

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Elementy walidacji metody oznaczania sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, zgodnie z normą PN-EN 241:2007

Wprowadzenie

Atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) – zarówno z atomizacją w płomieniu (FAAS), jak i z atomizacją w kucie grafitowej (GFAAS) – jest techniką analityczną bardzo dobrze nadającą się do oznaczeń sodu; przede wszystkim ze względu na wysoką czułość, niską granicę oznaczalności oraz prostotę i szybkość wykonywania analiz. Oznaczenia techniką FAAS, najczęściej stosowane w badaniach produktów naftowych i związków organicznych, można prowadzić dwoma różnymi sposobami. W pierwszym sposobie, proces przygotowania próbki do analizy nie prowadzi do zmiany matrycy, natomiast w drugim, w trakcie analizy następuje zmiana matrycy. W wyniku procesu mineralizacji analit zostaje przeniesiony do tak zwanej matrycy odbierającej i w tej postaci wykonuje się pomiary sygnału analitycznego.

Oznaczenia prowadzone w środowisku rozpuszczalników organicznych należą do metod, w których nie następuje zmiana matrycy próbki. Odpowiedni rozpuszczalnik lub mieszaninę rozpuszczalników organicznych wykorzystuje się do rozcieńczenia próbki oraz do przygotowania roztworów wzorcowych na bazie organicznego związku analitu. Metody te są mniej pracochłonne niż procedury analityczne (wykorzystujące mineralizację) oraz generalnie charakteryzują się lepszą precyzją. Jednak w przypadku próbek nie w pełni jednorodnych, w których analit jest obecny w postaci osadu lub zawiesiny, lepszym wydaje się zastosowanie metod z mineralizacją próbki, umożliwiających całkowite przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków do roztworu. Przykładem oznaczeń w środowisku rozpuszczalników organicznych są procedury analityczne opisane w normach: ASTM D 5863-00a (2005) metoda B [1] oraz PN-EN 14108:2004 [7]

– dotyczące oznaczeń sodu; odpowiednio w ropie naftowej i w paliwach pozostałościowych [1] oraz w estrach metylo- wych kwasów tłuszczowych (FAME) [7]. Oznaczenia sodu, których przykłady podają obie przytoczone powyżej normy, należą niewątpliwie do metod szybkich i prostych, jednak wymagają dostosowania składu roztworów wzorcowych do składu próbki pod względem właściwości (takich jak lepkość czy gęstość), które decydują o tym, że roztwory wzorca i próbki będą jednakowo zasysane i przeprowadzane w aerazol przez rozpylacz.

Oznaczenia, w których analit zostaje przeniesiony do matrycy „odbierającej” prowadzone są w środowisku wodnym i wiążą się z koniecznością mineralizacji próbki. Proces ten pociąga za sobą najczęściej znaczne zwiększenie czasochłonności procedury analitycznej, jak również może mieć niekorzystny wpływ na wynik oznaczania. Wpływ ten związany jest w szczególności z operacjami wchodzącymi w skład procesu mineralizacji (np. zwęglanie próbki, spopielenie zwęglonej pozostałości, roztwarzanie pozostałości po spopieleniu próbki), podczas których łatwo o straty analitu lub o zanieczyszczenie próbki. Należy jednak podkreślić, że metody wykorzystujące mineralizację umożliwiają uzyskanie efektu wzbogacenia próbki (zateżenia oznaczanego pierwiastka) oraz usunięcie czynników zakłócających przy zmianie matrycy. Ponadto, pozwalają też wykonywać oznaczenia na podstawie jednej procedury analitycznej dla dużej grupy produktów naftowych. Przykładami oznaczeń sodu techniką FAAS w środowisku wodnym są metody opisane w normach PN-EN 241:2007 [8], UOP 391-91 [10] oraz IP 470/05 [4].

Znormalizowane metody oznaczania sodu w przetworach naftowych techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Oznaczania sodu techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej prowadzi się najczęściej w płomieniu powietrze-acetylen, przy tworzących dublet długościach fali 589,0 i 589,6 nm. Przy tych długościach fali występują nieznaczne zmiany czułości i dlatego też obserwuje się odstępstwa od liniowości krzywej kalibracyjnej [11]. W celu polepszenia czułości i uzyskania lepszej liniowości należy zastosować szerokość szczeliny $0,2 \pm 0,4$ nm [2, 11], przy której można rozdzielić dublet i wybierając długość fali 589,0 nm uzyskać dwukrotne polepszenie czułości w stosunku do linii 589,6 nm.

Znormalizowane metody oznaczania sodu techniką AAS, w których sód znajduje się w matrycy organicznej, zalecają wykonywanie pomiarów przy długości fali 589,0 nm, w większości przypadków dobór szczeliny pozostawiając wykonawcy oznaczania. W metodzie oznaczania sodu w estrach metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) [7] zaleca się zastosowanie szczeliny 0,5 nm przy długości fali 589,0 nm i jednocześnie informuje, że krzywa kalibracyjna w badanym zakresie stężeń sodu do 0,3 mg/l stanowi „mniej lub bardziej prostą linię” [7].

Procedury analityczne oznaczania sodu; przeprowadzane zarówno z wykorzystaniem mineralizacji jak i rozpuszczalników organicznych, należą do standardowego postępowania w tego rodzaju analizach, z wyjątkiem metody IP 470/05. Sposób oznaczania pierwiastków opisany w tej normie charakteryzuje się dużą pracochłonnością, wynikającą z konieczności przeprowadzenia następujących bezpośrednio po sobie procesów mineralizacji i prażenia z topnikiem. Zastosowanie takiego postępowania wynika z faktu, że metoda ta służy do oznaczania krzemu, wraz z pierwiastkami towarzyszącymi, takimi jak: glin, wanad, nikiel, żelazo, sód, wapń oraz cynk. Wykorzystanie topnika ma na celu przeprowadzenie krzemionki w sole kwasu heksafluorokrzemowego – rozpuszczalne w mieszaninie kwasu winowego i chlorowodorowego – i dodatkowo umożliwia oznaczanie innych metali, tworzących rozpuszczalne sole z kwasem heksafluorokrzemowym.

Próbkę, w której oznaczany jest krzem oraz sód, homogenizuje się w temperaturze $50 \pm 60^\circ\text{C}$, aż do osiągnięcia jednorodności. Z tak przygotowanej próbki pobiera się, odważa i zwęгла w parownicach platynowych dwie próbki analityczne o masie od 20 do 50 g. W przypadku pojawienia się pienienia, spowodowanego obecnością wody, mogą wystąpić straty próbki. W celu ich uniknięcia dodaje się propan-2-olu lub, gdy nie nastąpi znacząca redukcja

pienienia, mieszaniny propan-2-olu z toluenem oraz paski bibuły filtracyjnej – spalającej się bezpopiołowo. Taki sposób postępowania pozwala na usunięcie znaczącej części wody zawartej w próbce. Po zakończeniu procesu zwęglania próbki, parownice umieszcza się w piecu muflowym i prowadzi proces spopielenia w temperaturze $550 \pm 25^\circ\text{C}$, aż do całkowitego usunięcia zwęglonej pozostałości. Następnie, po doprowadzeniu parownic do temperatury pokojowej, do każdej z nich dodaje się topnik (mieszanina tetraboranu di-litu z fluorkiem litu) i miesza z zawartością parownicy. Całość przenosi się do pieca mufłowego i stapia w temperaturze $925 \pm 25^\circ\text{C}$. Po doprowadzeniu parownic do temperatury pokojowej dodaje się mieszaniny kwasów winowego i chlorowodorowego, umieszcza na płycie grzejnej i ogrzewa (bez doprowadzania do wrzenia) aż do całkowitego rozpuszczenia stopionej pozostałości w parownicy. Ostudzony roztwór przenosi się do kolby pomiarowej o odpowiedniej pojemności i dopełnia wodą do kreski.

Innym przykładem wykorzystania procesu mineralizacji próbki do oznaczania sodu jest procedura analityczna opisana w normie UOP 391-91. Zgodnie z tą procedurą, próbkę o masie od 10 g do 100 g, odważoną w zlewce ze szkła kwarcowego, zadaje się dymiącym kwasem siarkowym (VI). Zawartość zlewki ostrożnie podgrzewa się na płycie grzejnej, jednocześnie mieszając przy użyciu mieszadła, aby rozdrobnić powstający osad, który ulega zbrylaniu. Następnie podwyższa się temperaturę płyty grzejnej do 400°C , w celu odparowania kwasu siarkowego (VI) i uzyskania suchej, zwęglonej pozostałości. W kolejnym etapie spopiela się zwęgloną pozostałość w piecu muflowym, w temperaturze około 540°C . Pozostałość po spopieleniu roztwarza się w mieszaninie stężonych kwasów: siarkowego (VI), chlorowodorowego i azotowego (V). Całość podgrzewa się na płycie grzejnej do momentu pojawienia się par kwasu siarkowego (VI), następnie pozostawia do schłodzenia do temperatury otoczenia i przenosi ilościowo, przy użyciu wody, do kolby pomiarowej o odpowiedniej pojemności. Do roztworów wzorcowych i próbek wprowadza się w jednakowym stężeniu bufor dejonizujący – sól cezu. Jego zadaniem jest ujednoczenie warunków jonizacji w płomieniu dla próbek i wzorców. Pomiar absorpcji prowadzi się przy długości fali 589,0 nm i szerokości szczeliny 0,4 nm, stosując płomień powietrze-acetylen oraz palnik o długości szczeliny 100 mm. Na podstawie procedury analitycznej

opisanej w metodzie UOP 391-91, oprócz sodu można oznaczać potas, nikiel i miedź – znajdujące się w próbce w stężeniach od 0,1 do 100 mg/kg – oraz żelazo i wanad, w stężeniach od 0,3 do 100 mg/kg.

Najprostszy sposób przygotowania próbki do analizy w metodach wykorzystujących mineralizację zaproponowano w normie PN-EN 241:2007. Procedura analityczna oznaczania sodu zgodnie z tą normą polega na spalaniu próbki w tyglu lub parownicy platynowej i spopieleniu zwęglonej pozostałości w piecu muflowym w temperaturze $550 \pm 25^\circ\text{C}$. Pozostałość nieorganiczną w naczyniu do mineralizacji próbki rozтворя się kwasem chlorowodorowym i przenosi ilościowo do kolby pomiarowej. Pomiar techniką FAAS prowadzi się przy długości fali 589,0 nm lub 589,6 nm, pozostawiając dobór szerokości szczeliny wykonawcy oznaczenia.

Jedyną znormalizowaną metodą oznaczania sodu w produktach naftowych techniką FAAS w środowisku rozpuszczalników organicznych jest norma ASTM D 5863-00a (2005) metoda B, zgodnie z którą oznaczenie można prowadzić stosując jako rozpuszczalniki próbki: ksylen – mieszanina izomerów, o-ksylen, 1,2,3,4-tetrahydronaftalen (tetralina) lub mieszaninę węglowodorów parafinowych. W wybranym rozpuszczalniku przygotowuje się próbkę analityczną o zawartości próbki pierwotnej od 5 do 20% (*m/m*). Wzorce sporządza się na bazie tego samego rozpuszczalnika, wprowadzając dodatkowo olej wzorcowy oraz organiczny związek sodu. Stężenie oleju wzorcowego w roztworach wzorcowych powinno odpowiadać stężeniu próbki pierwotnej w próbce analitycznej.

Porównanie znormalizowanych metod oznaczania sodu techniką FAAS przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. Zestawienie podstawowych danych charakteryzujących znormalizowane procedury oznaczania sodu techniką FAAS

Norma	PN-EN 241: 2007	UOP 391-91	IP 470/05	ASTM D5863-00a (2005) metoda B*	
Technika AAS	FAAS, powietrze/C ₂ H ₂	FAAS, powietrze/C ₂ H ₂	FAAS, powietrze/C ₂ H ₂	FAAS, powietrze/C ₂ H ₂	
Pierwiastki oznaczane	Na	Fe, Ni, V, Cu, Na , K	Al, Si, V, Ni, Fe, Ca, Zn, Na	Ni, V, Na	
Zakres wyznaczonej precyzji dla sodu [mg/kg]	≤ 5 5÷50 > 50	–	1÷100	1÷20	
Zakres stosowalności dla sodu [mg/kg]	–	0,1÷100	1÷100	–	
Naczynie do mineralizacji	Parownica platynowa	Zlewka ze szkła kwarcowego	Parownica platynowa	–	
Odczynniki do roztwarzania pozostałości po spopieleniu	HCl	H ₂ SO ₄ + HCl + HNO ₃	HNO ₃	–	
Odczynnik do rozkładu próbki	–	Oleum	Siarka	–	
Bufor spektralny, stężenie w próbkach i wzorcach	–	CsCl, 1000 mg/l Cs	LaCl ₃ , 10 000 mg/l La	–	
Precyzja [mg/kg], powtarzalność – <i>r</i> , odtworzalność – <i>R</i>	1 mg/kg	<i>r</i> = 1 <i>R</i> = 2	<i>r</i> ≈ 0,5 –	<i>r</i> = 0,6 <i>R</i> = 1,30	<i>r</i> = 0,12 <i>R</i> = 0,69
	10 mg/kg	<i>r</i> = 2 <i>R</i> = 4	– –	<i>r</i> = 2,38 <i>R</i> = 5,19	<i>r</i> = 1,2 <i>R</i> = 6,9
	100 mg/kg	<i>r</i> = 4 <i>R</i> = 8	– –	<i>r</i> = 9,47 <i>R</i> = 20,64	– –

*W tablicy 1 uwzględniono tylko metodę B normy ASTM D5863-00a (2005), ponieważ metoda A nie dotyczy oznaczania sodu.

Aparatura i materiały wzorcowe

Do badań zastosowano płomieniowy spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M6 (Thermo Electron Corporation), w którym zainstalowano lampę z katodą wnękową do

oznaczania sodu oraz palnik o długości 100 mm. Badania prowadzono po ustaleniu parametrów pracy spektrometru: długości fali 589,0 nm, szerokości szczeliny 0,2 nm oraz

po optymalizacji położenia palnika i składu mieszaniny gazów powietrze-acetylen.

W badaniach wykorzystano odczynniki chemiczne czystości analitycznej oraz odpowiednio przygotowane roztwory. Należą do nich:

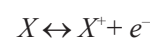
- sól, roztwór wzorcowy do AAS o stężeniu 1003 mg/l \pm 5 mg/l, NaNO₃ w 0,5 mol/l HNO₃ (Merck),
- sól, jednopierwiastkowy wzorzec rozpuszczony w oleju – sól sodowa kwasu cykloheksanomasłowego o stężeniu 1000 mg/kg \pm 20 mg/kg (Merck),

- chlorek sodu oczyszczony przez krystalizację z nasyconego roztworu wodnego chlorku sodu (czda, POCH),
- kwas chlorowodorowy \geq 30% (m/m) (ultraczysty, POCH),
- woda zdeminiaralizowana (przewodnictwo $<$ 0,1 μ S/cm),
- sól, roztwór wzorcowy o stężeniu 1000 mg/l, otrzymany przez rozpuszczenie 1,2711 g \pm 0,0001 g oczyszczonego chlorku sodu w wodzie zdeminiaralizowanej (w kolbie pomiarowej klasy A, z tworzywa PMP, o pojemności 500 ml).

Określenie źródeł niepewności poszczególnych etapów procedury pomiarowej

Podstawowymi źródłami niepewności w trakcie analizy próbek z zastosowaniem przyjętej procedury analitycznej są:

- Straty oznaczanego pierwiastka, które mogą wystąpić na każdym etapie procesu mineralizacji: w trakcie spopielenia próbki, roztwarzania pozostałości nieorganicznej oraz przy przenoszeniu próbki z naczynia, w którym prowadzi się spopielenie, do odpowiedniej kolby pomiarowej.
- Zanieczyszczenie próbki sodem, które może nastąpić w trakcie spopielenia próbki w piecu muflowym. Potencjalnym źródłem sodu jest w tym przypadku materiał, z którego została wykonana wewnętrzna część pieca mufłowego.
- Efekt interferencyjny, zdefiniowany jako zmiana sygnału analitycznego odpowiadająca określonej stężeniu analitu, wywołana obecnością w analizowanej próbce składnika lub składników towarzyszących oznaczanemu pierwiastkowi [3]. W próbkach, obok sodu może występować potas, który wpływa na sygnał sodu zgodnie z modelem opisującym jonizację metali alkalicznych w płomieniu o wysokiej temperaturze, w wyniku której powstaje kation metalu X^+ oraz elektron e^- :



Wprowadzenie do środowiska reakcji elektronów pochodzących z jonizacji innego pierwiastka powoduje cofnięcie jonizacji analizowanego pierwiastka, a tym samym wzrost liczby wolnych atomów zdolnych do absorpcji promieniowania charakterystycznego, czyli w warunkach pomiaru powoduje wzrost sygnału analitycznego (interferencje dodatnie); spowodowany obecnością pierwiastka towarzyszącego, a nie faktycznym wzrostem stężenia oznaczanego pierwiastka. Dane literaturowe dotyczące wpływu potasu na sól w płomieniu powietrze-acetylen podają [6], że potas w stężeniu równym 250 mg/l powoduje wzrost sygnału sodu o stężeniu 4 mg/l o około 15%.

- Niepewność pomiarów masy i objętości, związana z przygotowaniem roztworów wzorcowych i próbek.
- Czystość stosowanych odczynników – sól może zostać wprowadzony do próbki analitycznej podczas roztwarzania kwasem chlorowodorowym pozostałości nieorganicznej, otrzymanej w wyniku spopielenia próbki. Z tego względu wymagane jest stosowanie kwasu chlorowodorowego o wysokiej czystości, aby uniknąć wprowadzenia sodu.

Sprawdzenie zakresu liniowości krzywej wzorcowej

Zakres liniowości krzywej wzorcowej, rozumiany jako przedział stężeń analitu, dla którego sygnał wyjściowy spektrometru absorpcji atomowej jest wprost proporcjonalny do stężenia, sprawdzono zgodnie z zaleceniami normy PN-ISO 8466-1:2003 [9]. Ustalono zakres roboczy stężeń sodu w roztworach wzorcowych od 0,2 do 2,0 mg/l, przy równomiernym rozkładzie, z przyrostem o 0,2 mg/l (liczba poziomów stężeń $N = 10$). Roztwory wzorcowe przygotowano w kolbach z tworzywa PMP, klasy A, o pojemności 50 ml, wprowadzając odpowiednio: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900

i 1000 μ l roztworu wzorcowego sodu o stężeniu 100 mg/l i uzupełniając do kreski każdą z kolb pomiarowych wodą zdeminiaralizowaną (jedna seria pomiarowa).

W celu sprawdzenia jednorodności wariancji sporządzono dziesięć serii roztworów wzorcowych. Każdą serię roztworów wzorcowych przygotowano w innym dniu, bezpośrednio przed pomiarami. Zarejestrowano sygnały analityczne y_{ij} (dziesięć dla każdego stężenia sodu), które następnie posłużyły do obliczenia wariancji s_i^2 oraz funkcji testowej PG dla testu F , na podstawie wzoru:

$$PG = \frac{s_N^2}{s_1^2} \text{ dla } s_N^2 > s_1^2 \quad (1)$$

lub

$$PG = \frac{s_1^2}{s_N^2} \text{ dla } s_1^2 > s_N^2 \quad (2)$$

Wartość PG porównuje się z wartością krytyczną rozkładu F i jeżeli:

1. $PG \leq F_{f_1; f_N; 0,99}$ to różnica między wariancjami s_1 i s_N nie jest istotna,
2. $PG > F_{f_1; f_N; 0,99}$ to różnica między wariancjami s_1 i s_N jest istotna.

W przypadku 2. należy zmniejszać zakres roboczy stężeń ($\langle c_1, c_N \rangle \rightarrow \langle c_1, c_{N-1} \rangle$) dotąd, aż różnica pomiędzy wariancjami będzie tylko losowa.

Stwierdzono, że dla zakresu stężeń sodu od 0,2 do 1,0 mg/l nie występują istotne różnice pomiędzy wariancjami i w zakresie tym dane z wzorcowania wykorzystano zarówno do obliczenia liniowej funkcji wzorcowania, jak i nieliniowej (drugiego stopnia), oraz odpowiednich odchyłeń standardowych reszt s_{y1} i s_{y2} , będących miarą rozrzutu wartości zmierzonych wokół linii wzorcowych. Różnicę wariancji DS^2 obliczono ze wzoru:

$$DS^2 = (N - 2)s_{y1}^2 - (N - 3)s_{y2}^2 \quad (3)$$

Wariancje nieliniowej funkcji wzorcowania s_{y2}^2 i DS^2 poddano testowi F w celu sprawdzenia, czy występuje między nimi istotna różnica, przyjmując jako funkcję testową:

$$PG = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (4)$$

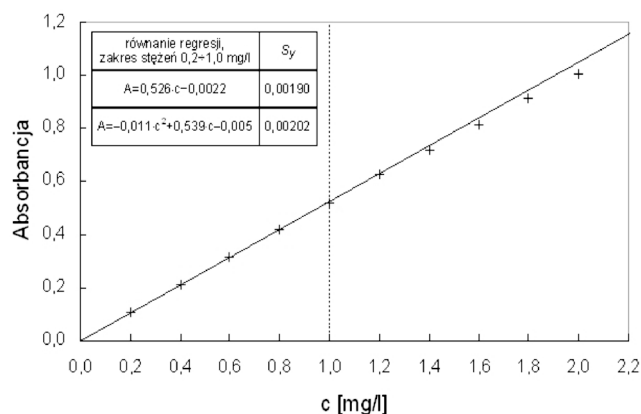
Wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności przyrządu pomiarowego

Granice wykrywalności wykorzystywanego do badań przyrządu pomiarowego określa się jako stężenie analitu, jakie może zostać wykryte przy pomocy danego urządzenia pomiarowego [5]. Wartość wyznaczonej w ten sposób granicy wykrywalności jest z reguły niższa od granicy wykrywalności procedury analitycznej i może zostać obliczona na podstawie parametrów krzywej wzorcowej (odchylenia standardowego reszt krzywej kalibracyjnej lub odchylenia standardowego wyrazu wolnego).

Granice wykrywalności przyrządu pomiarowego wyznaczono wykorzystując średnie wartości sygnału analitycznego, obliczone dla każdego stężenia sodu z przedziału od 0,2 do 1,0 mg/l, na podstawie danych

Jeżeli $PG \leq F$ to nieliniowa funkcja wzorcowania nie daje istotnie lepszego dopasowania, co oznacza, że funkcja wzorcowania jest liniowa. W przeciwnym przypadku należy zmniejszać zakres roboczy stężeń aż do otrzymania liniowej funkcji wzorcowania, a gdy nie jest to możliwe – zastosować funkcję nieliniową.

Badania statystyczne pozwoliły stwierdzić, że pomiędzy wariancjami s_{y2}^2 i DS^2 nie ma istotnych różnic, co jednocześnie oznacza, że funkcja wzorcowania jest liniowa. Na rysunku 1 przedstawiono krzywą wzorcową otrzymaną metodą regresji liniowej w przyjętym zakresie stężeń sodu od 0,2 do 1,0 mg/l, utworzoną na podstawie średnich wartości absorbancji. Linie tę przedłużono do stężenia 2,0 mg/l w celu obserwacji trendu zmiany sygnału analitycznego wraz z rosnącym stężeniem.



Rys. 1. Krzywa wzorcową sporządzoną metodą regresji liniowej w zakresie 0,2÷1,0 mg/l, wraz z równaniami regresji (liniowej oraz wielomianowej drugiego stopnia), w których: A – absorbancja, c – stężenie sodu, s_y – resztowe odchylenie standardowe; linię wzorcową przedłużono do wartości stężenia równej 2,0 mg/l

zebranych przy wyznaczaniu zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej.

Granice wykrywalności LOD (ang. *limit of detection*) oraz oznaczalności LOQ (ang. *limit of quantification*) przyrządu pomiarowego obliczono korzystając z następujących wzorów:

$$LOD = \frac{3,3 \cdot s_z}{a} \quad (5)$$

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad (6)$$

w których a oznacza współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej, s_z – odchylenie standardowe wyznaczone w dwojaki sposób: jako odchylenie standardowe reszt

krzywej kalibracyjnej – s_{xy} lub jako odchylenie standardowe wyrazu wolnego równania krzywej kalibracyjnej – s_b , obliczane według wzorów:

$$s_{xy} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (b + a \cdot x_i))^2}{n - 2}} \quad (7)$$

$$s_b = s_{xy} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}} \quad (8)$$

w których n oznacza liczbę niezależnych analiz roztworów wzorcowych, b – wyraz wolny, y_i – sygnał wyjściowy przyrządu pomiarowego, a x_i – stężenie oznaczanego analitu.

Absorbancję odpowiadającą stężeniu analitu „zero” ustalono przy użyciu roztworu ślepej próby, sporządzonej w analogiczny sposób jak roztwory wzorcowe, pomijając

jedynie wprowadzenie roztworu wzorcowego sodu.

Wyznaczone wartości granic wykrywalności i oznaczalności sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej z użyciem aparatu SOLAAR M6 przedstawiono w tablicy 2.

W obu przypadkach uzyskano praktycznie takie same wartości granic oznaczalności, co wynika z faktu, że wykorzystane do obliczeń odchylenia standardowe reszt s_{xy} i wyrazu wolnego s_b nie różnią się w sposób istotny między sobą.

Wyznaczoną granicę oznaczalności metody zastosowano do obliczania dolnej wartości granicy stosowalności metody. Granica ta uzależniona jest od wartości granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego, masy próbki analitycznej oraz pojemności kolby pomiarowej, do której przenosi się roztwór po mineralizacji próbki. W przypadku próbki analitycznej o masie 25 g i pojemności kolby równej 25 ml, dolna granica stosowalności metody wynosi 0,04 mg/kg.

Tablica 2. Wyznaczone wartości granic wykrywalności LOD i oznaczalności LOQ sodu techniką FAAS z użyciem spektrometru SOLAAR M6; równanie krzywej wzorcowej: $y = 0,5260 \cdot c - 0,0022$, współczynnik korelacji $R^2 = 0,9999$

a	s_b	s_{xy}	LOD [mg/l]		LOQ [mg/l]	
			LOD (s_b)	LOD (s_{xy})	LOQ (s_b)	LOQ (s_{xy})
0,52598	0,00199	0,00190	0,0125	0,0119	0,0375	0,0357

Ocena poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń

Poprawność oznaczeń sodu w produktach naftowych zgodnie z normą PN-EN 241:2007 sprawdzono poprzez ocenę istotności różnic pomiędzy dwiema seriami wyników. Wykorzystano metodę obliczania stosunku wyników i niepewności ich wyznaczenia [5]. Polega ona na obliczeniu stosunku P wartości średnich wyników oznaczeń oraz niepewności U_p – dla tak wyznaczonej wartości P . Wnioskowanie przebiega w następujący sposób: jeżeli w przedziale wyznaczonej wartości obliczonego stosunku $P \pm$ niepewność U_p jego wyznaczenia ($P - U_p$, $P + U_p$) zawiera się wartość 1, należy wnioskować, iż porównywane wartości średnie nie różnią się między sobą w sposób statystycznie istotny. Obliczenia wartości P i U_p wykonuje się korzystając ze wzorów:

$$P = \frac{c_1}{c_2} \quad (9)$$

$$U_p = k \cdot \frac{\sqrt{s_1^2 + s_2^2}}{\frac{c_1 + c_2}{2}} \quad (10)$$

w których U_p oznacza niepewność rozszerzoną, k – współczynnik rozszerzenia, którego wartość zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa (dla 95% $k = 2$), c_1 i c_2 oznaczają wartości średnie stężenia, obliczone dla porównywanych wyników, a s_1 i s_2 – odchylenia standardowe wyników, na podstawie których obliczano średnie wartości stężeń.

Do sprawdzenia poprawności wyników oznaczania wykorzystano próbkę ciężkiego oleju opałowego, którą otrzymano w 2006 roku w ramach badań biegłości laboratoriów, prowadzonych przez Institute for Interlaboratory Studies (IIS) z Holandii. Jako wartość odniesienia przyjęto średnią obliczoną na podstawie 27 wyników oznaczeń wykonanych techniką FAAS – zgodnie z normą ASTM D 5863-00a (2005).

Dane zebrane w tablicy 3 potwierdzają brak istotnych różnic – z punktu widzenia statystycznego – pomiędzy porównywanymi grupami wyników oznaczeń sodu. Można zatem wnioskować o poprawności uzyskanych wyników techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z normą PN-EN 241:2007.

Tablica 3. Zestawienie podstawowych parametrów charakteryzujących wyniki oznaczania, uzyskane w laboratoriach uczestniczących w badaniach biegłości organizowanych przez IIS zgodnie z normą ASTM D 5863 00a (2005) oraz w Pracowni Analiz Instrumentalnych Instytutu Nafty i Gazu metodą PN-EN 241:2007

Według raportu IIS		Pracownia Analiz Instrumentalnych		<i>P</i>	<i>U_p</i>	<i>P - U_p</i>	<i>P + U_p</i>	Zgodność
<i>c₁</i> [mg/kg]	<i>s₁</i> [mg/kg]	<i>c₂</i> [mg/kg]	<i>s₂</i> [mg/kg]					
18,65	3,33	21,62	0,62	1,16	0,34	0,82	1,50	Tak

Badanie precyzji metody

Precyzję metody sprawdzono poprzez zbadanie osiągniętej powtarzalności, odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (precyzja pośrednia) oraz odtwarzalności sprawdzonej w warunkach międzylaboratoryjnego testu biegłości laboratoriów. Do badań powtarzalności i precyzji pośredniej wykorzystano: próbki ciężkiego oleju opałowego – pochodzącego z badań biegłości organizowanych przez IIS w roku 2006, próbkę olejowego wzorca sodu do AAS oraz pozostałość z procesu hydrokrakingu.

Badania powtarzalności przeprowadzono w jednym dniu pomiarowym, wykonując po sześć oznaczeń sodu w próbkach ciężkiego oleju opałowego i olejowego wzorca sodu.

Uzyskane wyniki oznaczeń sodu posłużyły do wyznaczenia: stężenia średniego *c*, odchylenia standardowego powtarzalności *s*, współczynnika zmienności *CV* (%) oraz granicy powtarzalności *r* i *r* (%). Wartości *r* i *r* (%) obliczono korzystając ze wzorów:

$$r = \sqrt{2} \cdot t_{df;0,05} \cdot s \quad (11)$$

$$r(\%) = \sqrt{2} \cdot t_{df;0,05} \cdot CV \quad (12)$$

w których:

$$CV(\%) = \frac{s}{c} \cdot 100 \quad (13)$$

gdzie: *t_{df;0,05}* oznacza wartość krytyczną rozkładu *t*-Studenta dla *n-1* stopni swobody *df* i poziomu istotności 0,05 (test dwustronny).

Wyniki badań powtarzalności przedstawiono w tablicy 4.

Na podstawie obliczonych wartości powtarzalności stwierdzono, że w przypadku ciężkiego oleju opałowego osiągnięto powtarzalność 2,2 mg/kg, którą zgodnie z wymaganiem normy PN-EN 241:2007 dotyczącym podawania

wyników zaokrągliła się, aby oznaczone stężenie było liczbą całkowitą. W tych warunkach powtarzalność wyznaczona doświadczalnie odpowiada wymaganiom zawartym w powyższej normie.

W przypadku wzorca olejowego sodu do AAS, którego stężenie certyfikowane wynosi 1000 ± 20 mg/kg, oznaczone średnie stężenie wynosiło 959 mg/kg, a uzyskana powtarzalność – 74 mg/kg. Norma PN-EN 241:2007 podaje jedynie wartość powtarzalności dla stężenia powyżej 50 mg/kg, która wynosi 4 mg/kg, nie określając

Tablica 4. Wyniki oznaczeń sodu w próbkach ciężkiego oleju opałowego oraz olejowego wzorca sodu do AAS. Warunki oznaczeń: ciężki olej opałowy (masa próbek analitycznych 2,5 g, pojemność kolby pomiarowej 50 ml), olejowy wzorzec sodu do AAS (masa próbek analitycznych 0,5 g, pojemność kolby pomiarowej 50 ml, współczynnik rozcieńczenia próbki *f*= 20), *CV* – współczynnik zmienności, *r* – granica powtarzalności

Próbka	Ciężki olej opałowy	Olejowy wzorzec sodu do AAS
	Stężenie Na [mg/kg]	
1	22,2	954
2	21,2	971
3	20,9	965
4	21,5	955
5	22,5	985
6	21,4	925
Stężenie średnie <i>c</i>	21,6	959
Odchylenie standardowe <i>s</i>	0,6	20
<i>CV</i> [%]	2,8	2
<i>r</i> (uzyskane)	2,2	74
<i>r</i> (uzyskane) [%]	10,2	7,7
<i>r</i> (PN-EN 241:2007)	2	—

górną granicy stężenia. Osiągnięcie powyższego wymagania dla stężenia 1000 mg/kg jest mało prawdopodobne, dlatego też uzyskaną wartość należy traktować jako wyznaczoną precyzję dla tego poziomu stężenia sodu.

Powtarzalność oraz odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną sprawdzono dla próbki pozostałości z hydrokrakingu, w której zawartość sodu jest na poziomie poniżej 1 mg/kg. Badania przeprowadzono wykonując trzy serie oznaczeń ($j = 3$), po sześć powtórzeń ($k = 6$). Odstępy czasu pomiędzy poszczególnymi seriami pomiarowymi wynosiły dziesięć dni. Oznaczenia w drugiej serii pomiarowej zostały wykonane przez innego wykonawcę niż w serii pierwszej i trzeciej. W ostatniej serii pomiarowej zastosowano inny wzorec niż w pozostałych seriach.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono wartość odchylenia standardowego powtarzalności dla trzech serii oznaczeń s_r oraz wartość odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej s_R , którą następnie wykorzystano do obliczenia współczynnika zmienności CV (%) oraz granicy odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej R i R (%).

Wartości r , R i R (%) obliczono korzystając ze wzorów:

$$r = \sqrt{2} \cdot t_{df;0,05} \cdot s_r \quad (14)$$

$$R = \sqrt{2} \cdot t_{df;0,05} \cdot s_R \quad (15)$$

$$R(\%) = \sqrt{2} \cdot t_{df;0,05} \cdot CV \quad (16)$$

Oszacowania odchyłeń standardowych powtarzalności dla trzech serii oznaczeń s_r oraz odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej przeprowadzono według wzorów:

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{j=1}^3 s_{rj}^2} = \sqrt{\frac{1}{j(k-1)} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^6 (c_{jk} - \bar{c}_j)^2} \quad (17)$$

$$s_R = \sqrt{\frac{1}{k} \sum_{k=1}^6 s_{Rk}^2} = \sqrt{\frac{1}{k(j-1)} \sum_{k=1}^6 \sum_{j=1}^3 (c_{jk} - \bar{c}_k)^2} \quad (18)$$

w których:

s_{rj} – odchylenie standardowe obliczone dla serii pomiarowej j ,

s_{Rk} – odchylenie standardowe obliczone dla powtórzenia analizy k ,

c_{jk} – stężenie sodu oznaczone w pojedynczej próbce,

\bar{c}_j – średnie stężenie sodu w j -tej serii $\bar{c}_j = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 c_{jk}$,

\bar{c}_k – średnie stężenie sodu dla k -tego powtórzenia we wszystkich seriach $\bar{c}_k = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 c_{jk}$.

Uzyskane wyniki oznaczeń, wraz z obliczonymi wartościami powtarzalności r oraz odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej R , przedstawiono w tablicy 5.

Przeprowadzenie badań precyzji, w warunkach testu opartego na wykonaniu oznaczeń dla kilku serii pomiarowych, pozwoliło na ocenę stosowanej metody pod względem precyzji w zakresie stężeń sodu poniżej 1 mg/kg. Norma PN-EN 241:2007 podaje jedynie, że dla stężenia sodu do 5 mg/kg powtarzalność wynosi 1 mg/kg, a odtwarzalność – 2 mg/kg. Oznacza to, że gdy oznaczone stężenie jest równe lub mniejsze niż 1 mg/kg, to powtarzalność stanowi przynajmniej 100% oznaczonego stężenia, a odtwarzalność jest przynajmniej dwukrotnie wyższa. Wykonane badania pozwoliły oszacować precyzję dla stężenia sodu poniżej 1 mg/kg, która w warunkach testu składającego się z trzech serii oznaczeń wyniosła 0,05 mg/kg. Odtwarzalność metody oznaczania sodu sprawdzono poprzez udział w badaniach kompetencji laboratoriów, organizowanych przez IIS w 2007 roku. Badania miały charakter badań biegłości; w próbce dostarczonej przez IIS oznaczono w Pracowni Analiz Instrumentalnych sól i otrzymano ocenę dobrą (najwyższą) – co świadczy o tym, że uzyskiwane wyniki oznaczeń sodu są godne zaufania.

Tablica 5. Wyniki oznaczeń sodu w próbce pozostałości z hydrokrakingu.
Warunki oznaczeń: masa próbek analitycznych – 15 g, pojemność kolby pomiarowej 25 ml

Seria j	Próbka k						s_{rj}	c	s_r	CV	r	r [%]
	1	2	3	4	5	6						
1	0,78	0,80	0,74	0,73	0,73	0,75	0,03	0,77	0,02	2,0	0,05	6,0
2	0,75	0,75	0,76	0,79	0,76	0,79	0,02					
3	0,82	0,81	0,79	0,80	0,80	0,80	0,01					
s_{Rk}	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	s_R	CV	R	R [%]		
							0,03	4,2	0,10	12,9		

Oszacowanie niepewności metody

Oszacowanie niepewności wyniku oznaczania sodu przeprowadzono na podstawie odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla stężenia poniżej 1 mg/kg.

Udział w badaniach biegłości laboratoriów orgazni-zowanych przez Institute for Interlaboratory Studies (Holandia) oraz ocena poprawności uzyskiwanych wyników zgodnie z metodą PN-EN 241:2007 pozwoliły stwierdzić, że wyniki otrzymywane w Pracowni nie są obciążone błędem systematycznym. W tych warunkach oszacowanie

niepewności wyniku oznaczenia można przeprowadzić na podstawie odchylenia standardowego odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, zgodnie ze wzorem:

$$U = 2 \cdot s_R \quad (19)$$

Uzyskane w badaniach precyzji dane wykorzystano do oszacowania niepewności pomiaru wyniku; niepewność rozszerzona przy pomiarze stężenia sodu na poziomie 0,77 mg/kg wynosi 0,06 mg/kg.

Podsumowanie

Do praktyki analitycznej Instytutu Nafty i Gazu wdrożono metodę oznaczania sodu w produktach naftowych, wykorzystującą technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 241:2007.

Walidacja metody objęła: analizę czynników wpływających na wyniki pomiarów (źródła niepewności), sprawdzenie zakresu liniowości krzywej wzorcowej, wyznaczenie granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego, sprawdzenie osiąganej powtarzalności i odtwarzalności oraz oszacowanie niepewności oznaczenia sodu dla stężeń zbliżonych do 1 mg/kg. Ustalono, że krzywa wzorcowa jest liniowa w przedziale stężeń sodu od 0,2 do 1,0 mg/l. Wyznaczono wartość granicy oznaczalności sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej,

która dla spektrometru SOLAAR M6 wynosi 0,04 mg/l, a oszacowana niepewność rozszerzona wyniku oznaczania stężenia sodu na poziomie 1 mg/kg jest równa 0,06 mg/kg. Wartość niepewności rozszerzonej – w całym zakresie stosowalności metody – można oszacować na poziomie czterokrotnej wartości wyznaczonego odchylenia standardowego powtarzalności.

W ramach badania precyzji metody sprawdzono zgodność osiąganej powtarzalności z wymogami normy PN-EN 241:2007 oraz oszacowano wartość precyzji dla stężenia sodu poniżej 1 mg/kg, która wyniosła 0,05 mg/kg. Ponadto, biegłość laboratorium w wykonywaniu oznaczeń sodu metodą PN-EN 241:2007 została potwierdzona w warunkach uczestnictwa w międzynarodowych badaniach okrężnych.

Artykuł nadesłano do Redakcji 26.10.2009 r. Przyjęto do druku 29.10.2009 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] ASTM D 5863-00a (2005), *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry*.
- [2] Atomic Absorption Spectrometry, Methods Manual, Thermo Elemental, 2001.
- [3] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Spectrochimica Acta*, 1978, 33B, 247.
- [4] IP 470/05, *Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel by ashing, fusion and atomic absorption spectroscopy*.
- [5] Konieczka P., Namieśnik J.: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2007.
- [6] Pinta M.: *Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej*. PWN, Warszawa 1977.
- [7] PN-EN 14108:2004, *Produkty przetwarzania olejów i tłuszczów – Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME) – Oznaczenie zawartości sodu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej*.
- [8] PN-EN 241:2007, *Ciekłe przetwory naftowe – Oznaczenie zawartości sodu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*.
- [9] PN-ISO 8466-1:2003, *Jakość wody – Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk – Część 1: Statystyczna ocena funkcji kalibracji*.
- [10] UOP Method 391-91, *Trace Metals in Petroleum Products or Organics by AAS*.
- [11] Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. Third, Completely Revised Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 1999, s. 554.



Dr Marek KOZAK – absolwent studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Pionie Technologii Nafty INiG w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane z wykorzystaniem metod spektrometrii atomowej w analizie produktów naftowych.