

Agnieszka Wieczorek

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Problemy oznaczania zawartości pierwiastków w ciężkich paliwach pozostałościowych

W artykule poruszono problem wpływu zastosowanej metodyki na uzyskiwane profile pierwiastkowe paliw pozostałościowych. Przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych dostępnymi w INiG – PIB technikami, tj. za pomocą:

- optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES),
- spektrometrii rentgenowskiej:
 - z dyspersją fali (WD-XRF),
 - z dyspersją energii (ED-XRF).

Badaniom poddano próbki paliw pozostałościowych, w tym ciężkiego oleju opałowego, analizowanego w ramach międzynarodowych badań biegłości laboratoriów. Przeanalizowano otrzymane profile pierwiastkowe paliw pod kątem doboru odpowiedniej metodyki badań, ograniczeń wynikających z zastosowania konkretnych metod badawczych, jak i charakteru badanej próbki (wytrącanie osadów, wpływ dodatków stosowanych do tych paliw).

Słowa kluczowe: paliwo pozostałościowe, spektrometria rentgenowska, profile pierwiastkowe, analiza wielopierwiastkowa.

Problems in determining the element contents in heavy residual fuels

The article addresses the issue of the impact of the methodology used for elemental profiles obtained from residual fuels. It presents the results of a study available in the INiG – PIB, namely:

- optical emission spectrometry induced plasma (ICP-OES),
- X-ray spectrometry:
 - wavelength dispersive (WD-XRF),
 - an energy dispersive (ED-XRF).

The study involved a sample of residual fuel, including heavy fuel oil analyzed in Round Robin proficiency tests. We analyzed received profiles of elemental fuel in terms of selection of a suitable research methodology, limitations resulting from the application of specific research methods, and the nature of the test sample (sediment precipitation, the effect of additives to the fuel).

Key words: residual fuel, X-ray spectrometry, elemental profiles, multielemental analysis.

Wstęp

Oznaczanie składu pierwiastkowego produktów naftowych jest ważnym elementem oceny ich jakości. Produkty te są stosunkowo trudnym materiałem analitycznym ze względu na złożoność składu badanej matrycy [3]. Z jednej strony odpowiednia zawartość określonych pierwiastków gwarantuje niezbędne właściwości technologiczne, z drugiej zaś minimalizuje skutki oddziaływania substancji na środo-

wisko naturalne. Klasyczne, handlowe produkty naftowe są zwykle produktami jednorodnymi, stąd pewna łatwość we wnioskowaniu o cechach partii produktu na podstawie wyniku oznaczania określonej właściwości zwykle niewielkiej próbki pobieranej do analizy. Problemem stają się jednak produkty, często wielofazowe, zawierające komponenty wielkocząsteczkowe.

Dążenie do maksymalnego wykorzystania surowca naftowego i wprowadzanie jego odnawialnych zamienników, przeważnie pochodzenia roślinnego (biokomponenty), a także zagospodarowywanie produktów, które w wyniku eksploatacji utraciły swoje właściwości (oleje odpadowe – zużyte), spowodowało, że przedmiotem badań analitycznych coraz częściej stają się systemy niejednorodne, które nawet jeśli nie stwarzają problemów technologicznych, stanowią znaczne utrudnienie w pracach analitycznych. Przykładem takich produktów są paliwa pozostałościowe, w tym ciężkie oleje opałowe. Jeśli niejednorodność produktu nie stanowi zagrożenia technologicznego, najistotniejszym jego parametrem jest wydajność energetyczna. Niemniej jednak, biorąc pod uwagę wymagania ekologiczne, ważnym zagadnieniem jest obecność w produktach spalania substancji toksycznych. Przesłanką określenia tego zagrożenia stwarzanego przez paliwo jest jego skład elementarny, a szczególnie obecność pierwiastków mogących prowadzić do skażenia środowiska.

Konsekwencją niejednorodności analizowanego materiału, szczególnie przejawiającą się przy badaniu stałych paliw pozostałościowych, jest problem związany z takim doбором wielkości próbki analitycznej i sposobem jej przygotowania, by umożliwić, przy określonym poziomie ufności, wnioskowanie o badanych cechach jakościowych całości analizowanego produktu. Najprostszym sposobem uzyskania tego rodzaju próbek jest wykorzystanie znormalizowanych technik ich pobierania [10], ze szczególnym uwzględnieniem odpowiednich punktów poboru. Takie próbki punktowe, po ich mechanicznym ujednorodnieniu i zestawieniu w ilościach równoważnych zawartościom w analizowanym produkcie,

tworzą materiał analityczny, którego przygotowanie do oznaczenia jest uzależnione od stosowanej aparatury analitycznej. Oprócz klasycznych technik dyspergowania materiału, umożliwiających ujednorodnienie stałych proszków, należy mieć na uwadze również inne metody uzyskania odpowiedniej próbki analitycznej, jak na przykład użycie stosownych rozpuszczalników, mineralizację czy też stapianie.

Oprócz sposobu poboru próbki analitycznej znaczący wpływ na jakość otrzymywanych wyników oznaczenia zawartości pierwiastków w tego rodzaju paliwach ma także dobór odpowiedniej metodyki badań.

W prezentowanej pracy wykorzystano metody analizy wielopierwiastkowej, opartej głównie na technikach analizy spektralnej. Preferowane były techniki bezrozkładowe (XRF – fluorescencja rentgenowska i OES – optyczna spektrometria emisyjna), gdyż należy mieć na uwadze fakt, że w wielu przypadkach istotnym elementem analizy jest czas jej realizacji. Bardziej praktyczne są zatem szybkie techniki analityczne, umożliwiające zarówno optymalizowanie czasów odbioru dostaw surowców, jak i szybkie reagowanie na zmiany parametrów technologicznych procesów komponowania, regeneracji czy utylizacji odpowiednich produktów.

Poniżej przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych dostępnymi w INiG – PIB technikami instrumentalnymi, tj. z zastosowaniem:

- optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES) [1],
- spektrometrii rentgenowskiej [3, 7]:
 - z dyspersją fali WD-XRF,
 - z dyspersją energii ED-XRF.

Materiał do badań

Do badań wytypowano trzy próbki paliw pozostałościowych (tablica 1), w tym dwie próbki olejów opałowych. Paliwa te, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, m.in. lepkość oraz możliwość wytrącania się osadów podczas wykonywania rutynowych badań, mogą powodować określone problemy analityczne, z których podstawowym jest niejednorodność materiału próbki.

W przypadku zastosowania mineralizacji i przeprowadzenia zawartych w analizie pierwiastków do roztworu wodnego oznaczenie jest stosunkowo proste, lecz jednocześnie zwiększa pracochłonność analizy. Alternatywne użycie odpowiednich rozpuszczalników wymaga dokładnego sprawdzenia uzyskiwanych wyników, bowiem niepełne rozpuszczenie wszystkich składników analitu skutkować będzie utratą niektórych jego komponentów.

Ciężkie paliwa pozostałościowe [2] produkowane są z otrzymywanych w różnych procesach rafineryjnych oraz

petrochemicznych pozostałości podestylacyjnych i odpowiednich destylatów. Wykazują one często tendencję do wytrącania i sedymentacji asfaltenów w trakcie przechowywania lub na skutek zmieszania z innymi frakcjami naftowymi [6]. Dodatkowo w paliwach tego rodzaju glin i krzem mogą występować w postaci pozostałości katalizatora fluidalnego o średnicy ziaren od około 50 μm do około 70 μm , co uniemożliwia oznaczenie tych pierwiastków techniką ICP-OES bez mineralizacji próbki. Wcześniejsze prace badawcze pozwoliły na stwierdzenie, że niektóre pierwiastki (wapń, żelazo i sód, wanad, nikiel) mogą występować w ciężkim oleju opałowym zarówno w formie rozpuszczonej, jak i w formie osadu [4].

W tablicy 1 zebrano informacje o wybranych do badań produktach energetycznych, wykorzystywanych w krajowym przemyśle. Badano zarówno próbki o konsystencji cieczy, jak i ciała stałego.

Tablica 1. Zestawienie analizowanych próbek

Nr próbki	Opis próbki	Postać
Próbka 1	Ciężki olej opałowy [5]	Ciemnobrązowa ciecz o wysokiej lepkości
Próbka 2	Próbka stała – karbonizat	Ciało stałe, czarno-brązowy pył
Próbka 3	Paliwo pozostałościowe	Niejednorodna, ciemnobrązowa substancja, półstała w temperaturze pokojowej

Techniki analityczne i stosowana aparatura

Technika optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP-OES lub AES) [1] polega na:

- sporządzeniu odpowiedniego roztworu badanej próbki,
- wykonaniu ślepej próby,
- przeprowadzeniu próbki badanej w określonych warunkach w stan plazmy i dostarczeniu energii, umożliwiając wzbudzenie analizowanych pierwiastków,
- zarejestrowaniu wywołanego efektu emisji promieniowania charakterystycznego dla oznaczanego pierwiastka,

- przeprowadzeniu pomiarów intensywności sygnału analitycznego w odniesieniu do sporządzonych wcześniej krzywych wzorcowych.

Ogólnie można powiedzieć, że przygotowanie próbki paliwa pozostałościowego do pomiaru spektrofotometrycznego techniką ICP-OES wymaga jej właściwego rozcieńczenia przy zastosowaniu odpowiedniego rozpuszczalnika, a w przypadku niektórych próbek – mineralizacji i pracy z roztworami wodnymi. Warunki pracy spektrometru zestawiono w tablicy 3, a wyniki oznaczeń badanych analitów – w tablicy 4.

Tablica 2. Warunki wykonywania oznaczeń

Parametr/środowisko	Rozpuszczalniki organiczne	Woda
Moc generatora	1550 W 1600 W (dla rozpuszczalnika nafta GR + stabilizator)	1400 W
Przepływ gazu chłodzącego	15 l/min	13 l/min
Przepływ gazu pomocniczego	1,8 l/min	0,8 l/min
Przepływ gazu przez rozpylacz	0,85 l/min	0,85 l/min
Przepływ tlenu (w gazie pomocniczym)	0,035 l/min	–
Palnik	nierozbieralny, wtryskiwacz, śr. wewn. 1,8 mm (Spectro, Kleve, Niemcy)	
Rozpylacz	Burgener T2002 (Burgener Research Inc., Kanada)	Modified-Lichte
Komora mgielna	z podwójnym przejściem, typu Scott (Spectro, Kleve, Niemcy)	cyklonowa (Spectro, Kleve, Niemcy)
Prędkość dostarczania próbki do rozpylacza	2 ml/min	2 ml/min
Czas integracji sygnału	28 s	48 s

Tablica 3. Parametry pomiarowe automatycznie dobrane przez oprogramowanie spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (spektrometr WD XRF Axios Petro firmy PANalytical) dla pełnego zakresu pomiarowego

Pierwiastek	Napięcie prądu [kV]	Natężenie prądu [mA]	Kryształ analizujący	Kolimator	Detektor	Czas pomiaru [s]
P	24	100	Ge	0,300	proporcjonalny	2
S	25	96	Ge	0,300	proporcjonalny	2
Cl	24	100	Ge	0,300	proporcjonalny	40
Si	24	100	PE 002	0,300	scyntylicyjny	10
Al	24	100	PE 002	0,300	scyntylicyjny	12
Mg	24	100	PX1	0,300	scyntylicyjny	2

cd. Tablica 3

Pierwiastek	Napięcie prądu [kV]	Natężenie prądu [mA]	Kryształ analizujący	Kolimator	Detektor	Czas pomiaru [s]
Cu	60	40	LiF(200)	0,300	proporcjonalny	10
Ca	30	80	LiF(200)	0,300	proporcjonalny	10
Zn	60	40	LiF(200)	0,300	scyntylicyjny	12
Pb	60	40	LiF(200)	0,300	scyntylicyjny	10
V	60	40	LiF(200)	0,150	scyntylicyjny	20
Fe	60	40	LiF(220)	0,300	przepływowy	20
K	24	100	LiF(220)	0,300	przepływowy	20
Cd	60	40	LiF(220)	0,150	scyntylicyjny	8
As	60	40	LiF(220)	0,150	scyntylicyjny	10
Hg	60	40	LiF(220)	0,150	scyntylicyjny	28
Ni	60	40	LiF(220)	0,150	scyntylicyjny	14

Spektrometr ICP-OES Spectro Arcos Sop

Zastosowano techniki fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, tj. technikę z dyspersją fali (WD-XRF) oraz z dyspersją energii (ED-XRF) [3, 7].

Próbka, po napełnieniu kuwety pomiarowej odpowiedniej do danej metodyki, zostaje poddana działaniu promieniowania rentgenowskiego, które powoduje wzbudzenie pierwiastków obecnych w badanym materiale. Powrót atomów do stanu podstawowego wiąże się z emisją charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Stężenie analizowanego pierwiastka jest wyznaczane przez pomiar intensywności promieniowania emitowanego przez próbkę, wyrażanej w przypadku spektrometrii WD-XRF jako szybkość zliczeń [cps] w zależności od wartości kąta ugięcia [kąt 2θ] wzbudzonego promieniowania charakterystycznego analizowanego pierwiastka, lub w przypadku spektrometrii ED-XRF – przez pomiar szybkości zliczeń [cps] dla energii [keV] charakterystycznej dla danego pierwiastka.

Spektrometr rentgenowski z dyspersją długości fali Axios Petro firmy PANalytical

W celu rejestracji widma fluorescencji próbkę, po rozgrzaniu i ujednorodnieniu, umieszczano w kuwecie pomiarowej.

Zgodnie z instrukcją obsługi spektrometru Axios Petro przed rozpoczęciem badań przygotowano odpowiednią aplikację, to jest dobrano optymalne warunki pracy spektrometru, pozwalające na osiągnięcie najlepszych stosunków sygnału do szumów tła dla każdego z badanych pierwiastków. W tabelicy 3 przedstawiono szczegółowe warunki pracy spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali wykorzystane w badaniach wybranych próbek ciężkich paliw pozostałościowych, dobrane zgodnie ze specyfikacją producenta.

Ze względu na pylistą postać próbki i możliwość zanieczyszczenia układu pomiarowego spektrometru nie badano tą techniką próbki stałej o nazwie „karbonizat”.

Spektrometr rentgenowski z dyspersją energii ED 2000 firmy Oxford

Po serii prób wstępnych wybrano:

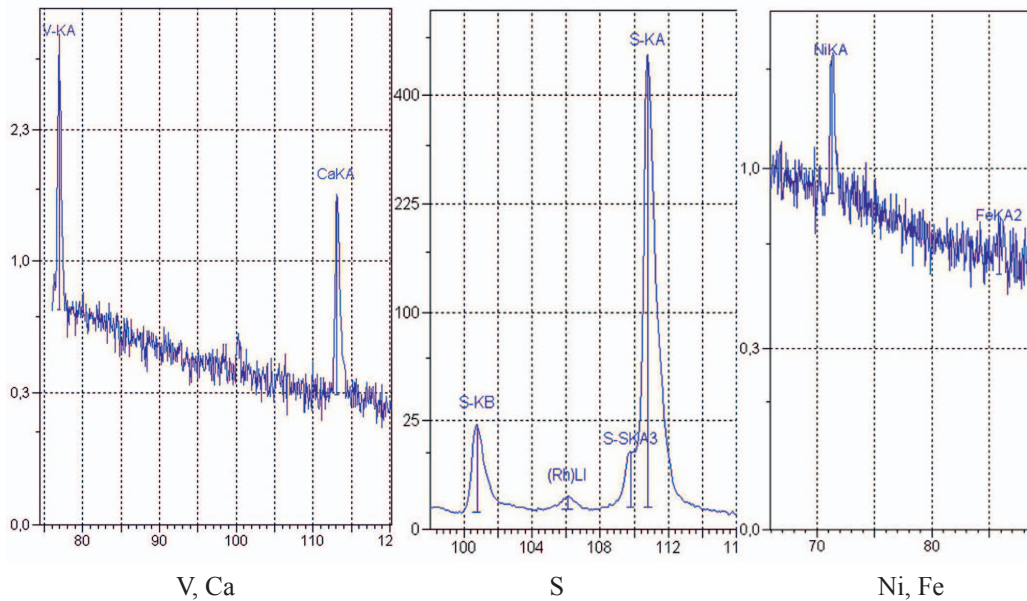
- warunki standardowe *general (liquids)* o następujących ustawieniach parametrów analitycznych: napięcie lampy równe 25 kV, brak filtra, pomiar w atmosferze helowej. Jest to idealna opcja do przeprowadzenia wstępnego testu jakościowego, ponieważ pokrywa sygnały całego zakresu pierwiastków: od sodu do uranu;
- warunki standardowe *very light elements*, o następujących ustawieniach parametrów pomiarowych: napięcie lampy równe 5 kV, brak filtra, pomiar w atmosferze helowej. Opcja ta jest przeznaczona do mierzenia zawartości najlżejszych pierwiastków. Wykorzystuje się ją do oznaczania zawartości sodu, magnezu, glinu, krzemu, fosforu, siarki, chloru i potasu.

Badania ciężkiego oleju opałowego

Olej ten był także przedmiotem badań bieglności laboratoriów [5], których wyniki zamieszczono również w pracy, w celu porównawczym.

Przykładowe widma XRF zarejestrowane dla wybranych pierwiastków, jako zależności liczby zliczeń od wartości kąta 2θ (technika dyspersji fali) lub od wartości energii promieniowania (technika dyspersji energii), przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1 (WD-XRF) i 2 (ED-XRF).

W widmach fluorescencji rentgenowskiej próbki ciężkiego oleju opałowego (próbka 1), otrzymanych zarówno tech-



Rys. 1. Wybrane fragmenty widma WD-XRF badanej próbki ciężkiego oleju opałowego (1)

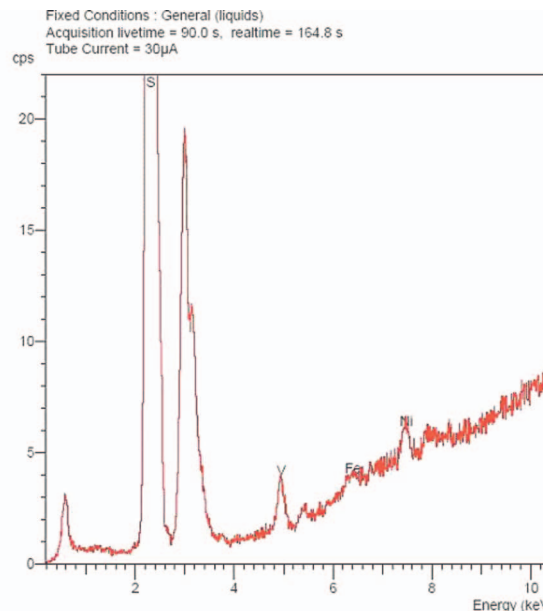
niką WD, jak i ED, widoczne jest bardzo intensywne pasmo siarki oraz słabsze pasma wanadu, niklu i żelaza. Sygnał analityczny wapnia można zaobserwować jedynie na widmie rejestrowanym techniką WD-XRF. Jego zawartość w próbce jest niższa od granicy wykrywalności techniką ED przy wybranych parametrach pomiaru. Klasyczna analiza ilościowa potwierdziła obecność wanadu w ilości około 130 mg/kg, niklu, wapnia, żelaza, sodu, glinu w ilości od kilku do kilkudziesięciu mg/kg oraz kilku procent siarki. Należy stwierdzić, że technika fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii nie pozwoliła na stwierdzenie obecności sodu i glinu na poziomach stężeń ocenionych w analizie podczas badań okrężnych [5].

Badania stałego paliwa pozostałościowego (karbonizatu)

Podobnej analizie rentgenowskiej poddano również próbkę stałą – karbonizat. Ze względu na charakter próbki (lekki, drobnoziarnisty proszek) nie badano jej techniką WD-XRF, ponieważ kuweta pomiarowa posiada otwory, więc pomiar w warunkach próżni lub atmosfery helowej może stanowić poważne zagrożenie dla czystości komory analizatora (zmiana warunków pomiaru może spowodować wydostanie się drobinek próbki poza kuwetę pomiarową).

W wyniku analizy próbki 2 techniką ED-XRF w warunkach *general (liquids)* otrzymano widma z bardzo intensywnymi pasmami, świadczącymi o obecności w paliwie znacznych ilości siarki, wapnia, żelaza, cynku, krzemu, chloru i miedzi. Rejestracja próbki w warunkach *very light elements* pozwoliła na potwierdzenie obecności nie tylko krzemu, siarki, potasu i wapnia, ale także glinu i magnezu (rysunek 3).

Analiza ilościowa karbonizatu techniką ICP-OES została przeprowadzona po uprzedniej mineralizacji próbki. Otrzy-



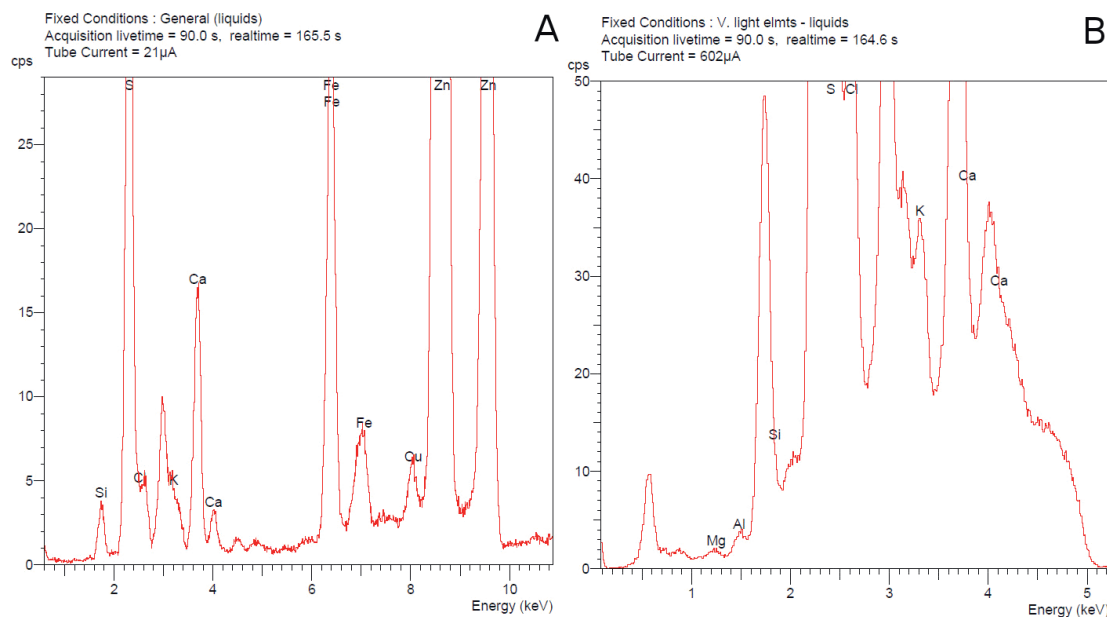
Rys. 2. Widmo ED-XRF badanej próbki ciężkiego oleju opałowego (1) zarejestrowane w warunkach (*general liquids*)

mane wyniki potwierdziły duży udział składników nieorganicznych w jej składzie chemicznym – od kilku tysięcy mg/kg w przypadku wapnia czy cynku do kilkuset mg/kg w przypadku wielu innych pierwiastków (tablica 4).

Techniką ICP-OES nie oznaczono zawartości krzemu, który nie przechodzi do roztworu wodnego podczas klasycznej mineralizacji próbki.

Badania ciekłego paliwa pozostałościowego analizowanego podczas międzynarodowych badań biegłości laboratoriów

Badanie próbki paliwa pozostałościowego (3) przeprowadzono technikami ICP i XRF. Przed przystąpieniem do wy-

Rys. 3. Widma ED-XRF karbonizatu (próbka 2) w warunkach *general liquids* (A) oraz *very light elements* (B)

Tablica 4. Zestawienie wyników analiz zawartości pierwiastków w badanych próbkach paliw pozostałościowych

Pierwiastek/ liczba atomowa	Próbka (metoda)						
	1a.	1b.	1c.	1d.	2.	3a.	3b.
	Próbka 1* Ciężki olej opałowy (wyniki IIS)	Próbka 1 Ciężki olej opałowy (ICP-OES)	Próbka 1 Ciężki olej opałowy (WD-XRF)	Próbka 1 Oznaczenie kolorymetryczne ^w	Próbka 2 Karbonizat – po mineraliza- cji (ICP-OES)	Próbka 3 Paliwo pozost- ałościowe (ICP-OES)	Próbka 3 Paliwo pozost- ałościowe po odwirowaniu (ICP-OES)
Zawartość pierwiastka [mg/kg]							
Na/11	17,7	8,12	–		1300,0	79,0	29,0
Mg/12					700,0	74,0	33,0
Al/13	1,21	1,22			1700,0	17,0	8,0
Si/14	–	< 0,5				22,0	11,0
P/15					< 500,0	> 600,0	> 600,0
S/16	31 100,0	–	31 000,0		–	5400,0	–
K/19					1000,0	14,0	7,6
Ca/20	–	1,0	< 5,0		7000,0	736,0	267,0
Ti/22					< 100,0	5,5	3,0
V/23	135,8	131,0	140,0	150,0	< 1000,0	< 1,0	< 1,0
Cr/24					< 100,0	1,2	< 1,0
Mn/25						2,9	1,9
Fe/26	–	10,0	9,5	9,2	3600,0	751,0	502,0
Ni/28	26,4	20,5	–		< 1000,0	< 1,0	1,0
Cu/29					200,0	23,0	19,0
Zn/30			< 5,0		4060,0	410,0	254,0
Ba/56					–	6,3	2,0
Pb/82					< 200,0	37,0	13,0

* Uśrednione wyniki uzyskane w międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez IIS Holandia [5].

^w Oznaczenie kolorymetryczne, wykonane techniką spektrometrii w świetle widzialnym.

konania analizy próbkę ujednorodniano za pomocą mieszadła ultradźwiękowego przez około 15 minut. Wyniki oznaczeń ilościowych (ICP) zestawiono w tabelicy 4. Natomiast poniżej omówiono i przedstawiono w formie porównawczej uzyskane obrazy widm fluorescencji rentgenowskiej próbki przed i po usunięciu z niej przez odwirowanie nieorganicznych substancji stałych.

Otrzymany techniką WD-XRF profil pierwiastkowy próbki paliwa pozostałościowego pozwala stwierdzić obecność w paliwie: wapnia, żelaza, magnezu, sodu, ołowiu, cynku, miedzi, niklu, siarki, chloru, fosforu, krzemu, glinu i potasu. Intensywność pasm wskazuje na znaczną zawartość wapnia, żelaza, magnezu i krzemu. Widoczne jest też pasmo sodu, pierwiastka bardzo trudno oznaczalnego technikami rentgenowskimi, co może wskazywać na jego znaczącą zawartość w paliwie.

Wyniki zebrane w tabelicy 4 wskazują na obecność pierwiastków niewystępujących zwykle w produktach naftowych:

- wapnia, cynku, żelaza, fosforu – kilkaset mg/kg,
- sodu, glinu, krzemu, miedzi, magnezu, potasu i ołowiu – 14÷79 mg/kg.

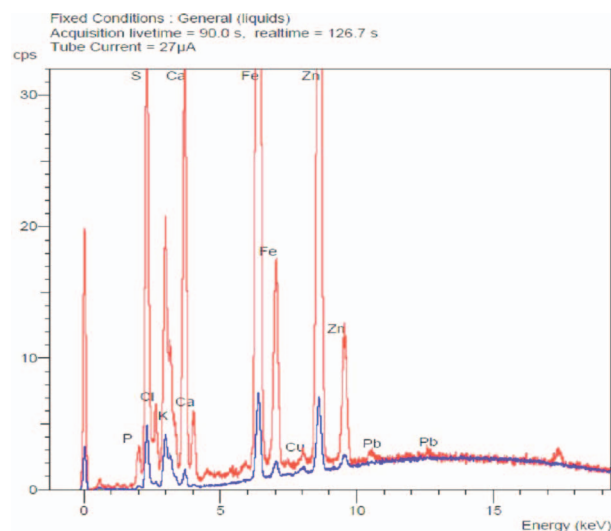
W widmie nie stwierdzono obecności pasm charakterystycznych dla tytanu, chromu, baru i manganu. Zawartość tych pierwiastków oznaczona techniką ICP-OES wynosi od 1 mg/kg do 6 mg/kg i mogą to być wartości poniżej progu wykrywalności technik rentgenowskich, w których sygnał pochodzący od danego pierwiastka nie jest odróżnialny od sygnału tła próbki.

Ponieważ podczas wykonywania analizy paliwa pozostałościowego zauważono na dnie kuwety osad, próbkę odwirowano (14 000 rpm w czasie godziny) i przeprowadzono ponowną analizę ilościową paliwa po oddzieleniu odwirowanego osadu.

Otrzymane wyniki wskazują na obniżenie zawartości oznaczanych pierwiastków w próbce po odwirowaniu osadu (tabelica 4). Obraz porównania widm ED-XRF próbki przed i po odwirowaniu pokazano na rysunku 4.

Obecność w widmie osadu intensywnych sygnałów pochodzących od analizowanych pierwiastków i ich osłabienie w widmie próbki po odwirowaniu – jednoznacznie wskazuje, że substancje zawieszane, obecne w próbce w formie osadu, w znacznym stopniu wpływają na oznaczany profil pierwiastkowy próbki i mogą stanowić przyczynę jego zmienności.

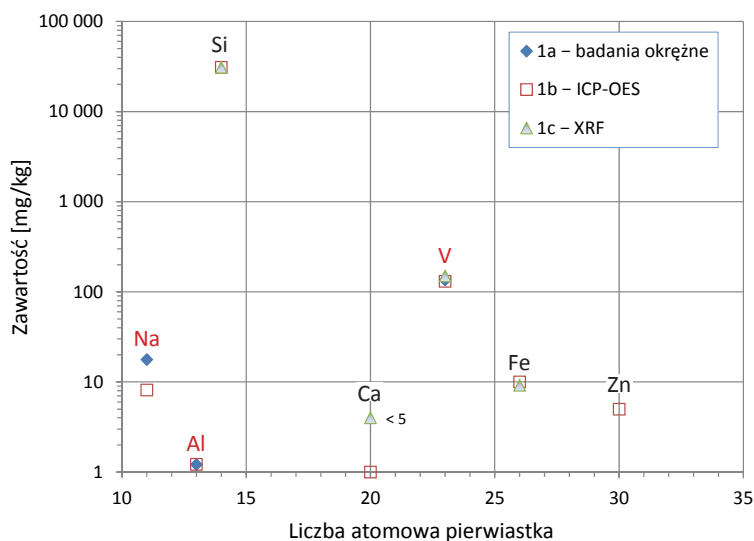
W widmie osadu z próbki pojawiły się natomiast sygnały charakterystyczne dla tytanu, chromu i manganu, niewidoczne w widmie paliwa, co jest związane z zatkanieniem tych pierwiastków w osadzie do ilości pozwalających na ich zaobserwowanie.



Rys. 4. Widmo ED-XRF wraz z interpretacją pików dla próbki (3) paliwa pozostałościowego (linia niebieska) oraz wydzielonego z niego osadu (linia czerwona) – warunki (*general liquids*)

W tabelicy 4 zostały zebrane wyniki otrzymane w trakcie analizy ilościowej techniką ICP-OES, technikami spektrometrii rentgenowskiej, klasycznej kolorymetrii według [9] oraz niepublikowanej procedury własnej, wykorzystującej reakcję z o-fenantroliną według [8].

W tabelicy 4 (wiersze 1a do 1c) przedstawiono porównanie wyników oznaczeń składu pierwiastkowego próbki ciężkiego oleju opałowego, będącej przedmiotem wcześniejszych międzynarodowych badań biegłości laboratoriów, z wynikami uzyskanymi technikami ICP-OES, WD-XRF i ED-XRF. Dodatkowo w dwóch przypadkach (próbka 1c) podano dla porównania wyniki oznaczeń zawartości wanadu i żelaza otrzymane metodami klasycznymi (kolorymetrycznymi). Na

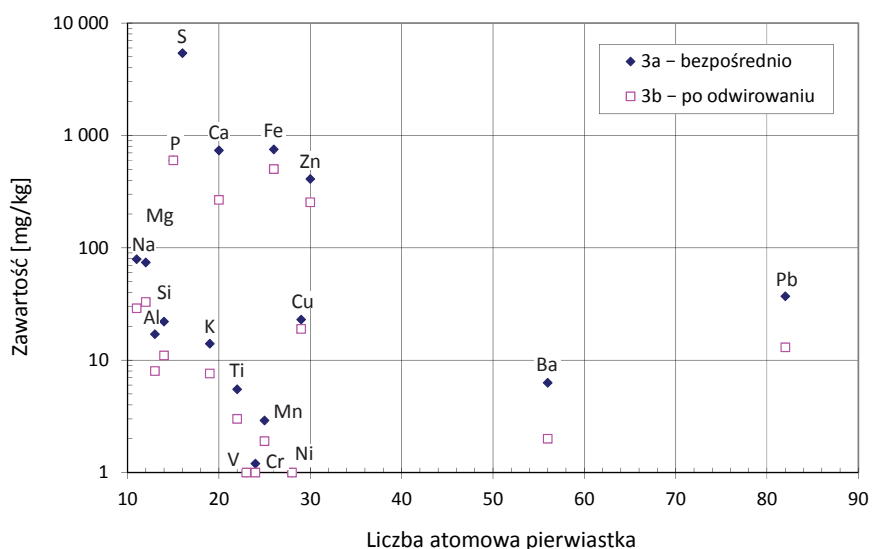


Rys. 5. Porównanie wyników analizy pierwiastków w próbce 1 technikami ICP-OES (1b) i WD-XRF z danymi badań biegłości laboratoriów – czerwone; skala logarytmiczna

rysunku 5 pokazano w skali logarytmicznej porównanie wyników uzyskanych metodami spektralnymi ze średnim wynikiem badań okrężnych (symbole pierwiastków oznaczono barwą czerwoną).

Można stwierdzić, że rozrzut obserwowanych wyników wzrasta w przypadku pierwiastków słabiej ulegających wzbudzeniu w warunkach analizy XRF (Na), niemniej jednak uzyskiwane rezultaty można uznać za zadowalające.

Na rysunku 6 pokazano wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków oznaczanych techniką ICP w próbce ciężkiego paliwa pozostałościowego (próbka 3), przy czym badano próbkę bezpośrednio i po odwirowaniu zawieszonych w niej substancji stałych.



Rys. 6. Profile pierwiastków w próbce paliwa pozostałościowego przed (3a) i po (3b) odwirowaniu cząstek stałych

Podsumowanie

W przedstawionej pracy zestawiono wyniki badań zawartości pierwiastków szybkimi technikami analizy instrumentalnej produktów naftowych oraz dokonano porównania profili pierwiastkowych otrzymanych poszczególnymi metodami. Wybrano w tym celu dwie techniki: fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali i dyspersją energii oraz spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie.

Zaprezentowane wyniki badań wskazują, że sporządzenie profili pierwiastków obecnych w ciężkich paliwach pozostałościowych jest możliwe, wymaga jednak skojarzenia rezultatów kilku technik analitycznych. Uzyskane informacje mogą mieć zastosowanie w ocenie przydatności technologicznej paliwa oraz jego ewentualnych zagrożeń ekologicznych.

Zarówno ograniczenia wynikające z zastosowania konkretnych metod badawczych, jak i z charakteru badanej próbki (wytrącanie osadów, wpływ wykorzystywanych dodatków do paliw) mogą powodować trudności w prawidłowym określeniu jej profilu pierwiastkowego.

Dodatkowo należy mieć na uwadze fakt, że w wielu przypadkach istotnym elementem analizy jest czas jej realizacji, stąd preferowane są szybkie techniki analityczne, umożliwiające zarówno optymalizowanie czasów odbioru dostaw surowców, jak i szybkie reagowanie na zmiany parametrów technologicznych procesów komponowania, regeneracji czy utylizacji odpowiednich produktów.

W pracy wskazano, że oznaczanie wybranymi technikami analitycznymi zawartości pierwiastków w paliwach pozostałościowych wymaga szczególnej ostrożności, a także wstępnej znajomości składu jakościowego próbki oraz jej charakteru fizycznego.

Na niepewność sporządzenia profili pierwiastkowych paliw pozostałościowych składają się przede wszystkim następujące czynniki, na które należy zwrócić szczególną uwagę podczas opracowywania procedury analitycznej dla konkretnego rodzaju paliwa:

- problem z pozyskaniem trwałych substancji wzorcowych, ze względu na przemiany paliw zachodzące w czasie i tendencje do tworzenia układów wielofazowych;
- wypadanie osadów, zarówno asfaltenów, jak i określonych grup dodatków do paliw (czy ich składników), głównie podczas analizy roztworów próbki;
- niejednorodność produktu, która może powodować problemy już na etapie poboru paliwa do badań oraz podczas wykonywania oznaczeń techniką XRF, rozcieńczanych analitów, ze względu na szybkie opadanie osadu na dno kuwety pomiarowej, co wpływa na mierzoną wartość emisji promieniowania wzbudzonego;
- trudność w uzyskaniu porównywalnej lepkości substancji wzorcowej i badanej próbki, mogąca wpływać na wynik oznaczania techniką ICP-OES [7];
- różna zdolność do wzbudzenia się pierwiastków stosowanymi technikami spektralnymi. Brak sygnału fluorescencji rentgenowskiej pochodzącego zwłaszcza od pierwiastków lekkich nie zawsze wskazuje na ich nieobecność w próbce (np. Na, Si, Mg). Podobnie brak sygnału krzemu może być związany z jego pozostaniem w formie osadu po mineralizacji lub innego związku nierozpuszczalnego w wykorzystanym rozpuszczalniku.

Można zatem stwierdzić, że zastosowanie pojedynczych metod oznaczeń może, w przypadku tego rodzaju analitów,

powodować problemy w uzyskaniu pełnego profilu pierwiastków w badanym paliwie, ale możliwość skorzystania z kilku technik analitycznych, a zwłaszcza kompilacji wy-

ników technik fluorescencji rentgenowskiej i spektrometrii emisyjnej, pozwala na uzyskanie właściwych profili paliw, określających obecność w nich substancji niepożądanych.

Prosimy cytować jako: *Nafta-Gaz* 2016, nr 10, s. 872–880, DOI: 10.18668/NG.2016.10.13

Artykuł nadesłano do Redakcji 29.04.2016 r. Zatwierdzono do druku 9.09.2016 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Określenie wpływu zastosowanej metodyki na uzyskiwane profile pierwiastkowe paliw pozostałościowych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 61/TA/14, nr archiwalny: DK-4100-61/14.

Literatura

- [1] Boss C. B., Fredeen K. J.: *Podstawy, aparatura i metodyka atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie*. Perkin Elmer 1989.
- [2] Duda A.: *Prawne i jakościowe aspekty stosowania paliw żeglugowych*. *Nafta-Gaz* 2014, nr 12, s. 968–973.
- [3] Jędrzychowska S., Wieczorek A.: *Analiza wielopierwiastkowa środków smarowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali*. *Nafta-Gaz* 2013, nr 6, s. 476–478.
- [4] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych*. *Nafta-Gaz* 2010, nr 7, s. 606–612.
- [5] Starink R. J.: *Results of Proficiency Test Fuel Oil. February 2006*. Institute of Interlaboratory Studies, March 2006; <http://www.iisnl.com/pdf/IIS06F01X.pdf> (dostęp: marzec 2016).
- [6] Surygała J. (red.): *Ropa naftowa: właściwości, przetwarzanie, produkty*. Vademecum Rafinera. Warszawa, WNT, 2006.
- [7] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wyd. 4. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2002, s. 158–166.

Akty prawne i normatywne

- [8] BN-80/0897-01.02 *Analiza chemiczna molibdenu – Oznaczanie zawartości żelaza*.
- [9] PN-77/C/04029 *Ropa naftowa i przetwory naftowe – Oznaczanie zawartości wanadu*.
- [10] PN-EN ISO 3170:2006 *Ciekłe przetwory naftowe – Ręczne pobieranie próbek*.



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych, kierownik Pracowni Analiz Instrumentalnych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.wieczorek@inig.pl

OFERTA

BIURO KONTROLI

Zakres działania:

- usługi eksperckie w zakresie wykrywania metod fałszowania paliw i instalacji do tego wykorzystywanych;
- wykrywanie i ocena śladów świadczących o sprzedaży fałszowanego paliwa na stacjach paliw;
- analiza rynku paliw pod względem obrotu paliwami pochodzącymi z „szarej strefy”;
- usługi eksperckie w zakresie poprawności stosowania metod pobierania próbek produktów naftowych, paliw ciekłych, LPG, biokomponentów i biopaliw;
- usługi pobierania próbek i monitorowania jakości produktów naftowych, paliw ciekłych, LPG, biokomponentów i biopaliw;
- zabezpieczanie płynów eksploatacyjnych i pobór próbek paliwa ze zbiorników pojazdów i urządzeń dla potrzeb rzeczoznawczych;
- zabezpieczanie śladów substancji ropopochodnych na pogorzeliakach lub po wybuchu substancji ropopochodnych;
- oznaczanie dolnej i górnej granicy wybuchowości palnych par i gazów w powietrzu;
- opracowywanie kart charakterystyki substancji niebezpiecznych ropopochodnych.



Kierownik: mgr inż. Bogusław Haduch
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617 75 10
Faks: 12 617 75 22
E-mail: boguslaw.haduch@inig.pl

