

Aleksander Kopydłowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Metoda oznaczania barwnika Solvent Blue 35 w żeglugowych paliwach pozostałościowych

Wstęp

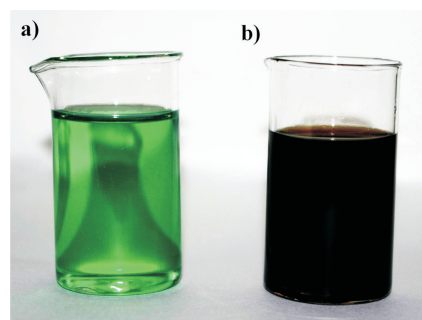
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Finansów z dnia 12 lutego 2009 r. w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych (Dz.U. Nr 96, poz. 815) [4], znakowaniu i barwieniu podlegają:

- oleje opałowe (paliwa pozostałościowe) o kodach CN od 2710 19 51 do 2710 19 69, z których 30% lub więcej objętościowo destyluje przy 350°C oraz których gęstość w temperaturze 15°C jest niższa od 890 kg/m³,
- oleje napędowe (paliwa destylacyjne) objęte kodami od CN 2710 1941 do 2710 1949 – wykorzystywane do celów żeglugi (w tym rejsów rybackich).

W przypadku wykorzystywania wymienionych olejów do celów żeglugowych, do barwienia należy stosować substancję Solvent Blue 35 (SB35), w ilości nie mniejszej niż 6,0 mg/l barwionego wyrobu, a do znakowania nieusuwalnego znacznika – preparat Solvent Yellow 124, w ilości nie mniejszej niż 6,0 mg/l, lecz nieprzekraczającej 9,0 mg/l znakowanego wyrobu.

Barwione i znakowane produkty handlowe są już na rynku obecne od kilku lat, jednak do dnia dzisiejszego brak jest znormalizowanej metody pozwalającej na kontrolowanie prawidłowości barwienia paliw żeglugowych. W związku z koniecznością opracowania własnej metodyki badania, Instytut Nafty i Gazu w 2007 roku wprowadził metodę oznaczania barwnika SB35 w paliwach żeglugowych destylatowych. Jednak, o ile prawidłowo oznako-

wane i zabarwione paliwa destylatowe to produkty jasne, o wyraźnym zielonym kolorze (Solvent Blue 35 o barwie niebieskiej oraz żółty znacznik Solvent Yellow 124 tworzą zielone zabarwienie), to paliwa pozostałościowe są produktami ciemnej barwy (rysunek 1).



Rys. 1. Prawidłowo oznakowane i zabarwione paliwo żeglugowe: a) destylatowe; b) pozostałościowe

Ciemne zabarwienie nie pozwala na wizualne określenie obecności barwnika i na oznaczenie ilościowe – metodą bezpośredniej rejestracji – widma produktu w obszarze widzialnym. Różnorodność olejów opałowych dopuszczonych do stosowania jako paliwo żeglugowe powoduje również, że matryca próbki może mieć znaczący wpływ na wynik oznaczenia, dlatego też konieczne stało się opracowanie metody pozwalającej na zminimalizowanie wpływu matrycy próbki na wyniki oznaczeń barwnika SB35.

Metodyka badań

Oznaczanie barwnika SB35 w paliwach żeglugowych pozostałościowych wykonano techniką chromatografii kolumnowej, wraz z rejestracją pasma charakterystycz-

nego, na aparacie UV-VIS. W pierwszym etapie przeprowadzono rozdział próbki na mikrokolumnie, wypełnionej tlenkiem glinu o określonym uziarnieniu i wilgotności,

dobierając mieszaniny rozpuszczalników tak, by otrzymać jak najefektywniejszy rozdział SB35 od matrycy próbki. Kolejnym etapem było wprowadzenie eluatu zawierającego Solvent Blue 35 na mikrokolumnę z żelazem krzemionkowym i – poprzez zastosowanie odpowiednich eluentów – otrzymanie roztworu zawierającego barwnik o kolorze jasnoniebieskim.

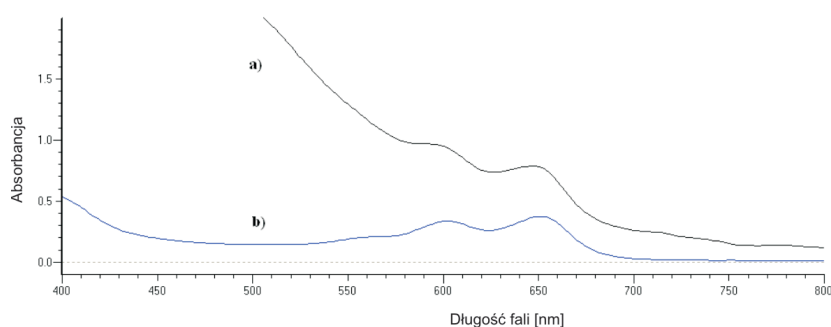
Ostatni etap to rejestracja widma otrzymanego roztworu w świetle widzialnym i pomiar absorbancji w trzech punktach, tj. w maksimum pasma charakterystycznego przy długości fali 646 ± 10 nm oraz w minimach, przy długościach fali 620 ± 10 nm i 690 nm. Tak przeprowadzony pomiar wartości absorbancji barwnika pozwolił na usunięcie efektów matrycy i zapewnił uzyskanie liniowej krzywej wzorcowej.

Zastosowanie dwóch mikrokolumn (z tlenkiem glinu i żelazem krzemionkowym) pozwoliło na usunięcie matrycy próbki w o wiele większym stopniu, niż to miało miejsce przy użyciu jedynie kolumny z żelazem krzemionkowym (rysunek 2). Takie rozwiązanie okazało się wystarczające do prawidłowego oznaczenia stężenia barwnika SB35 w paliwach żeglugowych destylatowych [2].

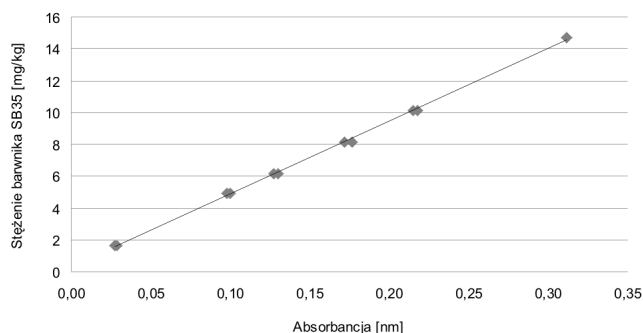
Zaproponowana metodyka analizy uniezależnia wynik oznaczania od rodzaju znakowanego pozostałościowego paliwa żeglugowego, a także pozwala na dokładne oznaczanie zawartości barwnika SB35 w przypadkach, gdy istnieje podejrzenie fałszowania produktów (np. poprzez wprowadzanie do paliwa substancji o innym charakterze). Jednocześnie, dzięki zastosowaniu dwóch mikrokolumn wzrosła czułość metody, ponieważ usunięcie substancji powodujących podwyższenie tła pomiarowego w obszarze absorbancji barwnika SB35 pozwoliło na bardziej precyzyjny pomiar i wyznaczenie niższej granicy oznaczalności tego barwnika.

Przy wykorzystaniu opracowanej metody analitycznej przeprowadzono serię oznaczeń sporządzonych wagowo

sześciu mieszanin modelowych i na podstawie otrzymanych wyników wykreślono krzywą wzorcową oznaczenia zawartości Solvent Blue 35 w zakresie $2 \div 14$ mg SB35/kg (rysunek 3). Wyliczona wartość współczynnika korelacji wyniosła 0,9993, co wskazuje na liniową zależność absorbancji od zawartości SB35. Metodyka ta, po nieznacznej modyfikacji, może służyć nie tylko do oznaczania barwnika SB35, ale również znacznika fiskalnego Solvent Yellow 124 – w trakcie jednej analizy. Ma to istotne znaczenie, ponieważ cytowane na początku artykułu rozporządzenie wymaga przeprowadzania zarówno kontroli zawartości znacznika, jak i barwnika.



Rys. 2. Widmo VIS – oznaczenie zawartości barwnika Solvent Blue 35 w paliwie żeglugowym pozostałościowym, przy zastosowaniu: a) jednej mikrokolumny z żelazem krzemionkowym; b) dwóch mikrokolumn: z tlenkiem glinu oraz żelazem krzemionkowym



Rys. 3. Krzywa wzorcowo oznaczania zawartości Solvent Blue 35

Oszacowanie niepewności metody

Wykorzystanie w praktyce nowej metody badawczej wymagało przede wszystkim określenia wartości powtarzalności metody. W tym celu przeanalizowano próbki handlowe paliwa żeglugowego pozostałościowego pod kątem zawartości barwnika Solvent Blue 35 w zakresie $2 \div 14$ mg/kg.

Zgodnie z zasadami wyznaczania precyzji metod badawczych, wartość powtarzalności metody (r) (zgodnie z zaleceniami normy ASTM E 691 [1]) jest szacowana jako

$2,8 \cdot \sigma$, gdzie σ jest średnim odchyleniem standardowym populacji wyników. Biorąc pod uwagę niewielką liczbę przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że wartość powtarzalności metody nie powinna być gorsza niż 5,6% uzyskiwanego wyniku oznaczenia w zbadanym zakresie stężeń barwnika Solvent Blue 35.

W toku prac stwierdzono, że na niepewność metody znaczący wpływ może mieć niejednorodność próbki do

badan (co jest szczególnie istotne w badaniach paliw pozostałościowych), jak również nieprawidłowe napełnienie kuwety pomiarowej, skutkujące pojawieniem się na drodze optycznej pęcherzyków powietrza. Pozostałe źródła niepewności cząstkowych metody to:

- niepewność związana z ważeniem i pomiarem objętości,

Tablica 1. Przykładowe wyniki oznaczania zawartości barwnika SB35 w próbkach paliwa żeglugowego

Kod próbki	Zawartość Solvent Blue 35 [mg/kg]	
	Wynik	Średnia
Próbka 1	10,25	10,34
	10,15	
	10,60	
	10,37	
Próbka 2	7,05	7,16
	7,12	
	7,21	
	7,27	
Próbka 3	8,41	8,40
	8,61	
	8,26	
	8,33	

- jakość i zachowanie warunków aktywowania żelu krzemionkowego oraz tlenku glinu,
- niepewność stężenia wzorca Solvent Blue 35, użytego do konstruowania krzywej wzorcowej,
- zdolność rozdzielcza aparatu UV-VIS,
- trudny do oszacowania wpływ różnych komponentów paliw, wpływających na wysokość absorbancji tła w obszarze pomiarowym.

Oszacowana (na podstawie wyznaczonych niepewności cząstkowych elementów modelu pomiaru oraz po uwzględnieniu wyznaczonej powtarzalności) niepewność złożona oznaczenia zawartości Solvent Blue 35 w paliwie żeglugowym pozostałościowym wyniosła:

$$U(X) = 0,076 \cdot X$$

gdzie:

X – zawartość SB35 [mg/kg],

$U(X)$ – niepewność rozszerzona [mg/kg].

Ze względu na brak możliwości wyznaczenia odtwarzalności pomiaru poprzez porównanie otrzymanych wyników z uzyskanymi przez inne laboratoria, jako obowiązującą niepewność pomiaru przyjęto oszacowaną niepewność powtarzalności. Tak więc niepewność złożona metody wynosi $\pm 3,8\%$, a niepewność rozszerzona $\pm 7,6\%$ wyniku oznaczenia.

Podsumowanie i wnioski

W pracy przedstawiono metodę oznaczania niebieskiego barwnika Solvent Blue 35 w pozostałościowych paliwach żeglugowych o ciemnym zabarwieniu. Podano oszacowaną powtarzalność metody oraz niepewność rozszerzoną oznaczenia. Należy podkreślić, że zastosowana metodyka pozwala na znaczne obniżenie wpływu matrycy próbki na wynik oznaczeń. Wpływ ten, przy różnorodności paliw żeglugowych pozostałościowych, może też oddziaływać na dokładność oznaczenia. Ponadto stwierdzono możliwość

jednoczesnego oznaczania – przy niewielkiej modyfikacji metody – znacznika fiskalnego Solvent Yellow 124, co pozwala na obniżenie kosztów i czasu badania paliwa żeglugowego na zgodność z Rozporządzeniem Ministra Finansów.

Metodyka została wdrożona w Instytucie Nafty i Gazu [3] i jest w trakcie zatwierdzania jako formalny dokument o randze Normy Zakładowej – może więc, jeśli zajdzie taka potrzeba, stanowić podstawę do rozpoczęcia prac normalizacyjnych nad Polską Normą.

Artykuł nadesłano do Redakcji 10.08.2010 r. Przyjęto do druku 11.10.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] ASTM E 691 *Standard Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method*.
- [2] Jeleń T., Krasodomski M., Kopydłowski A.: *Opracowanie metody oznaczania zawartości barwnika Solvent Blue 35 w paliwach silnikowych do celów żeglugi*. Dokumentacja ITN Nr 4123/2007.
- [3] Kopydłowski A.: *Opracowanie metody oznaczania zawartości barwnika Solvent Blue 35 (SB35) w paliwach żeglugowych pozostałościowych*. Dokumentacja INiG 0102/TA.
- [4] Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 12 lutego 2009 r. w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych; Dz.U. Nr 32, poz. 218.



Aleksander KOPYDŁOWSKI – ukończył studia na wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalność: analityka spektralna produktów naftowych.