

Sylwia Jędrzychowska, Agnieszka Wieczorek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Analiza wielopierwiastkowa środków smarowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali

Analiza wielopierwiastkowa, wykonywana techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali, jest – obok analiz wykonywanych technikami plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP) – podstawowym źródłem informacji o poziomie dozowania dodatków do olejów smarowych świeżych. Są to niezwykle trudne (głównie ze względu na wpływy międzypierwiastkowe – efekty matrycowe), ale jednocześnie szybkie metody badań, charakteryzujące się wysoką precyzją. Zastosowanie techniki WD XRF umożliwiło szybkie badanie składu pierwiastkowego olejów silnikowych świeżych, a w przyszłości może pozwolić na ocenę ich zużycia w trakcie eksploatacji oraz na badanie tworzących się osadów pogarszających pracę silnika. W artykule przedstawiono wyniki otrzymane podczas wdrożenia i walidacji metody badania środków smarowych świeżych, według ASTM D 6443. Norma ta dotyczy oznaczenia zawartości wapnia, chloru, miedzi, magnezu, fosforu, siarki i cynku w świeżych środkach smarowych oraz dodatkach z zastosowaniem rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją fali.

Multi-element analysis of lubricating oils with the use of Wavelength dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

Multielemental analysis, performed using wavelength-dispersive X-ray fluorescence technique, apart from Inductively Coupled Plasma (ICP) analyzes, is the primary source of information about the dosage of additives into unused lubricating oils. These test methods are extremely difficult, mainly due to the between-elements influences (matrix effects), but they are quick and very precise. The use of the WD XRF technique already allowed for fast determination of the elemental composition of unused engine oils. In the future, it will allow for the evaluation of their use during operation and also for the testing of formed sediments, that deteriorate engine performance. This paper presents the results obtained during the implementation and validation of a test method for unused lubricants, according to ASTM D 6443. This test method covers the determination of calcium, chlorine, copper, magnesium, phosphorus, sulphur, zinc and barium in unused lubricating oils by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

Podstawowe informacje na temat fluorescencji rentgenowskiej

Promieniowanie rentgenowskie to rodzaj promieniowania elektromagnetycznego, o długości fali mieszczącej się w zakresie od 10 pm do 10 nm (lub od 0,1 do 100 Å).

Zakres promieniowania rentgenowskiego znajduje się pomiędzy nadfioletem i promieniowaniem gamma. Powstaje ono, gdy materia bombardowana jest elektronami o wysokiej energii (lampa rentgenowska). Elektron z katody uderza w anodę i – jeśli energia jest wystarczająco wysoka, tzn. wyższa od energii wiązania elektronu na danym poziomie

energetycznym – jest on wybijany z atomu. Elektrony o wyższych energiach, znajdujące się na wyższych poziomach energetycznych, zapełniają powstałe luki, emitując nadmiar energii w postaci promieniowania charakterystycznego.

Lampa rentgenowska wzbudza promieniowanie wszystkich pierwiastków zawartych w próbce. Każdy pierwiastek emituje promieniowanie o charakterystycznej długości fali λ dla linii $K\alpha$, $K\beta$ itd.

Linia $K\alpha$ ($K\alpha$) to efekt przeskoku elektronów z powłoki L

na wolne miejsce na powłoce K . Takie przejście jest najbardziej prawdopodobne, stąd pojawia się największe natężenie rejestrowanych pików. Linia $K\beta$ odpowiada przeskokowi elektronów z powłoki M na wolne miejsce na powłoce K [7, 8].

Promieniowanie rentgenowskie wykorzystywane we fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej można scharakteryzować za pomocą dwóch parametrów: długości fali albo energii odpowiadającej tej długości fali:

- energia wyrażana jest w kiloelektronowoltach (keV), a długość fali (λ) w Å, im większa jest długość fali promieniowania rentgenowskiego, tym mniejsza jest jego energia.

Analizę elementarną składu pierwiastkowego próbki, wykorzystującą oddziaływanie energii z promieniowaniem rentgenowskim przeprowadza się, wykorzystując dwie techniki pomiarowe:

- spektrometrię z dyspersją energii (ED XRF), w której pomiar wartości energii sygnału analitycznego oraz jego intensywności prowadzi się przy użyciu specjalnego detektora, zliczającego ilość i mierzącego energię każdego docierającego do niego fotonu,
- spektrometrię z dyspersją długości fali (WD XRF), w której strumień fotonów ulega dyspersji na odpowiednim kryształ, spełniającym rolę siatki dyfrakcyjnej, a odpowiedni detektor lub matryca detektorów umożliwia pomiar intensywności promieniowania o określonej długości fali.

Spektrometria fluorescencyjna jest metodą spektralnej analizy chemicznej służącą do jakościowego (przeгляд i iden-

tyfikacja pierwiastków w próbce) i ilościowego (analiza składu pierwiastkowego) oznaczania składu chemicznego dowolnych materiałów na podstawie badania ich rentgenowskich widm fluorescencyjnych. Zastosowanie tej techniki jest bardzo szerokie i obejmuje: metale, cement, oleje i paliwa, polimery, tworzywa sztuczne, żywność, jak również minerały kopalne i geologiczne, odpady stałe i ciekłe (ochrona środowiska).

Metody fluorescencyjnej analizy rentgenowskiej są szybkie, dokładne, nieniszczące i nie wymagają skomplikowanego przygotowania próbek.

Powtarzalność i dokładność metod wykorzystujących technikę XRF osiągają bardzo wysokie wartości. Takie wyniki analiz można uzyskać zarówno przy użyciu wysokiej jakości wzorców, jak również w analizach, gdzie wzorce nie są wymagane (analiza bezwzorcowa).

Analizowane pierwiastki oraz ich dolne poziomy wykrywalności (detekcji) zależą od zastosowanej techniki. Zakres pierwiastkowy techniki ED XRF obejmuje pierwiastki od sodu do uranu; zakres WD XRF jest szerszy i obejmuje pierwiastki od berylu do uranu. Zakres oznaczanej zawartości pierwiastków sięga od ułamków miligrama na kilogram do 100% (pierwiastki o wyższych liczbach atomowych mają niższe poziomy wykrywalności niż pierwiastki lekkie).

Czas pomiaru zależy od ilości analizowanych pierwiastków oraz wymaganej dokładności i waha się od kilku sekund do 30 minut. Czas obliczenia i wydruku wyniku po pomiarze wynosi kilka sekund [7, 8].

Wpływy międzypierwiastkowe (matrycowe)

Jak już wspomniano wcześniej, natężenie wzbudzonego promieniowania rentgenowskiego, emitowanego przez analizowany pierwiastek jest związane z jego stężeniem, co sprawia, że technika analizy rentgenowskiej jest cenionym narzędziem analizy ilościowej.

Należy jednak pamiętać, że taka prosta zależność jest możliwa jedynie w przypadku braku oddziaływań z promieniowaniem rentgenowskim innych pierwiastków towarzyszących oznaczanemu, przy jednoczesnym założeniu, że całkowite promieniowanie wzbudzone dociera do detektora. Pomijając problemy związane z geometrią układu źródło – próbka – detektor, oraz zakładając, że grubość warstwy analitu jest tak dobrana, że jej zwiększenie nie powoduje zmian natężenia wzbudzonego promieniowania fluorescencji, trzeba zwrócić uwagę na właściwości analizowanego pierwiastka i jego otoczenie chemiczne, co może w istotny sposób wpływać na uzyskiwane wyniki analiz.

Stosowane do wzbudzenia fluorescencji analitu promieniowanie rentgenowskie ma ciągłe spektrum w zakresie określonych energii, a zatem może wzbudzać określone grupy innych

pierwiastków, z których emitowane promieniowanie może zwiększać natężenie promieniowania wzbudzonego analitu (efekt wzmocnienia), z kolei promieniowanie fluorescencji analitu może być częściowo absorbowane przez pierwiastki lżejsze (efekt osłabienia).

Zasygnalizowane wpływy są najczęściej obserwowane przy empirycznym tworzeniu krzywych wzorcowych, bowiem mogą być one przyczyną braku liniowości, zależności i stężenia analitu od obserwowanego natężenia promieniowania fluorescencyjnego. Praktycznym sposobem ich uwzględniania jest zmiana zakresu tworzonych krzywych wzorcowych i ich dzielenia na mniejsze fragmenty o bardziej liniowym charakterze. Mogą one być również przyczyną błędów oznaczeń przy większych zmianach składu matrycy.

Współczesne analizatory fluorescencji rentgenowskiej są wyposażone w opcję korekty wpływów matrycowych, co wymaga jednak znajomości składu i uwzględnienia poziomów stężeń pozostałych składników badanej próbki. Najczęściej jest to wykorzystywane podczas analiz nieznanymi próbek metodą współczynników fundamentalnych.

Należy jednak wyraźnie stwierdzić, że stosowanie jakiegokolwiek korekt wpływów matrycowych wymaga dużego doświadczenia i powinno być poparte zwiększoną

liczbą wyników doświadczalnych. Wskazane jest także porównanie z wynikami osiąganymi innymi technikami analitycznymi [1, 2].

Ogólna charakterystyka środków smarowych

Podstawowymi środkami smarowymi są: **oleje smarowe, smary plastyczne oraz smary stałe**. Każdy ze środków smarowych powinien spełniać podstawowe wymagania, takie jak:

- wymagana smarność,
- trwałość w trakcie składowania,
- brak niekorzystnych oddziaływań (toksycznych, mutagennych itp.) na środowisko naturalne,
- brak reakcji z materiałami konstrukcyjnymi (lub reagowanie w sposób kontrolowany),

- zachowanie właściwości użytkowej w warunkach pracy urządzenia (zmienna temperatura, ciśnienie), w jak najdłuższym okresie pracy,
- brak zagrożenia pożarowego,
- łatwość utylizacji,
- jak najniższa cena.

Zazwyczaj nie jest możliwe spełnienie wszystkich wymienionych wymagań lub generuje to tak duże koszty, że produkcja przestałaby być opłacalna [6].

Oleje smarowe

Oleje smarowe są to mieszaniny olejów bazowych z dodatkami uszlachetniającymi. Dodatki uszlachetniające są to syntetyczne związki chemiczne lub produkty przeróbki chemicznej surowców naturalnych. Dodatki są wprowadzone do olejów w ilościach od kilku ppm do kilkunastu procent. Wyróżnia się następujące podstawowe grupy dodatków uszlachetniających:

- a) **inhibitory utleniania** – dodatki przeciwdziałające procesom utleniania składników bazy olejowej. Jako inhibitory utleniania najczęściej są stosowane następujące grupy związków chemicznych:
 - alkiloditiofosforany cynku (ZDTP) lub alkiloditio-karbaminiany cynku,
 - pochodne alkilowe fenoli,
 - aminy aromatyczne,
 - organiczne pochodne siarki;
- b) **modyfikatory właściwości reologicznych (modyfikatory lepkości)** – są to wielkocząsteczkowe polimery o masie cząsteczkowej 10 000÷25 000 g/mol. Wyróżnia się: zagęszczacze, których główną funkcją jest zwiększanie lepkości oleju, oraz wiskozatory, które obok zwiększania lepkości bazy oleju zwiększają również jego wskaźnik lepkości;
- c) **depresatory** – są to związki chemiczne obniżające temperaturę płynięcia olejów. Mechanizm ich działania polega na niedopuszczeniu do krystalizacji parafin w niskich temperaturach, poprzez przestrzenne blokowanie zarodków krystalizacji. Jako depresatory najczęściej są stosowane polialkilometakrylany (PAMA);
- d) **detergenty i dyspergatory** – są to powierzchniowo czynne związki chemiczne, działające na granicy faz ciecz (olej) i ciało stałe (powierzchnia metalu, powierzchnia cząstek zanieczyszczeń stałych). Jako detergenty najczę-

ściej stosuje się sulfoniany, fenolany, siarkowane fenolany oraz salicyniany magnezu lub wapnia. Jako dyspergatory najczęściej są stosowane alkilobursztynoimidy, estry kwasu alkilobursztynowego, alkilowe pochodne fenoli. Zazwyczaj grupa polarna zawiera jeden lub więcej spośród pierwiastków takich jak: tlen, azot, fosfor;

- e) **deemulgatory i emulgatory** – są to powierzchniowo czynne związki działające na granicy faz ciecz–ciecz (olej–woda);
- f) **dodatki smarnościowe** – jest to grupa związków chemicznych działających w warunkach tarcia granicznego. Wyróżnia się dodatki przeciwużyciowe, przeciwzatarciowe (alkilowe pochodne ditiofosforanu cynku, organiczne związki siarki, chloru i fosforu) oraz modyfikatory tarcia (związki molibdenu – disiarczek molibdenu, ditiofosforany molibdenu, związki organiczne miedzi, siarczek miedzi, grafit, miedź metaliczna);
- g) **inhibitory korozji** (pochodne kwasu bursztynowego, niektóre kwasy, estry, aminy) i **rdzewienia** (zasadowe fosfoniany i fenylany metali);
- h) **pasywatory metali** – wytwarzające się na powierzchni metali związki chemiczne (najczęściej tlenki); metal staje się bardziej odporny na korozję;
- i) **dodatki przeciwpienne** – najczęściej są stosowane ciekłe silikony o budowie liniowej lub cyklicznej;
- j) **barwniki** – nie mogą zmieniać właściwości olejów, najczęściej stosuje się tzw. barwniki tłuszczowe rozpuszczalne w oleju, nierozpuszczalne w wodzie;
- k) **dodatki zapachowe**, naturalne olejki eteryczne, związki chemiczne o przyjemnym zapachu (estry);
- l) **dodatki wielofunkcyjne** – niektóre substancje mogą jednocześnie spełniać kilka funkcji. Przykładami mogą

być ditiofosforan cynku (inhibitor utleniania i dodatek smarnościowy), fosforan trójkretylu (inhibitor korozji i dodatek smarnościowy), kopolimer metakrylanu i N-winylopirydonu (modyfikator własności reologicznych i dodatek dyspergujący);

- ł) **pakiety dodatków** – niektóre wyspecjalizowane firmy oferują producentom środków smarowych tzw. pakiety dodatków. Są to mieszaniny dodatków jednofunkcyjnych i/lub wielofunkcyjnych, najczęściej rozpuszczonych w oleju bazowym. Udział poszczególnych rodzajów dodatków w pakiecie oraz poziom dozowania pakietu są związane z wymaganiami, jakie olej powinien spełniać.

Analiza wielopierwiastkowa, wykonywana techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali, jest – obok analiz wykonywanych technikami plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP) – podstawowym źródłem informacji o poziomie dozowania dodatków do olejów smarowych świeżych.

Wiele dodatków uszlachetniających zawiera pierwiastki, których oznaczenie jest możliwe technikami ICP [4] oraz technikami fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej. Wymagania stawiane współczesnym olejom silnikowym zmuszają do obniżania zawartości poszczególnych pierwiastków wprowadzanych do olejów silnikowych, np.:

- obniżenie zawartości (maks. 0,1% m/m fosforu) lub całkowita eliminacja fosforowych dodatków przeciwzużyciowych (ZDTP),
- zastosowanie modyfikatorów tarcia (MoDTC),
- eliminacja toksycznych dodatków (związki ołowiu, baru, siarki),
- ścisła kontrola zawartości chloru (max. 5 ppm).

Ze względu na dokonany przegląd dodatków występujących w środkach smarowych świeżych i posiadaną wiedzę na temat zawartych w nich pierwiastków, jako główny materiał do badań wybrano oleje silnikowe [5, 6].

Przeгляд znormalizowanych metod umożliwiających analizę środków smarowych z wykorzystaniem techniki WD XRF [3]

W obszarze analityki produktów naftowych funkcjonują następujące znormalizowane metody umożliwiające analizę środków smarowych z wykorzystaniem techniki WD XRF:

- PN-EN ISO 14596:2007 *Przetwory naftowe – Oznaczenie zawartości siarki – Metoda rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej z dyspersją fali.*

Jest to metoda z wzorcem wewnętrznym – cyrkonem i pozwala na oznaczenie zawartości siarki w zakresie od 0,001 do 2,50% (m/m).

- PN-EN ISO 14597:2005 *Przetwory naftowe – Oznaczenie zawartości wanadu i niklu – Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fali.*

Metoda jest stosowana do produktów o zawartości wanadu w zakresie od 5 do 1000 mg/kg oraz o zawartości niklu w zakresie od 5 do 100 mg/kg. Jako wzorzec wewnętrzny został wskazany mangan.

- PN-V-04025:2000 *Ciecze robocze – Oznaczenie zawartości produktów zużycia par trących w cieczach roboczych – Metoda spektrometrii fluorescencyjnej promieni rentgenowskich z dyspersją długości fali.*

Przedmiotem normy jest oznaczenie zawartości: żelaza, miedzi, chromu, manganu, cynku, ołowiu i tytanu w użytkowanych cieczach roboczych – olejach smarowych lub cieczach hydraulicznych. Zakres stężeń wymienionych powyżej pierwiastków wynosi od 0,2 do 30 µg/ml.

- ISO 15597 *Petroleum and related products – Determination of chlorine and bromine content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.*

Metoda pozwalająca na oznaczenie w produktach nafto-

wych zawartości chloru i bromu z użyciem bizmutu jako wzorca wewnętrznego.

- ASTM D 4927 *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components – Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.*

W normie przedstawiono dwie metody oznaczenia wymienionych pierwiastków. Metoda A oparta jest na kalibracji z użyciem wzorców wymienionych substancji (analitów), metoda B wprowadza matematyczne korekcje wpływów międzypierwiastkowych.

- ASTM D 2332 *Standard Practice for Analysis of Water-Formed Deposits by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence.*

Metoda przedstawiona w niniejszej normie służy do oznaczania pierwiastków o liczbie atomowej ≥ 11 , o zawartościach około 0,1%.

- ASTM D 6443 *Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure).*

Oznaczenie zawartości siarki o stężeniach od 3 mg/kg do 5,3% (m/m).

- ASTM D 2622 *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.*

Do wdrożenia wytypowano metodykę pozwalającą na oznaczenie zawartości wapnia, chloru, miedzi, magnezu,

fosforu, siarki i cynku w zakresie odpowiadającym stężeniom, jakich należy się spodziewać w olejach silnikowych

świeżych. Jest to metodyka przedstawiona głównie w normie ASTM D 6443-04.

Krótką charakterystyka wdrażanej metodyki oznaczania zawartości pierwiastków na podstawie ASTM D 6443-04

Zgodnie z informacjami zawartymi w normie ASTM D 6443-04 *Oznaczanie zawartości wapnia, chloru, miedzi, magnezu, fosforu, siarki i cynku w świeżych środkach smarowych i dodatkach – Rentgenowska spektrometria fluorescencyjna z dyspersją fali* jest to metoda pozwalająca na oznaczenie zawartości wapnia od 0,02% do 0,40% (m/m); chloru od 0,01% do 0,20% (m/m); miedzi od 0,01% do 0,05% (m/m); magnezu od 0,05% do 0,20% (m/m); fosforu od 0,02% do 0,25% (m/m); siarki od 0,02% do 1,00% (m/m); cynku od 0,02% do 0,25% (m/m). Procedura dla wpływów międzypierwiastkowych (matrycowych) wprowadza korekcie matematyczne.

Metoda oznaczania wykorzystuje zależność intensywności wzbudzonego promieniowania fluorescencji rentgenowskiej od zawartości emitującego je pierwiastka w badanej próbce. Badaną próbkę umieszcza się w kuwecie pomiarowej i poddaje ekspozycji pierwotnego promieniowania pochodzącego z lampy rentgenowskiej. Mierzone są szybkości zliczeń rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego linii *K α* poszczególnych pierwiastków oraz promieniowania tła. Ich zawartość w próbce wyznaczana jest na podstawie krzywych wzorcowych, właściwych dla odpowiedniego zakresu pomiarowego [1].

Analiza źródeł niepewności analizy wielopierwiastkowej

Procedura analizy wielopierwiastkowej, ze względu na występowanie wpływów międzypierwiastkowych (matrycowych), jest stosunkowo trudna. Wprowadzenie korekcy matematycznych wymaga dużego doświadczenia analitycznego oraz długotrwałych, skomplikowanych badań. Należy także zwrócić szczególną uwagę na szereg czynników mających bezpośredni lub pośredni wpływ na wykonywane oznaczenie.

W tej kwestii doświadczenie zdobyte przez Laboratorium Analiz Instrumentalnych podczas wieloletniej pracy z techniką fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii jest bardzo cenne. Źródła błędów w analizie rentgenowskiej mogą być związane z niewłaściwymi ustawieniami parametrów pracy spektrometru (np. wzorcowanie) oraz z niewłaściwym przygotowaniem próbek do analizy.

Można wskazać następujące ważniejsze źródła błędów i niepewności pomiarów:

- poziom napełnienia kuwety – prawidłowo nie mniej niż 2/3 jej wysokości,
- obecność pęcherzyków powietrza na okienku kuwety,
- różny stopień przepuszczalności promieniowania rentgenowskiego przez różne rodzaje folii, stosowanej jako okienko kuwety,
- zmiany temperatury cieczy w czasie pomiaru,
- zmiany w obrębie próbki podczas ekspozycji na promieniowanie XRF (duża moc lampy rentgenowskiej),
- zanieczyszczenie gazu stanowiącego środowisko pomiaru,
- informacje o matrycy próbki, obecności związków tlenowych, estrów metylowych kwasów tłuszczowych, a także informacje o substancjach przeszkadzających (np. woda),
- niepewność zawartości analitów w stosowanych substancjach wzorcowych [2].

Aparatura

Badania przeprowadzono na spektrometrze rentgenowskim z dyspersją długości fali Axios Petro, firmy PANalytical (rysunek 1).

Axios Petro to sekwencyjny spektrometr rentgenowski do analizy pierwiastkowej w zakresie O-U w dowolnych próbkach stałych, proszkowych lub ciekłych, działający w oparciu o dyspersję długości fali (WD XRF). Wyposażony jest w detektor przepływowy i scyntylacyjny oraz stabilizo-



Rys. 1. Spektrometr rentgenowski Axios Petro

wany zasilacz wysokiego napięcia o mocy 2,4 kW. Źródłem wzbudzenia jest lampa rentgenowska SST z anodą Rh o mocy 2,4 kW z okienkiem czołowym, wykonana w technologii ceramicznej, odznaczająca się dużą żywotnością. Aparat posiada pięć kryształów analizujących: LiF 200, LiF 220, Ge, PE 002 (P-Cl), PX1(O-Mg), dwa kolimatory (300 μm + 150 μm), cztery filtry pomiarowe: filtr ochronny lampy, filtr Al 200 μm (6÷10 keV), filtr Brass 400 μm – do redukcji linii RhK lampy, filtr Al 750 μm (13÷17 keV).

Sporządzenie aplikacji do oznaczania zawartości wybranych pierwiastków (Ca, Cl, Cu, P, S, Mg, Zn, Ba) w świeżych olejach smarowych

Sporządzono roztwory wzorcowe w oleju parafinowym zawierające odpowiednie zawartości wybranych pierwiastków: Ca, Cl, Cu, P, S, Mg, Zn, Ba.

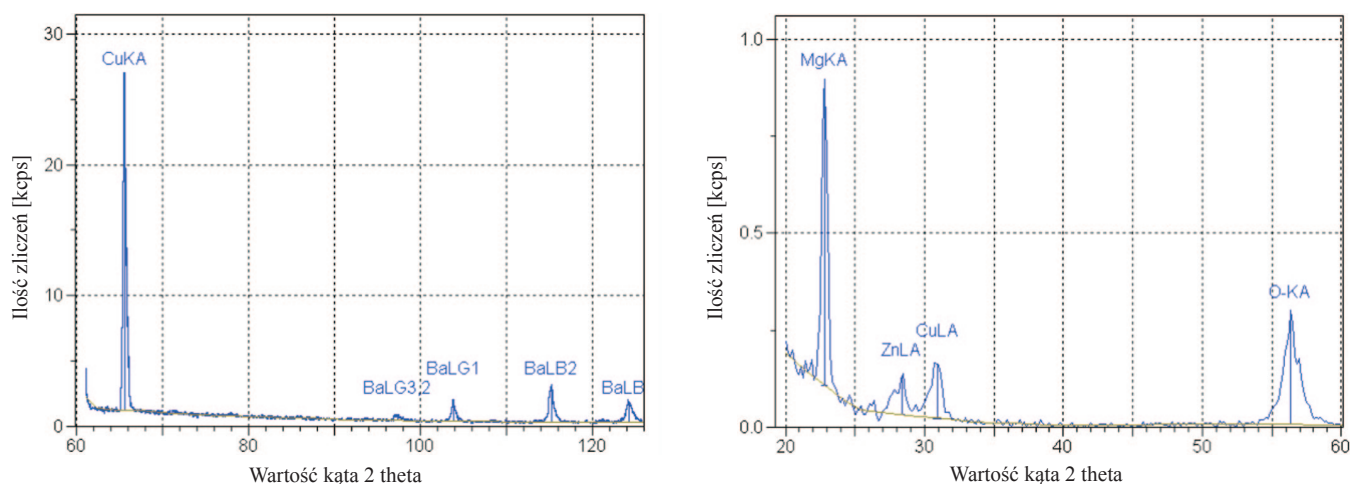
Zgodnie z instrukcją obsługi spektrometru Axios Petro, przed rozpoczęciem badań należy przygotować odpowiednią aplikację. Polega to na dobraniu optymalnych warunków pracy spektrometru, pozwalających na osiągnięcie najlepszych stosunków sygnału do tła dla każdego z badanych pierwiastków.

System wyposażony jest w oprogramowanie sterujące SuperQ z modulem Petro Database. Oferowana konfiguracja przeznaczona jest dla przemysłu petrochemicznego. Dodatkowe wyposażenie stanowi modem oraz oprogramowanie pcAnywhere służące do zdalnej diagnostyki i wsparcia użytkownika.

Ze względu na możliwość jednoczesnego oznaczania zawartości Ca, Cl, Cu, Mg, S, P, Zn w zakresach odpowiadających stężeniom tych pierwiastków występujących w świeżych olejach silnikowych wybrano normę ASTM D 6443.

Warunki pracy spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali Axios Petro, firmy PANalytical dobrano w oparciu o specyfikację producenta oraz zalecenia zebrane w normie ASTM D 6443.

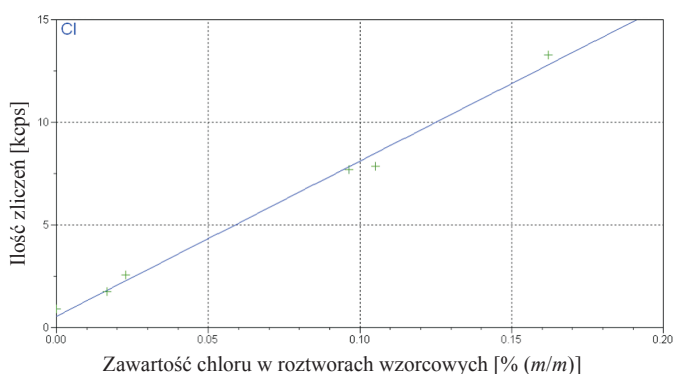
Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe widma fluorescencji rentgenowskiej wraz z interpretacją pików dla jednej z badanych próbek, zawierającej między innymi Zn, Mg, Cu i Ba.



Rys. 2. Przykładowe widma XRF jednej z badanych próbek

Walidacja metody

W wyniku analizy roztworów wzorcowych otrzymano wykresy zależności szybkości zliczeń detektora od stężenia badanego składnika, w postaci krzywych wzorcowych dla każdego z analizowanych pierwiastków. Zgodnie z zaleceniami, zarówno normy ASTM D 6443, jak i producenta spektrometru, w technice fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali bardzo dużą rolę odgrywają wpływy międzypierwiastkowe w próbce, opisane szerzej we wstępie. W związku z tym, konieczne było wprowadzenie korekcji matematycznych teoretycznych lub empirycznych, które powodują zminimalizowanie tych efektów. W pracy zdecydowano się na wykonanie empirycznych korekcji matematycznych, ze względu na lepsze dopasowanie



Rys. 3. Krzywa wzorcowa oznaczania zawartości chloru

Tablica 1. Wyniki analizy pierwiastkowej handlowych próbek olejów silnikowych

Próbka	Pierwiastek							
	Ca [% (m/m)]	Cl [% (m/m)]	Cu [% (m/m)]	P [% (m/m)]	S [% (m/m)]	Mg [% (m/m)]	Zn [% (m/m)]	Ba [% (m/m)]
Próbka 1	0,2722	0,0083	< 0,007	0,1155	0,3951	< 0,005	0,1046	< 0,077
Próbka 2	0,1672	0,0186	< 0,007	0,0492	1,1337	< 0,005	0,0552	< 0,077
Próbka 3	0,2551	0,0114	< 0,007	0,1017	0,7489	< 0,005	0,0996	< 0,077
Próbka 4	0,2541	0,0120	< 0,007	0,1226	0,3435	< 0,005	0,1098	< 0,077
Próbka 5	0,2224	0,0086	< 0,007	0,1161	0,4567	< 0,005	0,1059	< 0,077
Próbka 6	0,2173	0,0059	< 0,007	0,0998	0,2529	< 0,005	0,0811	< 0,077
Próbka 7	0,1932	0,0257	< 0,007	0,0835	0,5862	0,0426	0,0950	< 0,077

krzywych wzorcowych. Przykładowe krzywe wzorcowe oznaczania zawartości chloru przedstawiono na rysunku 3.

Przeanalizowano 7 próbek oleju silnikowego różnych producentów dostępnych na rynku krajowym. Wyniki analiz przedstawiono w tablicy 1.

Wyniki analiz zebranych w tablicy 2 wskazują na to, że oleje silnikowe charakteryzują się dużym zróżnicowaniem pod względem zawartości pierwiastków. Żaden z badanych olejów nie zawierał miedzi i baru w zakresie stosowności metody.

Tablica 2. Wyniki obliczeń dla każdego z badanych pierwiastków

Pierwiastek	Parametry statystyczne	Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3
Zn [% (m/m)]	s_r	0,000190	0,000281	0,000378
	$r(obl.)$	0,00053	0,00079	0,00106
	$r(ASM)$	0,00237	0,00155	0,00244
	$r \%$	0,55	1,51	1,06
Cu [% (m/m)]	s_r	0,000042	0,001932	-
	$r(obl.)$	0,00012	0,00541	-
	$r(ASM)$	brak precyzji	brak precyzji	-
	$r \%$	3,00	5,62	-
Ba [% (m/m)]	s_r	0,000894	-	-
	$r(obl.)$	0,00250	-	-
	$r \%$	0,63	-	-
Cl [% (m/m)]	s_r	0,000258	0,000972	0,001715
	$r(obl.)$	0,00072	0,00272	0,00480
	$r(ASM)$	0,00099	0,00280	brak precyzji
	$r \%$	3,77	3,88	3,81
S [% (m/m)]	s_r	0,001944	0,002720	0,005390
	$r(obl.)$	0,00544	0,01509	0,00762
	$r(ASM)$	0,01034	0,01905	0,01694
	$r \%$	1,37	1,92	1,11
P [% (m/m)]	s_r	0,001145	0,000819	0,001527
	$r(obl.)$	0,00321	0,00229	0,00428
	$r(ASM)$	0,00387	0,00326	0,00431
	$r \%$	3,62	3,31	4,14
Ca [% (m/m)]	s_r	0,001342	0,001011	0,001652
	$r(obl.)$	0,00378	0,00283	0,00463
	$r(ASM)$	brak precyzji	0,00285	brak precyzji
	$r \%$	1,39	1,67	1,67
Mg [% (m/m)]	s_r	0,000316	0,000986	0,000266
	$r(obl.)$	0,00088	0,00276	0,00074
	$r(ASM)$	0,00280	0,00558	brak precyzji
	$r \%$	20,0	6,8	27,4

Wyznaczenie niepewności metody oznaczania zawartości pierwiastków w świeżych olejach smarowych

Sprawdzenie powtarzalności metody

W celu wyznaczenia precyzji wykonywania oznaczeń przeanalizowano handlowe próbki oleju silnikowego. Każda próbka była analizowana 10-krotnie. Na tej podstawie obliczono odchylenie standardowe s_r , powtarzalność według ASTM D 691 $r(obl.) = s_r \times 2,8$, powtarzalność według ASTM D 6443 $r(ASM)$ oraz powtarzalność względną $r\%$. Wyniki obliczeń umieszczono w tabelicy 2.

Powtarzalność wyników otrzymanych w efekcie wykonywania oznaczeń mieści się w powtarzalności zawartej w normie ASTM D 6443 w granicach oznaczeń przez nią podanych.

Ze względu na rozszerzony zakres pomiarowy oraz zbyt małą populację wyników, by można było mówić o liniowej zależności powtarzalności pomiaru od zawartości pierwiastków, do wyznaczenia niepewności przyjęto najwyższe wartości powtarzalności.

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
r	0,00106	0,00541	0,00250	0,00480	0,01509	0,00428	0,00463	0,00276
Powtarzalność względna [%]	1,06	5,62	0,63	3,81	1,92	4,14	1,67	6,8

Dla rozkładu prostokątnego niepewności cząstkowe związane z powtarzalnością oznaczeń wynoszą według wzoru:

$$u(r) = \frac{r}{\sqrt{3}}$$

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
$u(r)$ [% (m/m)]	0,05768	0,00312	0,00144	0,00277	0,00871	0,00247	0,00267	0,00159

Niepewności te uwzględniają niepewności wynikające z szybkości zliczeń detektora, odczytu z krzywej wzorcowej oraz rozdzielczości aparatu.

Określenie czynników wpływających na niepewność metody

Na niepewność metody składają się niepewności cząstkowe wynikające z: czystości materiałów wzorcowych, ważenia przy sporządzaniu roztworów wzorcowych, powtarzalności wykonywanych oznaczeń.

Niepewność związana z czystością materiałów wzorcowych

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
Czystość wzorca [% (m/m)]	0,16 ± 0,01	8,0 ± 0,2	0,8 ± 0,01	99,0 ± 1,0	96 ± 4	97,5 ± 2,5	0,4 ± 0,01	0,1 ± 0,01
$u(r) = \frac{r}{\sqrt{3}}$ [% (m/m)]	0,0058	0,115	0,0058	0,577	2,310	1,443	0,0058	0,0058
Niepewność względna [%]	3,62	1,44	0,72	0,59	2,41	1,48	1,45	5,80

Niepewność związana z odważaniem substancji wzorcowej na wadze analitycznej

$$u(m) = \frac{0,0001\text{g}}{\sqrt{3}} = 0,000058\text{g}$$

dla największej naważki niepewność względna wynosi $\frac{u(m)}{m} \cdot 100\% = 0,83\%$.

Niepewność związana z powtarzalnością wykonywanych oznaczeń

Dla rozkładu prostokątnego niepewności cząstkowe związane z powtarzalnością oznaczeń wynoszą według wzoru:

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
$u(r)$ [% (m/m)]	0,05768	0,00312	0,00144	0,00277	0,00871	0,00247	0,00267	0,00159
Niepewność względna [%]	11,06	3,24	0,36	2,20	1,11	2,39	0,96	3,92

Wyznaczenie niepewności złożonej

Równanie na niepewność złożoną przyjmuje postać:

$$u(X) = X \cdot \sqrt{\frac{u^2(p)}{p^2} + \frac{u^2(m)}{m^2} + \frac{u^2(r)}{r^2}}$$

Stąd niepewność złożona dla poszczególnych pierwiastków wynosi:

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
Niepewność złożona $u(X)$ [% (m/m)]	Zn × 0,11637	Cu × 0,03548	Ba × 0,03711	Cl × 0,02279	S × 0,01137	P × 0,02397	Ca × 0,00975	Mg × 0,03968
Niepewność rozszerzona $U(X) = 2 \times u(X)$	Zn × 0,23275	Cu × 0,07097	Ba × 0,07421	Cl × 0,04558	S × 0,02274	P × 0,04794	Ca × 0,01951	Mg × 0,07935

Udział w badaniach międzylaboratoryjnych

Przeprowadzono badania porównawcze zawartości niektórych z powyższych pierwiastków metodą emisji atomowej w plazmie wzbudzonej indukcyjnie według akredytowanej normy ASTM D 4951.

Badania porównawcze dotyczące oznaczania zawartości pozostałych pierwiastków, tj. S i Cl, przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED XRF), według akredytowanej normy PN EN ISO 8754 dla oznaczenia zawartości siarki oraz DIN 51577 cz. 4 – dla oznaczenia zawartości chloru.

Przyjmując jako kryterium oceny zgodności niepewność wdrażanej metody, stwierdzono, że uzyskane wyniki pomiarów badanych próbek mieszczą się w zakresie niepewności wdrażanej metody. Mieszczą się one również w zakresie niepewności normy ASTM D 6443, według której oznacza się Ca, Cl, Cu, Mg, P, S i Zn w świeżych olejach smarowych i dodatkach metodą WD XRF.

Wnioski

Wdrożono i zvalidowano metodę oznaczania zawartości wapnia, chloru, miedzi, magnezu, fosforu, siarki, cynku oraz baru w świeżych olejach silnikowych metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali. Zakres stosowalności metody wynosi:

Pierwiastek	Zn	Cu	Ba	Cl	S	P	Ca	Mg
Zakres metody [% (m/m)]	0,008÷0,160	0,007÷0,076	0,077÷0,800	0,017÷0,162	0,021÷0,905	0,062÷0,458	0,021÷0,400	0,005÷0,100

Podczas walidacji metody przeprowadzono analizę próbek olejów silnikowych dostępnych w handlu. Oszacowana wartość precyzji wdrażanej metody odpowiada wartościom deklarowanym w normie ASTM D 6443.

Przeprowadzono badania międzylaboratoryjne, mające na celu porównanie wyników otrzymanych przez różnych wykonawców, z zastosowaniem różnych technik analitycznych. Otrzymane wyniki potwierdziły biegłość Laboratorium Analiz Instrumentalnych INiG w zakresie opracowania metody oznaczania zawartości wapnia, chloru, miedzi, magnezu, fosforu, siarki, cynku oraz baru w świeżych olejach silnikowych metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali.

Ze względu na ograniczenie się w badaniach do jednej grupy produktów smarowych, tj. świeżych olejów silnikowych, wskazane są dalsze badania innych środków smarowych oraz dodatków stosowanych w tych produktach, w celu wdrożenia metody dla pełnej gamy tego rodzaju produktów oraz oszacowania niepewności oznaczania w nich wybranych pierwiastków.

Decyzja o wprowadzeniu korekcji wymaga dobrego rozeznania wpływów i musi być poparta dokładną obserwacją wyników oraz porównaniem ich z wynikami innych analiz chemicznych.

Literatura

- [1] ASTM D 6334-04 *Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)*.
- [2] Jeleń T., Krasodomski M., Wieczorek A.: *Zwalidowanie i wdrożenie metody oznaczania zawartości siarki w paliwach samochodowych z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (ED XRF), w oparciu o standardy uznane w świecie*. Dokumentacja ITN, 2005, materiały niepublikowane.
- [3] Kopydłowski A., Wieczorek A.: *Zastosowanie techniki WD XRF do badania produktów naftowych*. Dokumentacja INiG, 2008, materiały niepublikowane.
- [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] Merkiż J.: *Analiza kierunków rozwoju olejów silnikowych i ich oceny pod kątem wymagań współczesnych silników spalinyowych*, http://warsztaty.samochodowka.internetdsl.pl/serwishdd/wykaz/oleje_m/oleje_m.htm (dostęp 14 marca 2013).
- [6] *Podstawy techniki smarowniczej*, <http://produkty.totalpolska.pl/wiedza/rozdzial%2002.pdf> (dostęp 14 marca 2013).
- [7] Węsek A.: *Spektrometria rentgenowska*. PANalitycal B.V. Oddział w Polsce, materiały szkoleniowe PANalitycal.
- [8] Zawisza B., Sitko R.: *Podstawy spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali*. III Szkoła fluoroscencyjnej analizy rentgenowskiej, 2008, materiały szkoleniowe.



Mgr Sylwia JĘDRYCHOWSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie.



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK – ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, kierownik Laboratorium Analiz Instrumentalnych.

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: 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, 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).

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