسازی آن‌ها با ستون‌های معمولی کروماتوگرافی گازی امکان‌پذیر نیست، در صورتی که با استفاده از "طول موج انتخابی" ترکیبات موردنظر را می‌توان استخراج کرد. بدیهی است که هر ترکیب دارای یک طول موج جذبی خاص بوده که با دیگر ترکیبات متفاوت می‌باشد که به آن طول موج انتخابی گویند. جدول ۲، طول موج‌های انتخابی ترکیبات مورد آزمایش را نشان می‌دهد.

جدول ۲- فرکانس انتخابی ترکیبات مورد آزمایش

ترکیب	فرکانس (cm ⁻¹)
MTBE	۱۲۱۳ - ۱۲۰۵
بنزن	۶۷۸ - ۶۷۰
تولوئن	۷۳۲ - ۷۲۴
اتیل بنزن	۷۰۲ - ۶۹۴
اورتو زایلن	۷۴۴ - ۷۳۶
متا زایلن	۶۹۵ - ۶۸۷
پارا زایلن	۷۹۸ - ۷۹۰

1. Functional Group Chromatogram



شکل ۵- کروماتوگرام کلی نمونه بنزین و b, c, d کروماتوگرام‌های طول موج‌های انتخابی MTBE، بنزن و تولوئن

ارتعاشات خمشی گروه CH آروماتیک است. جذب مربوط به آروماتیک‌ها در این ناحیه شدت بیشتری دارد [۵]. این نکته ضروری است که طیف مادون قرمز ترکیبات در فاز بخار با طیف مادون قرمز آن‌ها در فاز مایع و جامد متفاوت می‌باشد.

نتیجه‌گیری

دستگاه GC/FTIR دارای دو تکنیک کروماتوگرافی و اسپکتروسکوپی است که می‌تواند ابزار قدرتمندی برای جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات آلی باشد که در مخلوط‌های پیچیده نظیر بنزین و گازوئیل به کار رود. هنگامی که دستگاه فوق مجهز به تکنیک کروماتوگرام فرکانس انتخابی SWC باشد، می‌توان پیک‌های مزاحم و محیط نمونه را حذف و پیک‌های هم‌پوشانی^۱ را جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری کرد. قابلیت اعتماد بالا نیز از مزایای دیگر این روش می‌باشد. اندازه‌گیری هم‌زمانی ترکیبات مختلف و سرعت طیف‌نگاری بالا را می‌توان از دیگر مزیت‌های این تکنیک برشمرد و نهایتاً اینکه با یک تزریق می‌توان ترکیبات مورد نظر را استخراج، شناسایی و اندازه‌گیری کرد.

به دست آمده است. همچنین در بعضی مواقع ممکن است که عمل جداسازی در ستون کروماتوگرافی، به خوبی صورت نگیرد. در این حالت با انتخاب فرکانس‌های ویژه ترکیب مورد نظر را می‌توان از ترکیب مجاور آن تمیز داد. برای مثال شکل ۲ کروماتوگرام ارتو-متا و پارازایلن را به کمک روش SWC که با فرکانس‌های مورد نظر انجام گرفته را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل فوق مشخص است ترکیبات ایزومری ارتو، پارا و متا از یکدیگر تفکیک و شناسایی شده‌اند. فرکانس‌های انتخابی برای ترکیبات مورد آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که استاندارد هریک از ترکیبات به طور انفرادی تزریق و زمان بازداری هر یک از ایزومرهای مربوطه یادداشت شد.

محدوده‌ی جذب انتخابی MTBE از 1205 cm^{-1} تا 1213 cm^{-1} می‌باشد که مربوط به ارتعاشات کششی C-O است. سوخت بنزین معمولاً شامل هیدروکربن‌های اشباع C_4 تا C_{12} ، هیدروکربن‌های تک حلقه‌ای و دو حلقه‌ای می‌باشد که در ناحیه 2800 cm^{-1} تا 3200 cm^{-1} دارای جذب قابل ملاحظه‌ای هستند. این ترکیبات همچنین در ناحیه 1000 cm^{-1} تا 1250 cm^{-1} نیز جذب دارند که مربوط به ارتعاشات پیچشی CH_2 و

منابع

- [1] Slatkavitz K.J., Uden P.C & Barens R.M., "Consideration of an atmospheric pressure microwave-induced helium plasma as an oxygen-selective gas chromatographic detector", *J.Chromatogr.*, Vol. 355, pp. 117-126, 1986.
- [2] Olson E.S., Diehl J.W. & Froehlich M.L., "Determination of carboxylic acids by isotope dilution gas chromatography/Fourier-transform infrared spectroscopy", *Anal.Chem.*, Vol. 60, No. 18, pp. 1920-1924, 1988.
- [3] Gurka D.F. & Pyle S.M., "Qualitative and quantitative environmental analysis by capillary column gas chromatography/lightpipe Fourier-transform infrared spectrometry", *Environ.Sci.Technol.*, Vol. 22, No. 8, pp. 963-967, 1988.
- [4] Diehl J.W., Finkbeiner J.W. & DiSanzo F.P., "Determination of ethers and alcohols in gasolines by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy", *Anal.Chem.*, Vol. 64, No. 24, pp. 3202-3205, 1992.
- [5] ASTM D5986 & 5599.
- [6] de Haseth J.A. & Isenhour T.L., "Reconstruction of gas chromatograms from interferometric gas chromatography/infrared spectrometry data", *Anal.Chem.*, Vol. 49, No. 13, pp. 1977-1981, 1977.
- [7] Bowater I.C., Brown R.S., Cooper J.R. & Wilkins C.L., "Maximum absorbance algorithm for reconstruction of gas chromatograms from gas chromatography/infrared spectrometry data", *Anal.Chem.*, Vol. 58, No. 11, pp. 2195-2199, 1986.
- [8] ASTM D4815.
- [9] Soderstrom M.T. & Ketola R.A., "Identification of nerve agents and their homologues and dialkyl methylphosphonates by gas chromatography/fourier transform infrared spectrometry (GC-FTIR)", *Fresenius J. Anal. Chem.*, Vol. 350, No. 3, pp. 162-168, 1994.