

Marek Kozak

Institut Nafty i Gazu, Kraków

Zastosowanie reaktora mikrofalowego do mineralizacji próbek z matrycą węglowodorową

Wprowadzenie

Analizy próbek z zastosowaniem technik spektrometrii atomowej, takich jak atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) oraz spektrometria plazmy sprzężonej indukcyjnie – optyczna spektrometria emisyjna (ICP OES) i spektrometria mas (ICP MS), wymagają zazwyczaj odpowiedniego ich przygotowania do etapu pomiaru analitycznego.

Jednym ze sposobów przygotowania jest rozkład próbek, w trakcie którego przeprowadza się analizy z matrycy pierwotnej do roztworu próbki analitycznej. W wyniku rozkładu organiczne składniki próbki powinny ulec mineralizacji, a nieorganiczne – zostać ilościowo przeprowadzone w formy rozpuszczalne [11]. Stopień rozkładu składników organicznych nie zawsze musi być całkowity, a więc taki,

w którym cały węgiel pochodzący ze związków organicznych jest utleniony do tlenków węgla. Jednak zbyt duża pozostałość nierozłożonych związków organicznych, tworzących jednorodny roztwór wodny, może być przyczyną wystąpienia efektów interferencyjnych.

Większość stosowanych obecnie metod rozkładu próbek można zaliczyć do dwóch podstawowych sposobów rozkładu: „na sucho” oraz „na mokro”. W przypadku próbek organicznych w rozkładzie na sucho tlen wprowadzany jest do środowiska reakcji w postaci gazowej lub pochodzi z powietrza atmosferycznego. W przypadku rozkładu na mokro tlen uwalniany jest w podwyższonej temperaturze z kwasów (np. HNO_3 , HClO_4 i H_2SO_4) lub z nadtlenu wodoru.

Rozkład próbek na sucho

Dla potrzeb analityki przetworów naftowych opracowano kilka znormalizowanych metod wykorzystujących rozkład próbek na sucho. Należą do nich metody oznaczania technikami spektrometrii atomowej: glinu i krzemu w ciężkich olejach opałowych – ISO 10478:1994 [7] (FAAS), ASTM D5184-01(2006) [2] (FAAS i ICP OES); glinu, krzemu, wanadu, niklu, żelaza, wapnia, cynku i sodu w ciężkich olejach opałowych – IP 470/03 [5] (FAAS) i IP 501/03 [6] (ICP OES); niklu, wanadu i żelaza w ropie naftowej i paliwach pozostałościowych – ASTM D5863-00a(2005) [1] (FAAS), ASTM D5708-05 [3] (ICP OES) i PN-EN 241:2007 [12] (FAAS). We wszystkich przytoczonych metodach na etapie przygotowania próbki do analizy stosuje się spopielenie. Polega ono na powolnym rozkładzie próbki przetworu naftowego w piecu w temperaturze około 525°C. Produktem rozkładu jest popiół,

składający się głównie z węglanów i tlenków, który rozтворя się w odpowiednim kwasie lub w mieszaninie kwasów. Metoda spopielenia, pomimo jej stosowania w analityce przetworów naftowych, posiada wiele wad. Wynikają one z prowadzenia procesu w układzie otwartym, z czym związane jest niebezpieczeństwo wystąpienia strat analityków, zanieczyszczenia próbki oraz tworzenia się niejednokrotnie trudnego do rozтворzenia popiołu. Wadą tego typu postępowania analitycznego jest także długi czas trwania procesu.

Rozkład próbek na sucho można również prowadzić w układzie zamkniętym w bombie tlenowej [4, 11], w której podwyższone ciśnienie tlenu gwarantuje znaczne przyspieszenie procesu. Do tego typu rozkładu wykorzystuje się hermetycznie zamykane naczynie stalowe, w którym umieszcza się próbkę, a następnie napełnia je tlenem do

ciśnienia 0,2–6,0 MPa. Do sposobów rozkładu próbek na sucho należą również techniki: mineralizacji w plazmie tlenowej [10], rozkładu w butli Schönigera [13] oraz rozkładu w układzie dynamicznym [8]. Mineralizacja w plazmie tlenowej jest sposobem rozkładu wykorzystującym czysty tlen poddany działaniu pola elektromagnetycznego o wysokiej częstotliwości (ok. 27 MHz). W wyniku oddziaływania pola na strumień tlenu powstaje plazma, która kierowana jest do rury kwarcowej, gdzie umieszczona jest próbka. Mineralizacja próbki przebiega podobnie jak podczas spopielenia w piecu. Zaletą tego sposobu rozkładu stanowi zminimalizowanie zanieczyszczenia próbki. W metodzie Schönigera próbkę spala się w tlenie wprowadzanym do kolby szklanej lub kwarcowej. Gazowe produkty spalania absorbowane są w odpowiednim roztworze pochłaniającym. Rozkład próbek w układzie dynamicznym najczęściej znajduje zastosowanie w oznaczaniach pierwiastków w próbkach organicznych. Analizę przeprowadza się poprzez umieszczenie próbki w odpowiedniej łódce, w ogrzewanej do odpowiedniej

temperatury rurze kwarcowej, przez którą przepuszcza się czysty tlen. Produkty gazowe absorbowane są w specjalnie dobranych substancjach tak, aby oznaczyć np. azot, węgiel lub siarkę. Produkty stałe (popioły) roztwarza się w kwasach i następnie oznacza inne pierwiastki.

W przypadku próbek niepodlegających roztworzeniu wykorzystuje się stapianie z topnikiem [11]. Proces ten prowadzi się najczęściej w wysokiej temperaturze, przy dużym nadmiarze topnika. Ten sposób przygotowania próbki rzadko znajduje zastosowanie w analityce śladowych zawartości pierwiastków. Ze względu na prowadzenie stapiania w wysokiej temperaturze nie może on być stosowany do oznaczania lotnych analitów – wykorzystywany jest raczej do oznaczania głównych składników próbki. Stapianie z topnikiem wymaga zastosowania znacznych ilości odczynników o wysokiej czystości, co zwiększa koszt analizy. Ponadto ze względu na stosowanie dużych ilości topnika obserwuje się wzrost poziomu tła w trakcie pomiarów.

Rozkład próbek na mokro

Rozkład na mokro jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym sposobem przygotowania próbek do analizy. Można go prowadzić zarówno w układzie otwartym, jak i zamkniętym, przy zastosowaniu ogrzewania konwencjonalnego lub mikrofalowego oraz z udziałem promieniowania nadfioletowego (UV).

Układy otwarte

Rozkład próbek na mokro z wykorzystaniem kwasów zachodzi w znacznie niższej temperaturze niż rozkład na sucho, co zapewnia mniejsze straty lotnych składników próbki podczas prowadzenia procesu w układzie otwartym. Jednak znacznie niższa temperatura, w jakiej zachodzi rozkład na mokro, nie zawsze prowadzi do całkowitego rozkładu matrycy próbki. Stosowany najczęściej do rozkładu stężony (68% (m/m)) kwas azotowy(V) wrze pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze 122°C. Dla znacznej części matryc organicznych moc utleniająca stężonego kwasu azotowego(V) w temperaturze jego wrzenia nie jest wystarczająca. Aby uzyskać większą temperaturę rozkładu w układzie otwartym, konieczne jest dodanie stężonego kwasu siarkowego(VI) (98,3% (m/m)), którego temperatura wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym wynosi 338°C. W przypadku prowadzenia rozkładu z zastosowaniem mieszaniny kwasu siarkowego(VI) i kwasu azotowego(V) w najprostszym układzie otwartym, np. w kolbie Kjeldahla, w celu ograniczenia strat pierwiastków

lotnych, konieczne jest utrzymywanie nadmiaru kwasu azotowego(V).

W chwili obecnej dostępne w handlu aparaty do rozkładu próbek w układzie otwartym wykorzystują ogrzewanie klasyczne (energia cieplna przekazywana konwekcyjnie) oraz z udziałem mikrofal. W skład obydwu typów aparatów wchodzi trzy zasadnicze elementy: system ogrzewania, naczynie reakcyjne oraz chłodnica zwrotna. Przykład aparatu z ogrzewaniem klasycznym stanowi Digesdahl® Digestion Apparatus, produkowany przez firmę Hach Company (USA). Jego odpowiednikiem z ogrzewaniem mikrofalowym jest otwarty system do mineralizacji Magnum II, produkowany przez ERTEC-Poland. Zastosowanie energii mikrofal do rozkładu próbek jest korzystne, ponieważ ogrzewanie ma miejsce wewnątrz mieszaniny reakcyjnej. Ponadto udział mikrofal w rozkładzie niektórych rodzajów próbek prowadzi do zwiększenia szybkości rozkładu oraz polepszenia jego efektywności.

Układy zamknięte

Rozkład na mokro w układzie zamkniętym posiada w chwili obecnej największe znaczenie ze względu na możliwości oznaczania składników lotnych, prowadzenia procesu w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu oraz uniknięcia zanieczyszczenia próbki.

Rozkład próbek w układzie zamkniętym pozwala zwiększyć temperaturę procesu poprzez zwiększenie

Tablica 1. Właściwości fizyczne substancji stosowanych w rozkładzie na mokro

Związek chemiczny	Wzór	Masa molowa [g/mol]	Stężenie		Gęstość [kg/l]	Temperatura wrzenia [°C]	Mieszanina azeotropowa
			[% (m/m)]	[mol/l]			
Kwas azotowy(V)	HNO ₃	63,01	68	15,16	1,41	122	68% (m/m) HNO ₃
Kwas chlorowy(VII)	HClO ₄	100,46	70	11,65	1,67	203	72,4% (m/m) HClO ₄
Kwas siarkowy(VI)	H ₂ SO ₄	98,08	98	18,35	1,84	338	98,3% (m/m) H ₂ SO ₄
Kwas chlorowodorowy	HCl	36,46	36	11,64	1,18	110	20,4% (m/m) HCl
Kwas fluorowodorowy	HF	20,01	50	28,86	1,16	~115	38,3% (m/m) HF
Nadtlenek wodoru	H ₂ O ₂	34,01	30	7,95	1,11	106	–

temperatury wrzenia stosowanych odczynników wraz ze wzrostem ciśnienia panującego w naczyniu reakcyjnym. W tablicy 1 zestawiono podstawowe właściwości fizyczne substancji stosowanych w rozkładzie na mokro.

Rozkład próbek w układzie zamkniętym prowadzi się z zastosowaniem ogrzewania konwencjonalnego lub mikrofalowego. Rozkład z udziałem promieniowania mikrofalowego jest obecnie bardzo szeroko rozpowszechnionym sposobem, wykorzystywanym przez wiele laboratoriów do prac rutynowych. Urządzenia do tego typu rozkładu najczęściej wytwarzają mikrofały o częstotliwości ok. 2450 MHz, osiągając moc grzewczą 600÷700 W. Dzięki wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego uzyskuje się znaczne skrócenie czasu rozkładu, który przy ogrzewaniu konwencjonalnym dla próbki w utleniającej mieszaninie kwasów może trwać od kilku do kilkudziesięciu godzin. Ponadto mikrofały wywołują ogrzewanie jedynie fazy ciekłej, gdyż pary nie absorbują tego typu promieniowania. W związku z tym temperatura fazy gazowej jest mniejsza, co powoduje kondensację par na ścianach naczynia. Naczynia do mineralizacji w układzie zamkniętym z udziałem mikrofał wykonuje się zazwyczaj z politetrafluoroetylenu (PTFE) o wysokiej czystości lub z dwóch różnych materiałów: naczynia z kwarcu i zatyczki z PTFE. Zastosowanie kwarcu pozwala na prowadzenie rozkładu w wyższej temperaturze niż przy użyciu naczynia wykonanego z PTFE. Stosowane najczęściej naczynia z PTFE mogą pracować w temperaturach do ok. 260°C.

Efektywność rozkładu próbek na mokro

Konieczność uzyskania odpowiedniego stopnia rozkładu próbek z zastosowaniem kwasów i innych odczynników utleniających jest w głównej mierze uzależniona od stosowanej techniki oznaczania analitu. Całkowity rozkład próbek niezbędny jest do przeprowadzania oznaczeń, np. technikami elektrochemicznymi, jak voltamperometria czy polarografia. W przypadku technik spektrometrii atomowej pozostałość nierozłożonej matrycy próbki nie

musi wywoływać interferencji ze względu na jej rozkład w plazmie lub w płomieniu spektrometrów atomowych.

W przypadku rozkładu na mokro decydujące znaczenie posiada temperatura prowadzonego procesu. Zastosowanie kwasu azotowego(V) w temperaturze ok. 200°C prowadzi jedynie do częściowego rozkładu, niezależnie od ilości dodawanego kwasu i czasu prowadzenia procesu. Całkowite utlenienie związków organicznych kwasem azotowym(V) zachodzi w temperaturze 300°C. W przypadku większości aparatów dostępnych w handlu proces rozkładu kwasem azotowym(V) prowadzi się w temperaturach z zakresu od 220°C do 250°C, co pozwala na uzyskanie rozkładu z małą pozostałością matrycy organicznej RCC (ang. *residual carbon content*) w roztworze.

Do rozkładu próbek na mokro, oprócz stężonego kwasu azotowego(V), wykorzystuje się mieszaniny utleniające HNO₃–H₂O₂ i HNO₃–HClO₄. Spośród dwóch wymienionych odczynników stosowanych w mieszaninie utleniającej z kwasem azotowym(V) większe znaczenie posiada nadtlenek wodoru. Ze względu na dużą moc utleniającą H₂O₂, dodaje się go w niewielkich ilościach, co z kolei gwarantuje ograniczenie objętości roztworu po procesie rozkładu i możliwość prowadzenia oznaczeń na niższych poziomach stężeń. W handlu dostępny jest nadtlenek wodoru o wysokiej czystości, którego wykorzystanie w procesie rozkładu pozwala na uzyskanie małych wartości stężeń oznaczanych pierwiastków dla próby ślepej. Jednak zastosowanie większych ilości H₂O₂ w układzie zamkniętym znacznie zwiększa ryzyko wystąpienia wybuchu. Ponadto niektóre wyniki rozkładu próbek z wykorzystaniem mieszaniny HNO₃ i H₂O₂ (50% (m/m)) w układzie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej nie potwierdzają poprawy efektywności rozkładu próbek w stosunku do zastosowania samego HNO₃ [9]. Do rozkładu próbek wykorzystywany jest również kwas chlorowy(VII), należy jednak pamiętać, że można go mieszać z substancjami organicznymi tylko wtedy, gdy jest rozcieńczony kwasem azotowym(V), i należy liczyć się z możliwością wybuchu.

Aparatura i materiały wzorcowe

Mineralizację prowadzono w reaktorze mikrofalowym MAGNUM II (ERTEC-Poland), który jest urządzeniem laboratoryjnym przeznaczonym do syntezy chemicznej lub do rozkładu próbek na mokro w układzie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej. Procesy zachodzące w reaktorze ciśnieniowym z udziałem energii mikrofalowej są zautomatyzowane i na bieżąco kontrolowane przez odpowiednie oprogramowanie. Kontrolę podlega m.in. ciśnienie, temperatura w naczyniu reakcyjnym oraz moc odbita. Monitorowanie mocy odbitej może służyć zarówno do kontroli poprawności przygotowania reaktora do pracy (duży poziom mocy odbitej może świadczyć o braku próbki w naczyniu), jak również stanowić narzędzie do oceny procesów związanych ze zmianą faz.

Program komputerowy do sterowania pracą reaktora mikrofalowego MAGNUM II pozwala na przygotowanie aplikacji umożliwiającej rozkład określonej próbki. Aplikacja ta stanowi pewną formę procedury dotyczącej rozkładu określonej masy próbki za pomocą odpowiedniej ilości odczynnika lub mieszaniny odczynników. Parametry zadawane z poziomu oprogramowania to: liczba kroków (rozumianych jako okres, w którym z zadanymi, stałymi wartościami określonych parametrów realizuje się rozkład próbki), czas ich trwania, moc mikrofal, ciśnienie i temperatura wewnątrz naczynia.

Naczynie reakcyjne wykonane jest z fluoropolimeru TFM™ PTFE (Berghof, Niemcy), który stanowi politeftafluoroetylen zawierający niewielką ilość modyfikatora wprowadzonego do łańcucha polimerowego. Materiał ten w stosunku do zwykłego PTFE charakteryzuje się większą odpornością na szczególnie agresywne odczynniki chemiczne, większą stabilnością termiczną, szerszym zakresem temperatur, w jakich może być stosowany, oraz mniejszą porowatością. Naczynia wykonywane z TFM™ PTFE poddawane są obróbce ciśnieniowej, w wyniku

której uzyskuje się produkt końcowy charakteryzujący się gładką powierzchnią. W reaktorze MAGNUM II stosuje się naczynie ciśnieniowe o pojemności 108 ml.

Pomiary wykonano z wykorzystaniem spektrometrów: równoczesnego ICP-OES SPECTRO ARCOS SOP (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Niemcy) z boczną obserwacją plazmy oraz wysokiej rozdzielczości płomieniowego spektrometru absorpcji atomowej z ciągłym źródłem promieniowania (HR-CS FAAS) contraAA 300 (Analytik Jena AG, Niemcy). W spektrometrze ARCOS do przeprowadzenia oznaczeń zainstalowano cyklonową komorę mgielną oraz rozpylacz Modified-Lichte. Zastosowano następujące warunki pracy: moc generatora – 1400 W, przepływ gazu chłodzącego – 13 l/min, przepływ gazu pomocniczego – 0,8 l/min oraz przepływ gazu przez rozpylacz – 0,85 l/min. Oznaczenia techniką FAAS, przy użyciu spektrometru contraAA 300, wykonano w płomieniu powietrze-acetylen, stosując palnik o szerokości szczeliny 100 mm oraz przepływy acetylenu zalecane przez producenta aparatu.

W badaniach wykorzystano podstawowe roztwory wzorcowe oraz odczynniki chemiczne o czystości analitycznej. Należały do nich certyfikowane, wielopierwiastkowe (28 pierwiastków) roztwory wzorcowe o stężeniach pierwiastków 1 i 100 mg/l (Carl ROTH GmbH + Co. KG, Niemcy), certyfikowane roztwory wzorcowe o stężeniu pierwiastka 1000 mg/l: Fe (CPI, USA), Na, Zn (Carl ROTH GmbH + Co. KG, Niemcy), stężony HNO₃ (ok. 68% (m/m)), oczyszczony przez destylację poniżej temperatury wrzenia, stężony HNO₃ (ok. 100% (m/m)), otrzymany przez destylację mieszaniny stężonego H₂SO₄ i stężonego HNO₃ oraz HNO₃ (3% (m/m)), otrzymany przez odpowiednie rozcieńczenie stężonego HNO₃ wodą. Do badań używano wody zdemineralizowanej o przewodnictwie < 0,1 μS/cm.

Rozkład próbek o masie do 0,35 g

Rozkład próbek smarów plastycznych w układzie zamkniętym z zastosowaniem mineralizatora mikrofalowego Magnum II prowadzono z wykorzystaniem stężonego kwasu azotowego(V). W naczyniach reakcyjnych odważano próbki smarów o masie od ok. 0,25 g do ok. 0,35 g. Do każdego naczynia reakcyjnego dodano 6 ml stężonego kwasu azotowego(V). W programie sterującym pracą mineralizatora przyjęto procedurę rozkładu składającą się z trzech kroków. Schemat procedury przedstawiono w tablicy 2.

Mineralizator przeprowadza rozkład, kontrolując poszczególne parametry zadane przez użytkownika. W każdym kroku następuje ogrzewanie zawartej w naczyniu mieszaniny próbka–kwas przez promieniowanie mikrofalowe o odpowiedniej mocy. Zadana moc ustala się w procentach i może ona stanowić część lub całość mocy całkowitej, wynoszącej 600 W. Urządzenie pracuje z określoną mocą aż do momentu osiągnięcia maksymalnego ciśnienia lub temperatury. W przypadku osiągnięcia jednej z zadanych

Tablica 2. Procedura rozkładu próbek organicznych o masie $0,25 \pm 0,35$ g; oznaczenia: maks. – maksymalny, min. – minimalny

Parametr	Krok		
	1	2	3
Czas [min]	5	5	10
Ciśnienie maks. [bar]	20	35	45
Ciśnienie min. [bar]	17	32	42
Temperatura maks. [°C]	300	300	300
Temperatura min. [°C]	295	295	295
Moc względna [%]	60	90	100

maksymalnych wartości następuje wyłączenie źródła mikrofal. Źródło to włącza się ponownie w momencie na-

stąpienia spadku wartości odpowiedniego parametru do wartości minimalnej.

Po zakończeniu procesu rozkładu następuje etap oczekiwania, w którym kontynuowane jest schładzanie wodą naczynia reakcyjnego; standardowo okres ten trwa 10 min. W tym czasie powinien nastąpić odpowiedni spadek ciśnienia i temperatury tak, aby możliwe było odkręcenie śruby dociskającej i ściągnięcie głowicy wykonanej ze stali szlachetnej.

Do oceny poprawności i precyzji wyników wykonano po sześć powtórzeń rozkładu próbki. W każdym powtórzeniu po zakończeniu przyjętej procedury rozkładu roztwór z ciśnieniowego naczynia reakcyjnego przenoszono ilościowo do kolby pomiarowej o odpowiedniej pojemności. Próbkę analizowano na zawartość pierwiastków technikami FAAS i ICP OES.

Ocena poprawności

Sprawdzenie poprawności procedury rozkładu próbek o matrycy węglowodorowej z zastosowaniem mineralizacji z udziałem energii mikrofalowej przeprowadzono poprzez porównanie uzyskanych wyników z wynikami metody bazującej na spopieleniu próbki.

Oznaczania tą metodą prowadzono poprzez rozkład próbek w parownicach platynowych na płycie grzejnej i spopielenie w piecu mufowym w temperaturze $525^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$. Nieorganiczne związki pozostałe w parownicach roztworzano na gorąco w kwasie azotowym(V) (ok. 30% (m/m)) i przenoszono ilościowo do kolb pomiarowych. Zawartość żelaza w smarze TA3/76-1/09 wyniosła 12,8 mg/kg, natomiast zawartość cynku w smarze S/17/10 – 243 mg/kg. Wyniki te są średnimi z sześciu powtórzeń.

Stosując mineralizację mikrofalową w układzie zamkniętym oraz technikę FAAS, oznaczano w tych samych próbkach Fe i Zn. Wynik oznaczania stanowił średnią z sześciu powtórzeń. Dla smaru TA3/76-1/09 wynik oznaczania Fe wynosi 14,2 mg/kg, natomiast dla smaru S/17/10 uzyskano zawartość Zn równą 251 mg/kg.

Zgodność wyników uzyskanych dwiema metodami oceniono stosując test t-Studenta do porównania wartości średniej C_x z wartością założoną C_z . Jako wartość założoną przyjęto wynik oznaczania w warunkach zastosowania spopielenia próbki. Obliczono wartość parametru t na podstawie wzoru (1):

$$t = \frac{|C_x - C_z|}{SD} \sqrt{n} \quad (1)$$

w którym SD oznacza odchylenie standardowe, natomiast n – liczbę wyników. Wartość krytyczną t_{kr} odczytano z tablic dla poziomu istotności $\alpha/2 = 0,025$ (test dwustronny) oraz liczby stopni swobody f równej 5 ($f = n - 1$). Wartość ta wynosi 2,015.

W obu przypadkach stwierdzono wystąpienie statystycznie istotnych różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi z wykorzystaniem różnych metod przygotowania próbki do analizy. W przypadku oznaczania żelaza uzyskano wartość $t = 2,826 > t_{kr}$, natomiast w przypadku oznaczania cynku: $t = 3,585 > t_{kr}$. Stwierdzono również, że wyniki średnie oznaczeń cynku i żelaza w próbkach przygotowanych do analizy poprzez mineralizację w układzie zamkniętym są większe od analogicznych wyników uzyskanych w układzie otwartym przy zastosowaniu spopielenia próbki. Efekt ten można traktować jako spodziewany, ze względu na straty analitów występujące podczas całego procesu rozkładu w naczyniach otwartych, a szczególnie w trakcie zwęglania na płycie grzejnej. Należy zaznaczyć, że w obliczeniach statystycznych – ze względu na brak danych – nie uwzględniono rozrzutu wyników otrzymanych dla sześciu powtórzeń oznaczeń w układzie otwartym.

Ustalenie powtarzalności procedury rozkładu

Wszystkie rozkłady próbek o masie od ok. 0,25 g do 0,35 g przeprowadzono w warunkach powtarzalności,

dzięki czemu obliczono podstawowe parametry charakteryzujące powtarzalność. W przypadku analizy wielopierwiast-

kowej techniką ICP OES, dla próbki smaru S/13/2010, do obliczeń wybrano jedynie te pierwiastki, dla których uzyskano wartości stężeń powyżej ich granic oznaczalności.

Granice powtarzalności r dla pojedynczych serii pomiarowych (6 oznaczeń) obliczono korzystając ze wzoru (2):

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

w którym $t_{\alpha,0,05}$ oznacza wartość krytyczną rozkładu t-Studenta dla $n - 1$ stopni swobody i poziomu istotności $\alpha = 0,05$.

W próbce S/13/2010 w największym stężeniu oznaczono cynk. Jego stężenie wynosiło 886 mg/kg, a uzyskana granica powtarzalności to 38 mg/kg. Wyniki oznaczania pierwiastków na niższym poziomie stężeń charakteryzują się gorszą powtarzalnością; i tak dla sodu otrzymano stężenie 11,4 mg/kg i granicę powtarzalności 14,0 mg/kg, natomiast dla wapnia – stężenie równe 6,0 mg/kg i granicę powtarzalności 12,2 mg/kg. Po mineralizacji, stężenia oznaczanych pierwiastków w próbkach analitycznych były 79 razy niższe niż w smarach (dla wapnia i sodu odpowiednio 0,076 mg/l i 0,144 mg/l). Oznaczanie pier-

wiastków o stężeniach coraz bardziej zbliżonych do ich granic oznaczalności powoduje pogarszanie precyzji, co związane jest m.in. ze zmniejszaniem stosunku sygnału do szumu. Dlatego też dla niskich poziomów stężeń należy zwiększyć czułość, np. poprzez zwiększenie masy próbek pobieranych do rozkładu.

W przypadku analitów znajdujących się na wysokim poziomie stężeń (powyżej 200 mg/kg) uzyskano powtarzalność nieprzekraczającą 8% oznaczonego stężenia. Najlepszą powtarzalność uzyskano dla próbki smaru S/8/2010, która dla wyznaczonego stężenia cynku techniką ICP OES równego 1922 mg/kg wyniosła 68 mg/kg. Oznaczanie sodu w próbce smaru S/8/2010 wykonano techniką HR-CS FAAS przy długości fali 588,9953 nm. Średnie stężenie sodu w próbce wyniosło 3106 mg/kg, a uzyskana powtarzalność – 213 mg/kg. W przypadku oznaczania żelaza w próbce smaru TA3/76-1/09 oznaczanie przeprowadzono techniką FAAS z ciągłym źródłem promieniowania przy długościach fali 248,3270 nm i 248,8143 nm. W tych warunkach żelazo oznaczono w stężeniach odpowiednio 14,2 mg/kg i 14,5 mg/kg, z powtarzalnością odpowiednio 3,4 mg/kg i 3,7 mg/kg.

Rozkład próbek o masie większej niż 0,35 g

Jak wspomniano, jednym ze sposobów zwiększenia czułości oznaczeń jest zwiększenie masy próbki odważanej do rozkładu w mineralizatorze mikrofalowym. Producent reaktora mikrofalowego MAGNUM II informuje, że ze względu na możliwość uszkodzenia aparatu nie należy rozkładać próbek o masie większej niż 1,5 g.

Rozkład próbek o masie ok. 0,5 g przeprowadzono dla smaru TA3/128/10 według schematu podanego w tablicy 3.

W stosunku do procedury rozkładu opisanej dla próbek o masie do 0,35 g zmieniono przebieg drugiego kroku, zmniejszając moc, ciśnienie maksymalne i minimalne.

Tablica 3. Procedura rozkładu próbek organicznych o masie 0,5 g; oznaczenia: maks. – maksymalny, min. – minimalny

Parametr	Krok		
	1	2	3
Czas [min]	5	5	10
Ciśnienie maks. [bar]	20	30	45
Ciśnienie min. [bar]	17	27	42
Temperatura maks. [°C]	300	300	300
Temperatura min. [°C]	295	295	295
Moc względna [%]	60	80	100

Przeprowadzono trzy rozkłady próbek smaru, o masach 0,4690 g, 0,5025 g i 0,5030 g, stosując do rozkładu odpowiednio 6 ml, 8 ml i 10 ml stężonego kwasu azotowego(V). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stosunku objętości kwasu do masy próbki rośnie maksymalna temperatura osiągana podczas procesu rozkładu. Przy maksymalnym ciśnieniu 45 barów (krok 3) uzyskano maksymalne temperatury odpowiednio: 185°C, 212°C i 291°C. Należy zaznaczyć, że do kolejnych mineralizacji próbek smaru dodawano coraz większe ilości kwasu, a więc kolejne oznaczenia nie były przeprowadzane w warunkach powtarzalności. W analizowanych próbkach smaru oznaczano bar, chrom, cynk i stront. Cynk i bar oznaczono w stężeniach odpowiednio 785 mg/kg i 797 mg/kg, uzyskując wartości współczynników zmienności odpowiednio 2,9% i 1,5%. Stront oznaczono w stężeniu 18,8 mg/kg ze współczynnikiem zmienności równym 2,0%. W przypadku oznaczania chromu uzyskano wartości równe 48,2 mg/kg i 6,4 mg/kg oraz wynik poniżej granicy oznaczalności, w związku z tym nie wyznaczano współczynnika zmienności.

Próbki o masie ok. 1,0 g poddawano w początkowej fazie doświadczeń jednoetapowej, trójkrokowej procedurze rozkładu opisanej w tablicy 4. Do rozkładu wytypowano próbkę smaru TA3/76-1/10, którą analizowano na

zawartość żelaza. Odważono 1,00 g tej próbki i zadano ją 8 ml stężonego kwasu azotowego(V). W trakcie rozkładu przekroczone zostało maksymalne ciśnienie w naczyniu reakcyjnym (120 barów) i przerwana została membrana bezpieczeństwa. Oprócz próbki smaru analizowano również próbkę wsadu do instalacji hydrokrakingu BA1/5-1/06, zawierającą związki, które w gwałtowny sposób reagują ze stężonym kwasem azotowym(V) już w temperaturze ok. 60°C. Aby ograniczyć ten proces, próbkę wsadu o masie 1,0 g zadano w naczyniu reakcyjnym 6 ml ok. 100-procentowego (*m/m*) kwasu azotowego(V) i pozostawiono na okres 24 godzin w celu zajścia reakcji. Po tym czasie do mieszaniny wprowadzono 4 ml stężonego kwasu azotowego(V) i przeprowadzono rozkład według procedury opisanej w tabelicy 4. Rozkład próbki nie zakończył się pomyślnie, nastąpiło bowiem przerwanie membrany bezpieczeństwa.

Tablica 4. Procedura rozkładu próbek organicznych o masie 1,0 g; oznaczenia: maks. – maksymalny, min. – minimalny

Parametr	Krok		
	1	2	3
Czas [min]	5	5	10
Ciśnienie maks. [bar]	20	35	45
Ciśnienie min. [bar]	17	32	42
Temperatura maks. [°C]	300	300	300
Temperatura min. [°C]	295	295	295
Moc względna [%]	50	60	100

W celu wyeliminowania gwałtownego wzrostu ciśnienia w trakcie rozkładu próbek wprowadzono procedurę dwuetapową. W procedurze tej po zakończeniu jednego etapu następuje otwarcie naczynia reakcyjnego, zredukowanie ciśnienia panującego w naczyniu i wprowadzenie dodatkowej porcji kwasu do rozkładu. Sposób ten zastosowano do rozkładu wsadu do instalacji hydrokrakingu, ze względu

na konieczność oznaczania pierwiastków dezaktywujących katalizatory, takich jak: arsen, wanad i nikiel. Próbkę wsadu o masie 1,0 g zadano 4 ml stężonego kwasu azotowego(V) i 1 ml wody. Rozkład prowadzono zgodnie z trój etapową procedurą podaną w tabelicy 4.

Po zakończeniu pierwszego etapu i otwarciu naczynia reakcyjnego wprowadzono do niego 7 ml ok. 100-procentowego (*m/m*) kwasu azotowego(V) i przeprowadzono drugi etap rozkładu według procedury podanej w tabelicy 4. Oznaczanie arsenu, wanadu i niklu wykonano techniką ICP OES. Wyniki zebrano w tabelicy 5 – łącznie z wynikami wcześniej wykonanych oznaczeń technikami FAAS oraz HG AAS.

W wyniku przeprowadzonej analizy próbki BA1/5-1/06 techniką ICP OES, po zastosowaniu mineralizacji wspomaganą mikrofalami stwierdzono, że dla (kluczowego z punktu widzenia dezaktywacji katalizatorów) arsenu nie osiągnięto w próbce analitycznej takiego stężenia tego pierwiastka, które znajdowałoby się w obszarze powyżej granicy oznaczalności (LOQ As 189,042 nm – 0,005 mg/l). Cel ten można osiągnąć m.in. poprzez zwiększenie jego stężenia w próbce do badań. Z tego względu podjęto próbę rozkładu 1,5 g wsadu do instalacji hydrokrakingu w procedurze dwuetapowej. W pierwszym etapie do rozkładu wprowadzono 3 ml stężonego HNO₃ i 1,5 ml wody. Rozkład prowadzono w warunkach podanych w tabelicy 3. Po zakończeniu pierwszego etapu i otwarciu naczynia reakcyjnego do mieszaniny dodano 6 ml ok. 100-procentowego (*m/m*) HNO₃. Następnie rozkład prowadzono według procedury podanej w tabelicy 4. Po zakończeniu rozkładu i schłodzeniu naczynia reakcyjnego nie było możliwe wyjęcie naczynia z mineralizatora, w którym prowadzono rozkład, ze względu na panujące w nim zbyt wysokie ciśnienie (ok. 35 barów). Przy tak wysokim ciśnieniu zablokowaniu ulega nakrętka regulująca docisk „grzybka” do pokrywki naczynia reakcyjnego. W takich warunkach praktycznie nie ma możliwości zdjęcia korpusu

Tablica 5. Wyniki oznaczeń arsenu wanadu i niklu wykonane różnymi technikami analitycznymi z zastosowaniem różnych sposobów rozkładu próbki; LOQ – granica oznaczalności, ↓LOQ – poniżej LOQ

Oznaczany pierwiastek	Metoda analityczna	Wynik	Rok wykonania analizy
As	ICP OES, mineralizacja w układzie zamkniętym	↓LOQ	2010
	HG AAS, mineralizacja w układzie otwartym	81 µg/kg	2006
V	ICP OES, mineralizacja w układzie zamkniętym	0,7 mg/kg	2010
	FAAS, spopielanie próbki	0,6 mg/kg	2006
Ni	ICP OES, mineralizacja w układzie zamkniętym	0,2 mg/kg	2010
	FAAS, spopielanie próbki	< 0,1 mg/kg	2006

głowicy i wyjęcia naczynia. Wyjęcie naczynia możliwe było po pozostawieniu mineralizatora na ok. 24 godziny. Zaobserwowano jednak wypływ próbki na zewnątrz naczynia. Problem zbyt wysokiego ciśnienia panującego w naczyniu po rozkładzie próbek o dużej masie rozwiązano poprzez wykonanie bardzo małego nacięcia w górnej, wewnętrznej części naczynia. Nacięcie to wykonano po konsultacji z producentem reaktora mikrofalowego. Tak przygotowane naczynie wykorzystywano do rozkładu próbek o masach większych niż 0,5 g, ponieważ przy tych masach, w mniejszym lub większym stopniu, występuje problem blokady głowicy korpusu w mineralizatorze.

W przypadku próbki BA1/5-1/06 zwiększenie masy próbki wziętej do rozkładu nie spowodowało osiągnięcia

stężenia pozwalającego na oznaczanie arsenu, jednak udało się osiągnąć warunki pozwalające na przeprowadzenie procesu rozkładu próbki o masie 1,5 g w dwóch etapach. Należy podkreślić, że w przypadku próbki o dużej masie (1÷1,5 g) w pierwszym etapie wprowadza się taką ilość kwasu, aby reakcja rozkładu zaszła jedynie częściowo i by nie zostało przekroczone ciśnienie powodujące przerwanie membrany bezpieczeństwa. Ponadto wprowadzany stężony kwas azotowy(V) należy rozcieńczyć wodą. W drugim etapie rozkładu do naczynia wprowadzano ok. 100-procentowy (*m/m*) HNO₃, aby po wymieszaniu z pozostałością po pierwszym etapie rozkładu otrzymać jak najbardziej stężony kwas azotowy(V), w celu uzyskania mieszaniny o odpowiedniej reaktywności.

Podsumowanie

Opracowano procedurę rozkładu próbek o stałej matrycy węglowodorowej pozwalającą na oznaczanie wybranych pierwiastków w stężeniach większych niż 10 mg/kg. Przeprowadzono elementy walidacji opracowanej procedury rozkładu dla reaktora MAGNUM II oraz technik analitycznych FAAS i ICP OES, sprawdzając poprawność przyjętego postępowania oraz oszacowując powtarzalność.

Badania poprawności opracowanej procedury rozkładu oparto na porównaniu wyników oznaczania żelaza i cynku z wynikami uzyskanymi dla tych samych próbek metodą spopielenia próbki przy zastosowaniu techniki FAAS. Stwierdzono, że wyniki różnią się w sposób statystycznie istotny. Należy jednak podkreślić, że w obliczeniach statystycznych nie brano pod uwagę rozrzutu wyników otrzymanych dla sześciu powtórzeń oznaczeń wykonanych w układzie otwartym – ze względu na brak danych.

W przeprowadzonych badaniach powtarzalności metody rozkładu w układzie zamkniętym granica powtarzalności *r*

dla pierwiastków występujących w wysokich stężeniach (powyżej 200 mg/kg) nie przekroczyła 8%. W takich warunkach uzyskany wynik średni wraz z miarami statystycznymi zróżnicowania wyników (jak np. odchylenie standardowe, współczynnik zmienności) mogą być użyteczne przy ocenie jednorodności próbki.

W badaniach udało się przeprowadzić rozkład próbki o matrycy węglowodorowej (wsadu do instalacji hydrokrakingu) o masie 1,5 g w procesie dwuetapowym, tzn. takim, w którym pomiędzy etapami otwiera się naczynie reakcyjne, redukuje ciśnienie i wprowadza odpowiednią ilość kwasu azotowego(V) do przeprowadzenia drugiego etapu rozkładu. Ze względu na dużą masę rozkładanej próbki naczynie reakcyjne wymaga wykonania odpowiedniego nacięcia na wewnętrznej ścianie, dzięki czemu można doprowadzić do szybszego zmniejszenia ciśnienia i otwarcia naczynia w celu przygotowania próbki analitycznej.

Literatura

- [1] ASTM D5863-00a(2005) *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry*.
- [2] ASTM D5184-01(2006) *Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Atomic Absorption Spectrometry*.
- [3] ASTM D5708-05 *Standard Test Method for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*.
- [4] Fung Y. S., Dao K. L.: *Oxygen bomb combustion ion chromatography for elemental analysis of heteroatoms in fuel and wastes development*. Anal. Chim. Acta 1995, vol. 315, s. 347.
- [5] IP 470/03 *Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel by ashing, fusion and atomic absorption spectroscopy*.
- [6] IP 501/03 *Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel by ashing, fusion and inductively coupled emission spectroscopy*.
- [7] ISO 10478:1994(E)/IP 377/95(2003) *Petroleum products – Determination of aluminium and silicon in fuel oils – Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods*.
- [8] Knapp G.: *Mechanised Methods of Sample Decomposi-*

- tion in Trace and Ultra-trace Analysis*. Anal. Proc. 1990, vol. 27, s. 112.
- [9] Matusiewicz H.: *Critical Evaluation of the Effectiveness of Nitric Acid Oxidizing Systems: Pressurized Microwave-Assisted Digestion Procedure*. Chem. Anal. (Warszawa) 2001, vol. 46, s. 897.
- [10] Matusiewicz H.: *Metody przygotowania próbek w analizie śladowej* [w:] *Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*, pod red. A. Kabaty-Pendias i B. Szteke. PIOŚ, Warszawa 1996, s. 149–168.
- [11] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.: *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2000, s. 56–67.
- [12] PN-EN 241:2007 *Ciekłe przetwory naftowe – Oznaczanie zawartości sodu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej*.
- [13] Rauret G., Rubio R., Llauradó M.: *Application of the combustion method in a closed flask to the lead determination in atmospheric aerosols*. Int. J. Environ. Anal. Chem. 1985, vol. 23, s. 59.
- [14] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wyd. 4, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002, s. 158–166.



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