

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych

Wprowadzenie

Metody spektrometrii atomowej wykorzystywane są do jakościowego i ilościowego oznaczania ponad 70 pierwiastków, w bardzo szerokim zakresie stężeń: od 1 ng/l do 1 g/l [14]. Wśród metod tych, podstawową techniką umożliwiającą szybką analizę wielopierwiastkową jest w chwili obecnej technika atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej – ICP-OES (ang. *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

Plazma wzbudzona indukcyjnie jest najczęściej wykorzystywanym źródłem atomizacji i wzbudzenia w atomowej spektrometrii emisyjnej – rzadziej stosuje się plazmę prądu stałego – DCP (ang. *Direct Current Plasma*) oraz plazmę indukowaną mikrofalami – MIP (ang. *Microwave Induced Plasma*) lub płomień [5].

Plazma stanowi mieszaninę gazową o znacznym stężeniu jonów dodatnich i elektronów. Wykorzystywana

w spektrometrii atomowej plazma argonowa zapewnia, że atomizacja zachodzi w obojętnym chemicznie otoczeniu. Wysoka temperatura oraz środowisko obojętne chemicznie są podstawowymi czynnikami, które decydują o tym, że obserwuje się znacznie mniej interferencji chemicznych niż w najczęściej stosowanym płomieniu powietrze-acetylen. Poza tym, względnie jednorodny rozkład temperatur w przekroju plazmy oraz niewielka droga optyczna zapobiegają występowaniu zjawiska samoabsorpcji. Zjawisko to jest podstawową przyczyną nieliniowości krzywej wzorcowej. W przypadku stosowania plazmy, samoabsorbpcja może być obserwowana jedynie dla dużych stężeń analitów.

W spektrometrii ICP-OES bardzo często wykorzystuje się linie pochodzące od jonów, które nie są podatne na dalszą jonizację. Zastosowanie plazmy ICP umożliwia uzyskanie zakresu liniowości krzywej wzorcowej od czterech do sześciu rzędów wielkości stężenia.

Spektrometry ICP-OES

W metodzie optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej próbkę wprowadza się zwykle w postaci aerozolu. W budowie spektrometru ICP można wydzielić podstawowe jego części, do których należą: układ wprowadzania próbki, palnik plazmowy, generator częstości radiowej, układ optyczny wraz z systemem detekcji oraz komputer – odpowiedzialny za sterowanie procesem pomiarowym i rejestrację danych.

Zastosowanie plazmy wzbudzonej indukcyjnie pozwala na uzyskanie temperatury do około 10000 K. Tworzenie

wolnych atomów i jonów zachodzi w obszarze plazmy o temperaturze 6000–8000 K, w której wprowadzona do plazmy próbka przebywa przez około 2 ms. W tych warunkach procesy desolvatacji i odparowania przebiegają w zasadzie całkowicie, a efektywność atomizacji jest dość duża.

Obserwację plazmy w spektrometrach ICP-OES można prowadzić pod kątem prostym – obserwacja boczna, przy poziomym lub pionowym ustawieniu palnika oraz w osi palnika plazmowego – przy poziomym położeniu palnika.

We współczesnych aparatach ICP-OES często stosuje się oba systemy obserwacji plazmy; należy jednak pamiętać, że jest to możliwe w urządzeniach, w których palnik plazmowy jest ustawiony poziomo. Sygnał rejestrowany przy bocznej obserwacji plazmy charakteryzuje się lepszą precyzją w stosunku do sygnału rejestrowanego w osi palnika. Osiowa obserwacja plazmy umożliwia natomiast uzyskanie niższych granic wykrywalności. Jednakże w tych warunkach zakres liniowości krzywej wzorcowej jest mniejszy od zakresu uzyskiwanego przy bocznej rejestracji sygnału, co wynika zarówno ze zmniejszenia jednorodności obszaru obserwowanej plazmy, jak również ze zwiększenia w niej drogi optycznej. Ponadto, niekorzystnym zjawiskiem charakteryzującym osiową obserwację plazmy są większe interferencje chemiczne.

W przypadku bocznej obserwacji plazmy, do pomiarów sygnału wykorzystywany jest obszar znajdujący się od 15 do 20 mm powyżej cewki indukcyjnej, o temperaturze od 5000 do 6000 K. W dalszej części plazma tworzy stożek – widoczny przy wprowadzaniu np. sodu i cezu (pierwiastków łatwo jonizujących) – w którym temperatura wynosi około 3000 K (jest to niskotemperaturowy obszar plazmy, który może być wykorzystany do oznaczenia pierwiastków łatwo ulegających wzbudzeniu, tj. metali alkalicznych).

Spektrometry ICP-OES konstruowane są w dwóch podstawowych typach: jako spektrometry sekwencyjne i jednoczesne. Spektrometry sekwencyjne wyposażone są w monochromator i mierzą sygnał analityczny przy kolejnych długościach fali. Promieniowanie emitowane przez atomy oraz jony, które w wysokiej temperaturze ulegają wzbudzeniu przechodzi przez monochromator,

gdzie ulega rozszczepieniu na poszczególne linie widmowe i pada na detektor. W spektrometrach sekwencyjnych najczęściej stosuje się monochromator z siatką dyfrakcyjną w układzie Czerny-Turnera oraz fotopowielacz – jako detektor. Obecnie w spektrometrach ICP-OES znalazły zastosowanie holograficzne siatki dyfrakcyjne, charakteryzujące się dużą liczbą nacięć (do 4320 na milimetr) i pozwalające na uzyskanie rozdzielczości 0,005 nm przy ogniskowej monochromatora 1 m. W praktyce, pomiary z wykorzystaniem spektrometru sekwencyjnego odbywają się poprzez zadanie w programie komputerowym obsługującym spektrometr odpowiednich długości fali – charakterystycznych dla oznaczanych przez użytkownika pierwiastków.

W spektrometrach jednoczesnych, które rejestrują wiele długości fali w tym samym czasie, w chwili obecnej najczęściej stosuje się optykę typu Echelle lub – znacznie rzadziej – układ Paschen-Runge. W skład spektrometrów z optyką typu Echelle wchodzi siatka dyfrakcyjna o małej liczbie nacięć (około 300 na milimetr lub mniej) oraz pryzmat. Promieniowanie wchodzące przez szczelną wejściową jest kierowane za pomocą lustro na siatkę dyfrakcyjną. Rozczepiona wiązka promieniowania pada następnie na pryzmat, dzięki któremu uzyskuje się widmo dwuwymiarowe. W spektrometrach z optyką typu Echelle stosuje się dwuwymiarowe detektory CCD (ang. *Charge Coupled Device*) lub CID (ang. *Charge Injection Device*). W spektrometrach z układem Paschen-Runge siatka dyfrakcyjna, szczelina wejściowa oraz układ detektorów są zamontowane na okręgu Rolanda. W układzie tym stosuje się liniowe detektory matrycowe CCD.

Pochodzenie i znaczenie wybranych pierwiastków w ropie naftowej i produktach naftowych

Ropa naftowa jest surowcem wyjściowym do otrzymywania przetworów naftowych, które mogą stanowić gotowe produkty lub też mogą być stosowane jako substraty w wielu procesach technologicznych. Z tego względu skład ropy naftowej decyduje o sposobie w jaki zostanie ona przetworzona, a cenną informacją uzupełniającą jest zawartość heteroatomów (w tym siarki) oraz pierwiastków śladowych, mogących mieć niekorzystny wpływ na stosowane procesy przeróbki.

Analiza ropy naftowej i jej produktów ma zasadnicze znaczenie na każdym etapie jej przetwarzania. W ropie naftowej, oprócz jej głównych składników, oznacza się również metale, występujące zwykle w ilościach nieprzekraczających 5 mg/kg. Wyjątek stanowią takie pierwiastki jak: wanad, nikiel, żelazo, miedź i kobalt. Ich zawartość

może osiągać: 1500 mg V/kg, 120 mg Ni/kg, 120 mg Fe/kg, 12 mg Cu/kg oraz 12 mg Co/kg [13]. Pierwiastki występujące w ropie naftowej w największych stężeniach, tj. wanad i nikiel, mają szczególnie niekorzystny wpływ na proces jej przetwarzania. Wanad i nikiel dezaktywują niemal wszystkie katalizatory stosowane w przemyśle rafineryjnym. Osadzając się na aktywnej powierzchni katalizatora powodują zmniejszenie jego selektywności i wywołują intensyfikację procesów koksotwórczych oraz gazyfikację surowca. Dodatkowo, tlenek wanadu(V) katalizuje proces tworzenia tlenku siarki(VI), z którego w kontakcie z wodą powstaje kwas siarkowy(VI). W przypadku spalania zasiarczonego ciężkiego oleju opałowego zawierającego wanad, do atmosfery emitowany jest tlenek siarki(VI).

Powyższe względy powodują, że znajomość stężenia tych pierwiastków w surowcach stosowanych w przemyśle rafineryjnym ma kluczowe znaczenie dla zastosowania odpowiednich sposobów obniżania ich zawartości. Wśród produktów otrzymywanych z ropy naftowej ważne jest określenie zawartości wanadu w paliwach pozostałościowych, zawierających znaczne jego ilości. Związki wanadu powodują korozję układu wydechowego urządzeń energetycznych i silników. Dopuszczalne zawartości wanadu w paliwach pozostałościowych określono jedynie w specyfikacji paliw żeglugowych – w normie ISO 8217:20005(E) [9].

Arsen stanowi jeden z pierwiastków, który w większości wydobywanych rop naftowych występuje w ilościach nie przekraczających 1 mg/kg. Dane dotyczące zawartości arsenu w ropie naftowej, w zależności od miejsca wydobycia, przedstawiono w tablicy 1 [15].

Tablica 1. Zawartość arsenu w ropie naftowej w zależności od miejsca wydobycia [15]

Ropa naftowa	Zawartość arsenu [μg/kg]
Alamein, Egipt	2,4
Alberta, Kanada	2,4–111
Kalifornia, USA	63–1112
Libia	77–343
Louisiana, USA	46
Wenezuela	20–284
Wyoming, USA	111

Arsen, obok wanadu i niklu, dezaktywuje katalizatory stosowane w przemyśle rafineryjnym. Do usuwania arsenu w procesach rafineryjnych stosuje się tlenek ołowiu PbO, osadzony na nośniku, jakim jest tlenek glinu Al₂O₃ [6]. W przemyśle rafineryjnym ograniczenia dotyczące zawartości metali, wpływających na aktywność katalizatorów, odnoszą się do procesów hydrokrakingu i reformingu katalitycznego. W przypadku hydrokrakingu przyjmuje się tylko dopuszczalną sumaryczną zawartość wanadu i niklu we wsadzie, która powinna być mniejsza niż 1 mg/kg. Dla reformingu katalitycznego ustalono, że dopuszczalne stężenia arsenu, ołowiu i miedzi we wsadzie do instalacji (ciężkiej benzynie) nie powinny być większe niż: dla arsenu – 5 μg/kg, dla ołowiu – 20 μg/kg i dla miedzi – 20 μg/kg.

Ropa naftowa nie zawiera krzemu lub zawiera go w bardzo małych stężeniach. Jego podstawowym źródłem w niektórych produktach przerobu ropy naftowej są procesy katalityczne, w których katalizator wprowadzany

do produktów stanowi źródło krzemu. Katalizator ten, ze względu na bardzo wysokie koszty, nie jest już usuwany z produktu. Innym źródłem krzemu w przetworach naftowych są dodatki przeciwpienne, zmniejszające napięcie międzyfazowe. Najczęściej stosowanymi dodatkami zapobiegającymi pienieniu są polimetylosiloksany – wprowadzane do produktów w ilościach zapewniających stężenie 10–30 mg/kg [12].

Wymagania jakościowe dotyczące dopuszczalnej zawartości krzemu w produktach naftowych opisuje norma ISO 8217:2005(E) [9]. Dotyczy ona paliw żeglugowych i podaje między innymi graniczne zawartości krzemu, powyżej których paliwa te nie powinny być stosowane zgodnie ze swoim przeznaczeniem. Krzem w paliwach żeglugowych pochodzi z katalizatorów wykorzystywanych we fluidalnym krakingu katalitycznym, w którym bardzo rozdrobniony katalizator jest w sposób ciągły przemieszczany z reaktora do regeneratora i ponownie do reaktora. We fluidalnym krakingu stosuje się katalizatory w formie ziaren o średnicy od około 50 do 70 μm. Pozostałość katalizatora w paliwach może powodować uszkodzenie pomp paliwowych, wtryskiwaczy oraz pierścieni tłoka. Dlatego też bardzo ważna jest kontrola jakości olejów żeglugowych dla sprawdzenia ich właściwości eksploatacyjnych, celem zapobieżenia uszkodzeń układów napędowych jednostek pływających.

W przypadku paliw, oprócz metali pochodzących z substratów wyjściowych, katalizatorów lub materiałów urządzeń, w których prowadzone są odpowiednie procesy przetwarzania, innym źródłem metali mogą być dodatki polepszające właściwości eksploatacyjne produktu. Do metali, które były lub są wprowadzane do benzyny należą: ołów, mangan i potas.

Ołów stosowany był powszechnie do początku lat 90. XX wieku jako dodatek zwiększający liczbę oktanową benzyny do silników o zapłonie iskrowym. Wprowadzany był w postaci tetraetylku ołowiu, w zakresie stężeń ołowiu od 50 do 150 mg/l. Obecnie, w Europie dopuszczona jest produkcja benzyny ołowiowej do silników samochodowych w ilości do 0,5% produkcji całej benzyny. Tetraetylek ołowiu wprowadzany jest nadal do benzyny do tłokowych silników samolotowych.

Metaloorganiczny związek manganu – trikarbonylek (metylocyklopentadienylo) mangan – MMT {(CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃}, został wprowadzony na rynki światowe jako zamiennik tetraetylku ołowiu i dopuszczony do stosowania m.in. w USA i w Kanadzie, jednak produkcja benzyny zawierającej MMT jest tam ograniczona.

Potas stosowano jako dodatek do benzyny w pojazdach samochodowych nie przystosowanych do spalania

benzyny bezołowiowej. W chwili obecnej na polskim rynku sprzedawana benzyna nie zawiera potasu, a jedynie specjalny preparat, zawierający sól potasu, który dodaje się do benzyny bezołowiowej.

Inną grupę produktów, do których wraz z dodatkami uszlachetniającymi wprowadza się metale i niemetalę – takie jak: fosfor, krzem, siarka i chlor – stanowią oleje smarowe i smary plastyczne. Wraz z pakietem uszlachetniającym do olejów smarowych dodaje się metale takie jak: wapń, magnez, bar oraz cynk. Wapń, magnez i bar wprowadzane są w postaci soli wyższych kwasów tłuszczowych, natomiast cynk – w postaci ditiofosforanów cynku, będących

inhibitorami utleniania. Ditiofosforany są również źródłem niemetalu w olejach smarowych. Oprócz siarki i fosforu, do olejów smarowych wprowadzany jest krzem (jako dodatek przeciwienny) oraz chlor w chloroparafinach (dodatkach do olejów przemysłowych). Obecnie, dodatki detergentowe zawierające bar nie są już stosowane w Polsce.

W olejach smarowych mogą znaleźć się również metale wchodzące w skład materiałów urządzeń, w których określony olej jest eksploatowany. Należą do nich: chrom, miedź, kobalt, żelazo, nikiel, glin, cyna, wanad, antymon i tytan – pierwiastki, które mogą zostać wprowadzone do oleju smarowego na skutek zużycia powierzchni trących [10].

Analiza produktów naftowych z wykorzystaniem techniki ICP-OES

Metody oznaczania pierwiastków w produktach naftowych techniką ICP-OES można zaliczyć do dwóch podstawowych grup, różniących się zasadniczo sposobem przygotowania próbki:

- metody wykorzystujące rozpuszczalniki organiczne – odpowiednio dobrane do matrycy próbki i stosowanego wzorca,
- metody polegające na oznaczaniu pierwiastków w matrycy węglowodorowej, po uprzedniej mineralizacji próbki.

Metody należące do pierwszej grupy, w których wykorzystuje się rozpuszczalniki organiczne oraz wzorce olejowe oznaczanych pierwiastków, są mniej pracochłonne niż procedury analityczne (wykorzystujące mineralizację) oraz generalnie charakteryzują się lepszą precyzją. Technika ICP (ze względu na bardzo wysoką temperaturę plazmy) daje możliwość analizowania próbek nie w pełni jednorodnych, w których analit został związany w postaci stałej (jako osad lub zawiesina), o średnicy cząstek mniejszej niż 10 μm [14]. Należy jednak zaznaczyć, że w przypadku większych cząstek, związków, w którym występuje analit może wpływać na wynik analizy chemicznej. Ponadto, bardzo ważnym czynnikiem, o którym należy pamiętać jest dobór odpowiedniego rozcieńczenia wzorców i próbki – tak, aby posiadały jak najbardziej zbliżone lepkości. Utrzymanie takich warunków przygotowania próbki i wzorców eliminuje błędy związane z niejednakowym wytwarzaniem aerozolu z próbki i wzorców. W przypadku, gdy nie jest możliwe wyeliminowanie różnic lepkości pomiędzy próbka i wzorcem (np. w sytuacji gdy próbka charakteryzuje się bardzo dużą lepkością), aby uzyskać porównywalną lepkość z wzorcem roboczym należy zastosować duże rozcieńczenie. Zbyt duże rozcieńczenie wpływa jednak na podwyższenie granicy oznaczalności i tym samym – osiągnięcie zakresu stężeń

nie interesujących z punktu widzenia wymagań analitycznych. W takiej sytuacji należy zastosować metodę wzorca wewnętrznego lub metodę dodatku wzorca – kompensujące fizyczne efekty interferencyjne, do których należą różnice w lepkości badanych roztworów. W praktyce analitycznej stosuje się głównie metodę wzorca wewnętrznego. Zastosowanie metody dodatku wzorca wiąże się najczęściej z dużym zwiększeniem pracochłonności i czasochłonności wykonywanego oznaczania. W przypadku zastosowania tej metody wzorcowania, analiza każdej próbki wymaga sporządzenia osobnej serii wzorcowych roztworów roboczych. Ponadto, metoda dodatku wzorca charakteryzuje się gorszą precyzją w stosunku do metody serii wzorców oraz nie uwzględnieniem podczas wzorcowania próby ślepej.

Przykładem oznaczania pierwiastków techniką ICP-OES w środowisku rozpuszczalników organicznych z wykorzystaniem metody wzorca wewnętrznego są metodyki przedstawione w normach: ASTM D 7111-05 [4], ASTM D 4951-09 [1], prEN 15944:2009 [11] oraz wariantowo ASTM D 5185-09 [2]. Należy pamiętać, że pierwiastek stosowany jako wzorec wewnętrzny nie powinien być obecny w analizowanej próbce i powinien znajdować się w stężeniu co najmniej 100-krotnie większym niż granica wykrywalności dla tego pierwiastka.

Normę ASTM D 7111-05 wykorzystuje się do oznaczania 19 pierwiastków w paliwach wrzących w zakresie temperatur od 150 do 390°C, do których zalicza się olej napędowy oraz paliwa lotnicze do silników turbinowych. Metodę tę stosuje się w zakresie stężeń pierwiastków od około 0,1 do około 2,0 mg/kg.

Oznaczania według normy ASTM D 7111-05 przeprowadza się stosując wielopierwiastkowe wzorce olejowe oraz metodę wzorca wewnętrznego. Rozpuszczalnik organiczny – na bazie którego przygotowuje się roztwór

wzorcowy, o stężeniu pierwiastków 2 mg/kg – stanowi nafta, o odpowiedniej czystości analitycznej. W zależności od czułości spektrometru ICP-OES można również sporządzić roztwory wzorcowe o większym lub mniejszym stężeniu pierwiastków. Próbkę do badań przygotowuje się poprzez wprowadzenie do niej odpowiedniej ilości roztworu wzorca wewnętrznego. Tę samą ilość roztworu wzorca wewnętrznego wprowadza się do roztworu wzorca o stężeniu 2 mg/kg (kalibracja jednopunktowa). Zaleca się zastosowanie jednego z trzech wzorców wewnętrznych: kobaltu, skandiu lub itru. W przypadku, gdy w próbce znajdują się cząstki stałe należy ją przesączyć przez filtr membranowy o średnicy porów 0,8–1,0 μm . Obecność w badanym materiale cząstek stałych o rozmiarze ziaren poniżej 1 μm nie powinna w znaczący sposób wpłynąć na wynik analizy [4].

W przypadku procedury oznaczania pierwiastków w dodatkach uszlachetniających do olejów smarowych zgodnie z metodą ASTM D 4951-09, jako wzorec wewnętrzny stosuje się jeden z wymienionych pierwiastków: srebro, beryl, kadm, kobalt (najczęściej stosowany), lantan, mangan, ołów lub itr. Ksylen (mieszanina izomerów), o-ksylen lub nafta – to rozpuszczalniki wykorzystywane do przygotowania próbek i wzorców. W metodzie dobiera się odpowiedni współczynnik rozcieńczenia – jednakowoży dla próbek i wzorców – tak, aby ich masa mieściła się w przedziale od 1 do 5% (*m/m*). Zgodnie z normą ASTM D 4951-09 oznacza się następujące pierwiastki: bar, bor, wapń, magnez, miedź, molibden, fosfor, siarkę oraz cynk – w zależności od pierwiastka – w stężeniach z przedziału od 0,005 do 3,4% (*m/m*).

Do oznaczania w olejach zużytych pierwiastków pochodzących z dodatków uszlachetniających oraz metali, które w oleju znalazły się na skutek zużywania elementów urządzenia, w którym olej był stosowany, opracowano metodę ASTM D 5185-09. Norma ta opisuje procedurę oznaczania 22 pierwiastków (tj. Al, Ag, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sn, Ti, V i Zn). Do wykonania analizy próbek oleju zużytego stosować można rozpuszczalniki umożliwiające całkowite rozpuszczenie wzorców i próbek. Próbkę rozcieńcza się tak, aby uzyskać jej stężenie równe około 10% (*m/m*). Do tego celu, w badaniach międzylaboratoryjnych zastosowano następujące rozpuszczalniki: ksylen (mieszanina izomerów), naftę oraz o-ksylen. Wzorcowanie można prowadzić dwoma metodami: metodą serii wzorców lub metodą wzorca wewnętrznego, w celu kompensacji różnic w lepkości pomiędzy wzorcami roboczymi a próbkami (jeżeli różnice te wpływałyby znacząco na wynik analizy).

Projekt normy prEN 15944:2009 dotyczy oznaczania niklu i wanadu w olejach opałowych i paliwach pozostałościowych – z zastosowaniem kobaltu, itru lub skandiu, jako wzorca wewnętrznego. Rozpuszczalnikiem zalecanym do przygotowania próbek analitycznych i wzorców jest mieszanina ksylenu i nafty. Mieszanina ta zapobiega wytrącaniu asfaltenów. W porównaniu do zastosowania czystego ksylenu, użycie mieszaniny zmniejsza osadzanie się węgla na górnej części palnika oraz zwiększa stabilność plazmy. Do próbek i wzorców wprowadza się stabilizator – tak, aby uzyskać jego stężenie równe 2 g/l. Funkcję stabilizatora pełni kwas 2-etyloheksanowy lub inny odpowiedni produkt.

Oznaczanie wanadu i niklu można również prowadzić w olejach opałowych i paliwach pozostałościowych zgodnie z metodą A normy ASTM 5708-05, za pomocą której dodatkowo można oznaczać żelazo. Według procedury analitycznej opisanej w tej normie, próbkę 10-krotnie rozcieńcza się odpowiednim rozpuszczalnikiem, którym może być: ksylen (mieszanina izomerów), o-ksylen, tetralina (1,2,3,4-tetrahydronaftalen) lub mieszanina węglowodorów parafinowych z węglowodorami aromatycznymi. W odróżnieniu od prEN 15944:2009, w metodzie ASTM 5708-05 kalibracji nie przeprowadza się metodą wzorca wewnętrznego, a jedynie metodą serii wzorców.

Oddzielną grupę metod oznaczania pierwiastków w przetworach naftowych stanowią procedury wykorzystujące proces mineralizacji próbki. Należą do nich: metoda B normy ASTM 5708-05 [3] oraz normy ISO 10478:1994(E) [8] i IP 501/03 [7]. Oznaczenia poprzedzone mineralizacją próbki, w których analit zostaje przeniesiony do matrycy „odbierającej”, prowadzone są w środowisku wodnym. Proces mineralizacji pociąga za sobą najczęściej znaczne zwiększenie czasochłonności procedury analitycznej i może mieć również niekorzystny wpływ na wynik oznaczania. Wpływ ten związany jest w szczególności z operacjami wchodzącymi w skład procesu mineralizacji (obejmującymi zwęglanie próbki, spopielenie zwęglonej pozostałości oraz roztwarzanie pozostałości po spopieleniu próbki), podczas których łatwo o straty analitu lub o zanieczyszczenie próbki. Należy jednak podkreślić, że metody wykorzystujące mineralizację umożliwiają wzbogacenie próbki (zateżnienie oznaczanego pierwiastka) oraz usunięcie substancji przeszkadzających dzięki zmianie matrycy próbki. Ponadto, pozwalają także wykonywać oznaczenia na podstawie jednej procedury analitycznej dla dużej grupy produktów naftowych, ze względu na ich mineralizację, prowadzącą do usunięcia matrycy organicznej.

Proces mineralizacji produktów naftowych zgodnie z normą ASTM 5708-05 przeprowadza się z wykorzysta-

niem stężonego kwasu siarkowego(VI), którym zadaje się wcześniej ujednorodnioną próbkę. Jeżeli w temperaturze pokojowej próbka nie jest cieczą, należy podgrzać ją do wystarczająco wysokiej i bezpiecznej temperatury – tak, aby zapewnić jej odpowiednią płynność. Utworzoną mieszaninę ogrzewa się na płycie grzejnej, prowadząc rozkład próbki aż do momentu otrzymania suchej, zwęglonej pozostałości i odparowania całego dodanego kwasu siarkowego(VI). W przypadku wystąpienia pienienia można zastosować dodatkowe, odgórne ogrzewanie próbki, a gdy nastąpi zmniejszenie pienienia – stopniowo zwiększać temperaturę płyty grzejnej, aż do całkowitego zwęglenia próbki. Otrzymaną zwęgloną pozostałość spala się w piecu muflowym w temperaturze $525 \pm 25^\circ\text{C}$. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej naczyń, w których prowadziło się spopielenie, ich nieorganiczną zawartość rozpuszcza

się w rozcieńczonym kwasie azotowym(V) i przenosi do odpowiedniej kolby pomiarowej.

W przypadku metody IP 501/03 mineralizację przeprowadza się analogicznie jak w metodzie ASTM 5708-05 – z tą różnicą, że po etapie spalania zwęglonej pozostałości dodaje się topnik (mieszanina tetraboranu di-litu z fluorkiem litu) i miesza z zawartością parownicy. Całość przenosi się do pieca muflowego 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. Schłodzony roztwór przenosi się do kolby pomiarowej i dopełnia wodą do kreski. Zgodnie z podaną procedurą oznacza się: glin, krzem, wanad, nikiel, żelazo, sól, wapń, cynk oraz fosfor.

Podsumowanie

W ropie naftowej i jej przetworach, oprócz podstawowych składników, obecne są pierwiastki, które mogą wpływać na proces przetwarzania ropy naftowej lub na właściwości eksploatacyjne produktów naftowych. Z tego względu konieczne jest monitorowanie zawartości pewnych pierwiastków na każdym etapie przetwarzania ropy naftowej. W pracy przybliżono pochodzenie i znaczenie wybranych pierwiastków, takich jak: nikiel, wanad, arsen, krzem, ołów, mangan i in., w ropie naftowej lub w produktach naftowych. Opisano ogólnie technikę ICP-OES ze względu na fakt, iż w chwili obecnej jest ona

podstawową techniką umożliwiającą szybką analizę wielopierwiastkową, oraz scharakteryzowano jej możliwości aparaturowe. Przedstawiono znormalizowane metody analizy produktów naftowych z wykorzystaniem techniki ICP-OES. Metody te podzielono na dwie grupy: jedną, w której stosuje się odpowiednio dobrane do matrycy próbki i wzorca rozpuszczalniki organiczne oraz drugą, wykorzystującą oznaczanie pierwiastków w matrycy węglowodorowej, po uprzedniej mineralizacji próbki. Podano zalety i wady obu grup metod oraz możliwości ich zastosowania.

Artykuł nadesłano do Redakcji 7.01.2010 r. Przyjęto do druku 27.04.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] ASTM D 4951-09, *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.
- [2] ASTM D 5185-09, *Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*.
- [3] ASTM D 5708-05, *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] ASTM D 7111-05, *Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*.
- [5] Bułska E., Pyrzyńska K.: *Spektrometria atomowa – możliwości analityczne*. Wydawnictwo MALAMUT, s. 151–164, Warszawa 2007.
- [6] Corlins B., Herrmann W.A., Schlögl R., Wong C.: *Catalysis from A to Z*. A concise encyclopedia, second, completely revised and enlarged edition, WILEY-VCH, 2003.
- [7] 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*.
- [8] ISO 10478:1994(E)/IP 377/95 (2003), *Petroleum products – Determination of aluminium and silikon in fuel oils – Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods*.
- [9] ISO 8217:2005(E), *Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels*.
- [10] Magiera J.: *Rafinacja olejów przepracowanych*. WNT, s. 46–50, Warszawa 2006.

- [11] prEN 15944:2009, *Liquid petroleum products – Determination of nickel and vanadium content – Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)*.
- [12] Surygała J. (red.): *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*. Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, s. 79, Wrocław 2000.
- [13] Surygała J. (red.): *Ropa naftowa a środowisko przyrodnicze*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, s. 34–38, Wrocław 2001.
- [14] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. Wydawnictwo Naukowe PWN, wyd. 4, s. 158–166, Warszawa 2002.
- [15] Tang W.T., Gumulka J., Sun P.Y.: *Source Control and*

Treatment of Contaminants Found in Petroleum Tank Bottoms. API Publication No. 4606, American Petroleum Institute, Washington, D.C., 1994,



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.

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Zakres działania:

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych świeżych i zużytych oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi: pobierania próbek produktów naftowych, LPG, biokomponentów i biopaliw; monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw; monitorowania jakości LPG; monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, metod pobierania próbek produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw i LPG, nielegalnego procederu przerobu znakowanego oleju opałowego, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN);
- opracowanie Kart Charakterystyki substancji dla branży naftowej i branż pokrewnych;
- wytwarzanie testerów do jakościowego oznaczania obecności znacznika Solvent Yellow 124 w paliwie.

Kierownik: dr inż. Beata Altkorn

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-76-00

Faks: 12 617-76-80, 12 617-75-22

E-mail: beata.altkorn@inig.pl

