

Marek Kozak

Institut Nafty i Gazu

Oznaczanie krzemu w produktach naftowych techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z normą ISO 10478:1994(E)

Praca dotyczy metody oznaczania krzemu w produktach naftowych zgodnie z normą ISO 10478:1994(E). Przedstawiono badania obejmujące walidację metody w zakresie: identyfikacji czynników wpływających na wyniki pomiarów (źródeł niepewności), sprawdzenia zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej, badania precyzji metody i oceny poprawności uzyskiwanych wyników.

Słowa kluczowe: oznaczanie krzemu, produkty naftowe, atomowa spektrometria absorpcyjna.

Determination of silicon in petroleum products by atomic absorption spectrometry according to the ISO 10478:1994(E) Standard

The article concerns the method for the determination of silicon in petroleum products according to the ISO 10478:1994(E) Standard. The research connected with the validation of the method is presented. It involves the identification of factors influencing analytical results (uncertainty sources), checking the linear range of the calibration curve, precision examination and evaluation of trueness of achieved results.

Key words: silicon determination, petroleum products, atomic absorption spectrometry.

Wprowadzenie

Oznaczanie krzemu w produktach naftowych prowadzi się najczęściej techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) lub techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES) [7]. Techniki te charakteryzują się bardzo podobnymi parametrami określającymi czułość oraz granicę oznaczalności i z tego względu w normach dotyczących oznaczania krzemu najczęściej występują jako równorzędne. Przykładem norm tego typu są metodyki ISO 10478:1994 [4] i ASTM D5184-01(2006) [1], natomiast normy IP 470/03 [2] i IP 501/03 [3] przedstawiają metody oznaczania krzemu odpowiednio technikami FAAS i ICP-OES. Ponadto norma IP 501/03 wprowadza dodatkowo możliwość oznaczania fosforu.

Wszystkie z przytoczonych norm dotyczą oznaczania krzemu w środowisku wodnym, po uprzedniej mineralizacji

próbki. Mineralizacja prowadząca do rozkładu matrycy organicznej połączona jest z procesem stapiania nierozpuszczalnych w wodzie związków krzemu z topnikiem. W wyniku tego procesu możliwe jest przeprowadzenie do roztworu krzemu pochodzącego z ditlenku krzemu, nierozpuszczalnych w wodzie krzemianów oraz glinokrzemianów. W przypadku występowania w próbce krzemu w postaci związków z wodorem, takich jak siloksany i ich pochodne – silikony, mineralizacja powoduje ich rozkład z wytworzeniem ditlenku krzemu.

Ropa naftowa nie zawiera krzemu lub zawiera go w bardzo niskich stężeniach. Jego podstawowym źródłem w niektórych produktach przerobu ropy naftowej są procesy katalityczne, w których katalizator może zostać wprowadzony do produktów jako źródło związków krzemu, nie będąc już usuwany ze względu na związane z tym bardzo wysokie

koszty. Innym źródłem krzemu w przetworach naftowych są dodatki przeciwpienne. Najczęściej stosowanymi dodatkami zapobiegającymi pienieniu są polimetylosiloksany.

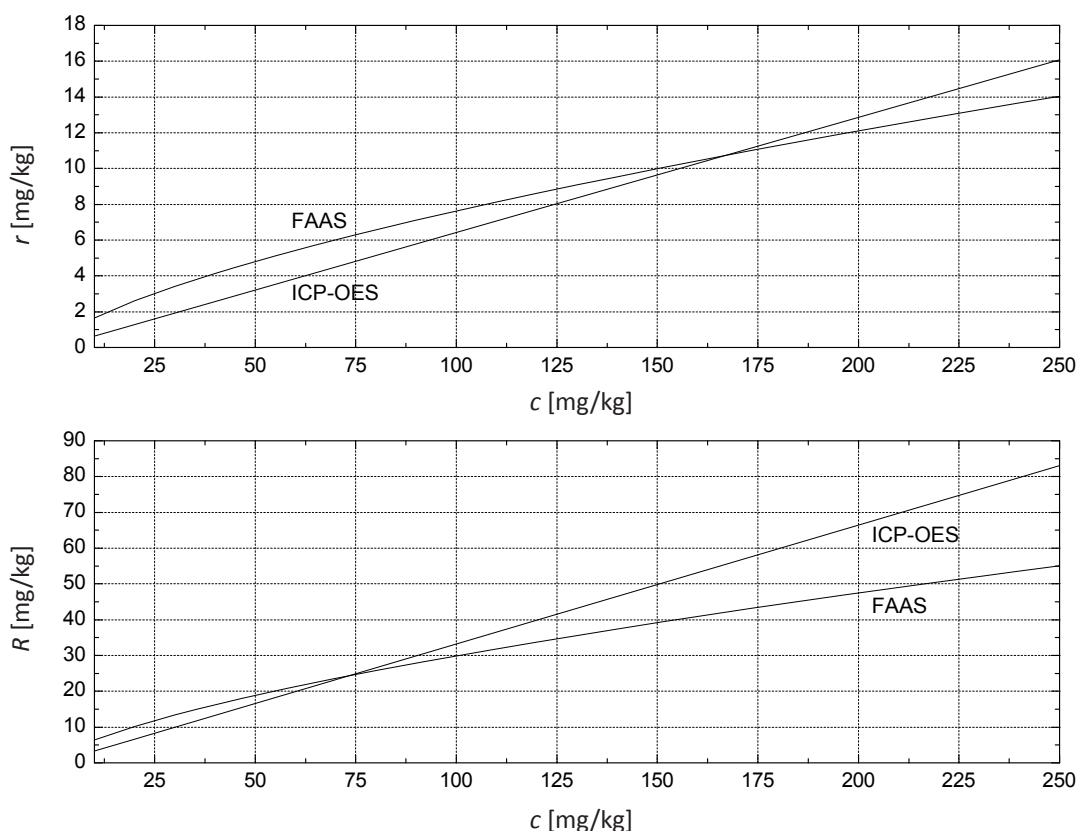
Wymagania jakościowe dotyczące dopuszczalnej zawartości krzemu w produktach naftowych opisuje norma ISO 8217:2012(E) [5]. Dotyczy ona paliw żeglugowych i podaje m.in. graniczne zawartości krzemu, powyżej których paliwa te nie powinny być stosowane zgodnie ze swoim przeznaczeniem. Krzem w paliwach żeglugowych pochodzi z katalizatorów stosowanych we fluidalnym krakingu katalizacyjnym, w którym bardzo rozdrobniony katalizator jest w sposób ciągły przemieszczany z reaktora do regeneratora i ponownie do reaktora. W procesie krakingu fluidalnego stosuje się katalizatory w formie ziaren o średnicy od ok. 50 μm do 70 μm . Pozostałość katalizatora w paliwach może powodować uszkodzenie pomp paliwowych, wtryskiwaczy oraz pierścieni tłoka. Dlatego też ważne jest monitorowanie jakości olejów żeglugowych, w celu kontroli ich właściwości eksploatacyjnych i zapobiegania uszkodzeniom układów napędowych jednostek pływających.

Oznaczanie krzemu techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z normą ISO 10478:1994(E)

Oznaczanie krzemu zgodnie z normą ISO 10478:1994(E) można wykonywać techniką FAAS w płomieniu podtlenu azotu-acetylen lub techniką ICP-OES. W obu przypadkach zakres stosowania metody jest ten sam i wynosi od 10 mg/kg do 250 mg/kg. Różnice występują jedynie na poziomie prowadzenia pomiarów instrumentalnych i w wartościach precyzji, które przedstawiono graficznie na rysunku 1 w formie zależności powtarzalności (r) i odtwarzalności (R) od stężenia krzemu. W przypadku zastosowania techniki ICP-OES precyzja metody jest funkcją liniową, natomiast w przypadku techniki FAAS jest funkcją potęgową stężenia. Obliczone na podstawie równań opisujących precyzję dopuszczalne

różnice pomiędzy dwoma wynikami oznaczania krzemu są większe dla techniki FAAS niż techniki ICP-OES dla stężenia krzemu: w przypadku powtarzalności – mniejszego od 166,7 mg/kg, natomiast w przypadku odtwarzalności – mniejszego od 73,1 mg/kg.

Procedura analityczna przygotowania próbki do etapu pomiaru jest dla obu sposobów detekcji sygnału analitycznego jednakowa. Próbkę, w której oznaczany jest krzem, ujednorodnia się w temperaturze $50 \pm 60^\circ\text{C}$. Z tak przygotowanej próbki pobiera się, odważa i zwęгла w parownicach platynowych dwie próbki analityczne o masie od 20 g do 50 g. W przypadku pienienia, spowodowanego



Rys. 1. Graficzne przedstawienie wartości precyzji (powtarzalności r i odtwarzalności R) oznaczania krzemu technikami FAAS i ICP-OES zgodnie z normą ISO 10478:1994(E) w całym zakresie stosowalności metody od 10 mg/kg do 250 mg/kg krzemu

obecnością wody, mogą wystąpić straty próbki. W celu ich uniknięcia dodaje się propan-2-ol lub, gdy nie nastąpi znacząca redukcja pienienia, mieszaninę propan-2-olu z toluenem oraz paski bibuły filtracyjnej spalającej się bezpołowo. Taki sposób postępowania pozwala na usunięcie znaczącej części wody zawartej w próbce. Po zakończeniu procesu zwęglania próbki parownicy umieszcza się w piecu mufowym i prowadzi proces spopielenia w temperaturze 550°C aż do całkowitego usunięcia zwęglonej pozostałości. Po doprowadzeniu parownic do temperatury pokojowej do każdej z nich wprowadza się taką samą ilość topnika i miesza z zawartością. Całość przenosi się do pieca mufowego

i stapia w temperaturze 925°C. Po doprowadzeniu parownic do temperatury pokojowej dodaje się odpowiednią objętość mieszaniny kwasów winowego i chlorowodorowego, umieszcza na płycie grzejnej i ogrzewa, bez doprowadzania do wrzenia, aż do całkowitego rozpuszczenia stopionej pozostałości w parownicy. Ostudzony roztwór przenosi się do kolby miarowej i dopełnia do kreski wodą.

Roztwory wzorcowe przygotowuje się poprzez odmierzenie odpowiedniej objętości roztworu podstawowego krzemu, dodanie topnika oraz mieszaniny kwasów winowego i chlorowodorowego w takich samych ilościach jak w przypadku próbki, a następnie dopełnienie do kreski wodą.

Przygotowanie próbek do badań

Do przeprowadzenia walidacji metody jako źródło krzemu zastosowano olej silikonowy. Olej ten zmieszany z naftą kosmetyczną oraz ciężkim olejem opałowym wykorzystano do przygotowania próbek, w których oznaczano krzem w celu sprawdzenia osiągniętej powtarzalności oraz oceny poprawności uzyskiwanych wyników. Zastosowanie oleju silikonowego gwarantowało uzyskanie jednorodnej próbki.

Ze względu na formę, w jakiej dodawano krzem do próbek (olej silikonowy), w procedurze mineralizacji wprowadzono zmianę polegającą na wykorzystaniu kwasu siarkowego(VI). Zaobserwowano bowiem, że rozkład termiczny oleju silikonowego przebiega z utworzeniem drobnoziarnistego ditlenku krzemu. Powstaje on na etapie spopielenia próbki i wydostaje się poza naczynie, w którym przeprowadza się mineralizację.

Wprowadzenie kwasu siarkowego(VI) na etapie mineralizacji próbki powoduje, że tworzy się na tyle gruboziarnisty osad ditlenku krzemu, że ryzyko strat krzemu znacznie maleje. Dodatkowo zastosowano eter naftowy, który wykorzystano na etapie mieszania pozostałości po spopieleniu znajdującej się w parownicy platynowej z topnikiem. Eter naftowy wprowadzano do parownicy po zakończeniu procesu spopielenia i wystudzeniu pieca do temperatury pokojowej. Jego dodanie do zawartości parownicy powinno zapobiegać ewentualnym stratom krzemu, które mogłyby wystąpić w trakcie przeniesienia parownicy z pieca mufowego i mieszania zawartości parownicy z topnikiem. Eter naftowy zastosowano ze względu na jego niską temperaturę wrzenia, wynikającą z tego łatwość odparowania i fakt, że nie rozpuszcza się w nim topnik.

Aparatura i materiały wzorcowe

Do badań zastosowano płomienny spektrometr absorpcji atomowej SOLAAR M6 (Thermo Electron Corporation), w którym zainstalowano lampę z katodą wnątkową do oznaczania krzemu. Badania prowadzono po ustaleniu parametrów pracy spektrometru: długości fali 251,6 nm, szerokości szczeliny 0,5 nm oraz po optymalizacji położenia palnika i składu mieszaniny gazów podtlenek azotu-acetylen.

Ponadto zastosowano: wagę precyzyjną WPS 510/C/2 (RADWAG, Radom), piec mufowy FCF 22SM (Czyłok, Jastrzębie Zdrój), laboratoryjną płytę grzewczą CERAN 22 SR (Harry Gestigkeit, Niemcy), pipety automatyczne nastawne o pojemnościach: 20÷200 µl, 25÷250 µl, 100÷1000 µl i 500÷2500 µl, pipety jednomiarowe, szklane, klasy AS, kolby miarowe szklane, klasy A, oraz parownice platynowe.

W badaniach wykorzystano następujące odczynniki chemiczne i roztwory:

- krzem, roztwór wzorcowy do AAS o stężeniu 999 mg/l ±5 mg/l (Merck),
- kwas chlorowodorowy 32% (m/m) (GR do analizy, Merck),
- kwas siarkowy 96% (Suprapur®, Merck),
- wodę zdeminalizowaną (przewodnictwo poniżej 0,1 µS/cm),
- fluorek litu (≥ 99%, Riedel-deHaën),
- di-litu tetraboran (≥ 99%, Fluka),
- kwas winowy (czda, POCH),
- toluen (czda, POCH),
- propan-2-ol (czda, POCH),
- naftę kosmetyczną (Glimar, Gorlice),
- ciężki olej opałowy, komercyjnie dostępny,
- eter naftowy o temperaturze wrzenia 40÷60°C (czda, POCH),
- topnik, mieszanina o składzie: 90% (m/m) Li₂B₄O₇ i 10% (m/m) LiF,
- mieszaninę toluenu i propan-2-olu (1:1).

Określenie źródeł niepewności poszczególnych etapów procedury pomiarowej

Do podstawowych źródeł niepewności przyjętej procedury zaliczyć należy:

- procesy mineralizacji oraz prażenia z topnikiem; straty krzemu mogą wystąpić na każdym z etapów wchodzących w skład poszczególnych procesów, tj.: podczas zwęglania próbki, spopielenia w piecu muflowym, mieszania z topnikiem i stapiania, bowiem niepełny kontakt krzemionki z topnikiem powoduje niecałkowite zajście reakcji,
- efekt interferencyjny, zdefiniowany jako zmiana sygnału analitycznego odpowiadająca określonej stężeniu

- analitu, wywołana obecnością w analizowanej próbce składnika lub składników towarzyszących oznaczanemu pierwiastkowi. W próbkach badanych produktów, obok krzemu, mogą również występować: glin, wapń i żelazo, które podwyższają sygnał analityczny krzemu. Efekt ten można eliminować poprzez dodanie, zarówno do roztworów wzorcowych, jak i do próbki, soli lantanu [8],
- niepewność pomiarów masy i objętości, związana z przygotowaniem roztworów wzorcowych i próbek,
- czystość stosowanych odczynników.

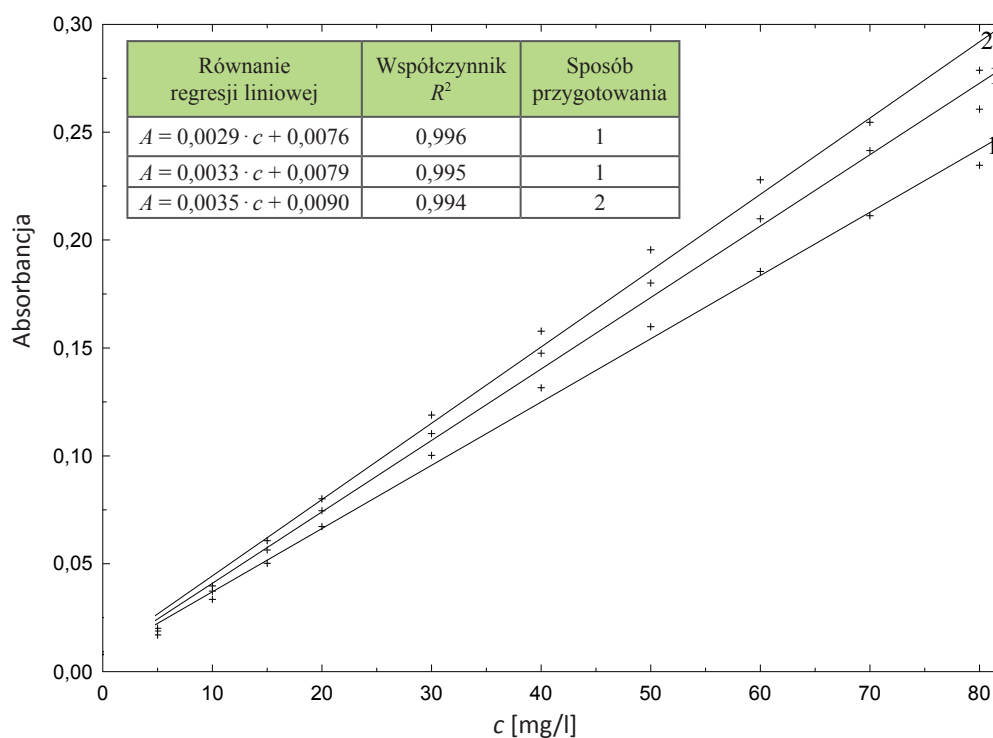
Sprawdzenie zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej

Zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, rozumiany jako przedział stężeń analitu, dla którego sygnał wyjściowy spektrometru absorpcji atomowej jest wprost proporcjonalny do stężenia, sprawdzono, przeprowadzając pomiary absorbancji dla 10 roztworów wzorcowych w zakresie stężeń krzemu od 5 mg/l do 80 mg/l. W celu zminimalizowania ewentualnej możliwości pojawienia się błędu systematycznego przy sporządzaniu roztworów wzorcowych za pomocą mikropipet nastawnych roztwory przygotowano w dwojaki sposób:

- 1) w kolbach o pojemności 25 ml, poprzez rozcieńczenie do kreski wodą roztworu wzorcowego krzemu, dozowanego za pomocą pipet nastawnych,
- 2) w kolbach o pojemności 100 ml, poprzez rozcieńczenie do kreski wodą roztworu wzorcowego krzemu, dozowanego za pomocą pipet jednomiarowych.

Przygotowano trzy serie roztworów wzorcowych. Dwie serie roztworów wzorcowych sporządzono zgodnie ze sposobem opisanym w punkcie 1. Trzecią serię przygotowano według opisu podanego w punkcie 2. Pomiary wykonano w trzech różnych dniach.

Sygnały analityczne zarejestrowane dla poszczególnych serii roztworów wzorcowych posłużyły do wyznaczenia, metodą regresji liniowej, równań wykresów kalibracyjnych. W całym zakresie badanych stężeń krzemu wartość współczynnika determinacji R^2 obliczonego dla każdej serii oddzielnie była mniejsza niż 0,999. Zaobserwowano również systematyczne przesunięcia punktów pomiarowych względem utworzonych linii kalibracyjnych. Odpowiednie wykresy kalibracyjne oraz punkty pomiarowe przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wykresy kalibracyjne sporządzone metodą regresji liniowej wraz z równaniami, w których: A – absorbancja, c – stężenie krzemu w mg/l; sposób przygotowania roztworów wzorcowych – szczegóły w tekście

Analiza obserwowanych tendencji przesunięć sygnałów analitycznych względem linii kalibracyjnej dla każdej z serii pomiarowych nie pozwala na określenie zakresu stężeń, w których rejestrowany sygnał jest wprost proporcjonalny do stężenia krzemu. Zakres ten należy ograniczyć tak, aby wewnątrz niego uzyskać wartości absorbancji wprost proporcjonalne do stężenia analitu. W tym celu dla każdej serii roztworów wzorcowych obliczono wartości resztkowe Δy_j , korzystając ze wzoru:

$$\Delta y_j = y_j - a_j \cdot c_j \quad (1)$$

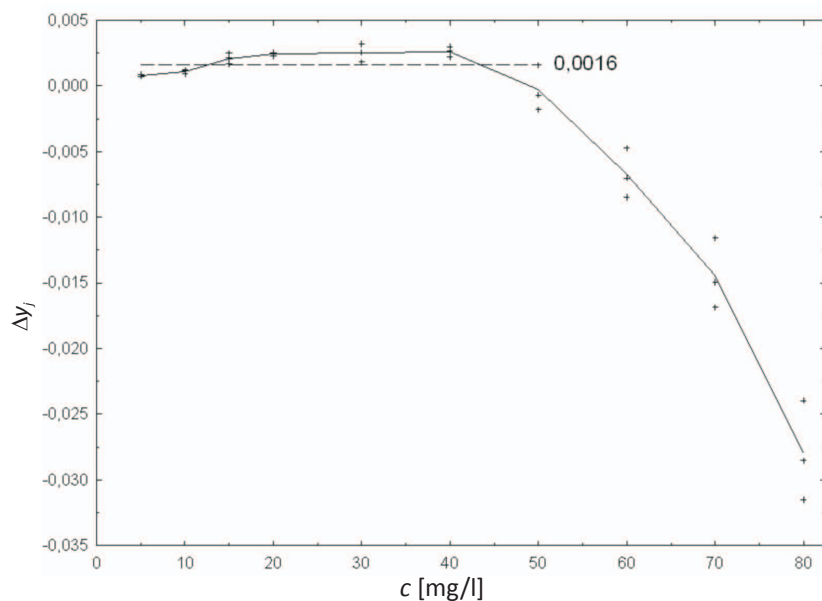
w którym:

c_j – wartość stężenia dla j -go roztworu wzorcowego,

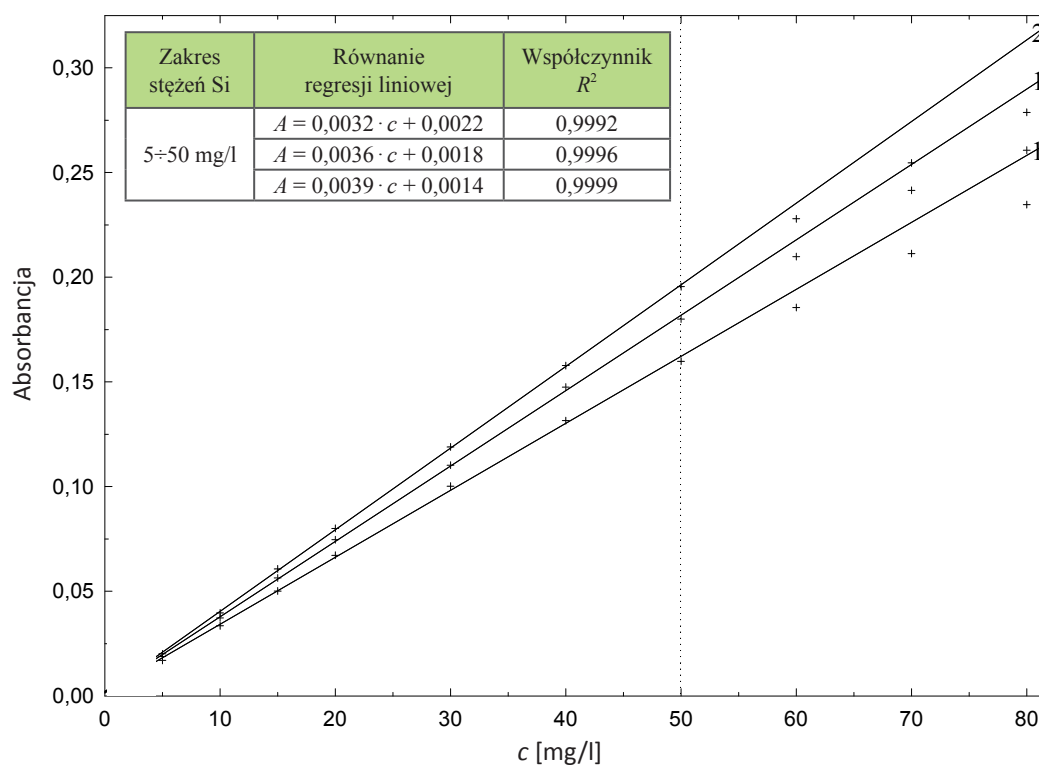
y_j – wartość absorbancji odpowiadająca stężeniu c_j ,

a_j – współczynnik kierunkowy prostej, obliczany dla każdej pary wartości (c_j, y_j) oddzielnie na podstawie wzoru:

$$a_j = \sum_{i=1}^k \frac{y_i}{c_i} \quad (2)$$



Rys. 3. Zależność wartości resztkowej Δy_j od stężenia krzemu c w roztworach wzorcowych; linią przerywaną oznaczono wartość Δy_j , wokół której obserwuje się przypadkowy rozrzut wartości resztkowych w przedziale stężeń krzemu od 5 mg/l do 50 mg/l, linią ciągłą oznaczono linię trendu



Rys. 4. Krzywe kalibracyjne sporządzone metodą regresji liniowej w zakresie stężeń krzemu 5÷50 mg/l wraz z równaniami, w których: A – absorbancja, c – stężenie krzemu w mg/l; 1 i 2 – sposób przygotowania roztworów wzorcowych – szczegóły w tekście; linie kalibracyjne przedłużono do wartości stężenia krzemu równej 80 mg/l

Wyznaczone wartości resztkowe Δy_j przedstawione w zależności od stężenia krzemu c_j we wzorcach pokazano na rysunku 3.

Na rysunku tym wprowadzono dodatkowo linię odpowiadającą wartości $\Delta y_j = 0,0016$, wokół której obserwuje się przypadkowy rozrzut wartości Δy_j w przedziale stężeń krzemu od 5 mg/l do 50 mg/l. Dla większych stężeń krzemu można zauważyć systematyczne zmniejszanie wartości Δy_j , co na rysunku 3 przedstawiono w postaci linii trendu, którą skonstruowano, łącząc na wykresie punkty odpowiadające średnim wartościom Δy_j . Można zatem przyjąć, że sygnał wyjściowy

aparatu (absorbancja) jest liniowy w zakresie stężeń krzemu od 5 mg/l do 50 mg/l. W powyższym zakresie stężeń sporządzono wykresy kalibracyjne, które przedstawiono na rysunku 4. W celu pokazania tendencji zmian sygnałów analitycznych linie kalibracyjne przedłużono do wartości stężenia krzemu 80 mg/l.

Potwierdzeniem liniowości krzywych kalibracyjnych w powyższym zakresie stężeń krzemu są współczynniki determinacji R^2 (rysunek 4). Jako kryterium liniowości przyjęto współczynnik determinacji równy lub większy niż 0,999. We wszystkich przypadkach uzyskano współczynniki determinacji o wartościach większych niż 0,999.

Badanie precyzji metody

Sprawdzenie osiągniętej powtarzalności przeprowadzono, wykonując oznaczenie dla trzech serii próbek. Przygotowano je na bazie oleju silikonowego zmieszanego z naftą kosmetyczną. Przy użyciu tej mieszaniny sporządzono trzy serie roztworów zawierających krzem – dwie serie próbek nafty kosmetycznej z olejem silikonowym oraz jedną serię próbek ciężkiego oleju opałowego z olejem silikonowym. Stężenia krzemu dobrano tak, aby zbliżone były do górnej i dolnej granicy stosowalności metody. Dla każdego rodzaju próbek wykonano po sześć oznaczeń krzemu. Wyniki badań przedstawiono w tabelicy 1.

Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania krzemu dla każdej z serii próbek obliczono odchylenie standardowe powtarzalności s_r oraz wyznaczono granicę powtarzalności r , której z prawdopodobieństwem 95% nie przekracza wartość bezwzględna różnicy między dwoma wynikami oznaczeń

otrzymanymi w warunkach powtarzalności. Granicę tę obliczono na podstawie wzoru:

$$r = \sqrt{2} \cdot t_{df,0,05} \cdot s_r \quad (3)$$

w którym $t_{df,0,05}$ oznacza wartość krytyczną rozkładu t -Studenta dla df stopni swobody i poziomu istotności 0,05 (test dwustronny).

Na podstawie obliczonych wartości powtarzalności stwierdzono, że w przypadku stężeń krzemu zbliżonych do górnej granicy stosowalności metody oraz dla stężenia krzemu 58,6 mg/kg uzyskano powtarzalność spełniającą wymogi normy ISO 10478:1994(E). Dla stężenia krzemu równego 7,6 mg/kg, a więc niższego niż dolna granica stosowalności metody, wynosząca 10,0 mg/kg, wyznaczono powtarzalność równą 3,0 mg/kg. W tych warunkach czułość metody ustalono podczas badań zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej

Tablica 1. Wyniki oznaczeń krzemu w próbkach oraz obliczone na tej podstawie wartości: stężenia średniego, odchylenia standardowego powtarzalności (s_r), współczynnika zmienności (CV) oraz granicy powtarzalności (r)

Próbka	Nafta kosmetyczna + olej silikonowy	Ciężki olej opałowy + olej silikonowy	Nafta kosmetyczna + olej silikonowy
	stężenie Si [mg/kg]		
1	7,4	56,9	198,9
2	6,4	57,2	198,0
3	6,9	60,1	195,5
4	8,3	59,4	201,8
5	8,2	60,0	195,4
6	8,2	57,9	203,3
Średnie stężenie Si [mg/kg]	7,6	58,6	198,8
Odchylenie standardowe s_r	0,8	1,4	3,2
CV [%]	10,8	2,5	1,6
r (uzyskane)	3,0	5,2	11,8
r (wg ISO 10478:1994(E))	–	5,3	12,1

wyniosła około 0,0032, co oznacza, że przypadkowa zmiana absorbancji o wartość 0,003 powoduje zmianę stężenia równą 0,9 mg/l. Dla roztworu próbki zawierającej krzem w stężeniu 10 mg/kg przygotowanego w kolbie o pojemności 100 ml z odważki próbki o masie 50 g zmiana stężenia równa 1,9 mg/kg powoduje zmianę absorbancji o 0,003. W tej sytuacji dopuszczalna różnica pomiędzy dwoma wynikami uzyskanymi w warunkach powtarzalności wynosi 1,6 mg/kg. Tak duży wpływ zmian sygnału analitycznego na wyniki uzyskane w badaniach precyzji ogranicza możliwość osiągnięcia powtarzalności zgodnej z normą, szczególnie dla stężeń zbliżonych do dolnej granicy stosowalności metody.

Ocena poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń

Poprawność oznaczeń krzemu sprawdzono poprzez porównanie z wynikami otrzymanymi metodą wagową. Próbkę wyjściową, w której oznaczano krzem, stanowił olej silikonowy. Posłużył on do przygotowania trzech serii próbek, na podstawie których sprawdzono osiąganą precyzję. Wyniki te wykorzystano również jako dane do oceny poprawności oznaczeń.

W przypadku metody wagowej oznaczanie polegało na przeprowadzeniu krzemu związanego w postaci polisiloksanów w krzemionkę na drodze termicznego rozkładu. Wykonano je w tyglu platynowym, w którym odważono 5 g oleju silikonowego, a następnie dodano 2,5 ml 96-procentowego kwasu siarkowego(VI). Tygiel ten ogrzewano na płycie grzejnej aż do zwęglenia próbki i całkowitego odpędzenia kwasu siarkowego(VI). Następnie przeniesiono go do pieca muflowego, w którym prowadzono proces spopielenia próbki i prażenia do stałej masy w temperaturze 775°C.

Porównanie wyniku oznaczania z wartością odniesienia przeprowadzono z uwzględnieniem wartości niepewności [6]. Niepewność całkowitą $u(C)$ poszczególnych wyników oznaczania krzemu techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej oraz metodą wagową obliczono na podstawie niepewności rozszerzonej $U(C)$, zgodnie ze wzorem:

$$u(C) = \frac{U(C)}{k} \quad (4)$$

w którym k oznacza współczynnik rozszerzenia, zależny od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa. W obliczeniach przyjęto $k = 2$, co odpowiada prawdopodobieństwu 95%.

Wartość niepewności rozszerzonej $U(C)$ wyniku oznaczania krzemu obliczono na podstawie odtwarzalności (R) podanej w normie ISO 10478:1994(E), według wzoru:

$$U(C) = \frac{2 \cdot R}{2,8} \quad (5)$$

Zgodność pomiędzy wynikiem uzyskanym techniką FAAS

Dla wyższych stężeń krzemu wpływ zmian sygnału analitycznego ma coraz mniejsze znaczenie, ponieważ zmiana stężenia krzemu spowodowana przypadkową zmianą sygnału stanowi coraz mniejszy procent dopuszczalnej różnicy pomiędzy wynikami dwóch oznaczeń uzyskanych w warunkach powtarzalności. Dla stężenia krzemu w próbce równego 60 mg/kg wymagana powtarzalność wynosi 5,4 mg/kg, natomiast dla stężenia 200 mg/kg wynosi 12 mg/kg. W obu przypadkach zmiana stężenia spowodowana przypadkowymi wahaniami sygnału analitycznego jest mniejsza od powtarzalności podanej w normie i stanowi odpowiednio 35% i 16% wartości powtarzalności.

oraz metodą wagową zachodzi, gdy zostaje spełniona nierówność:

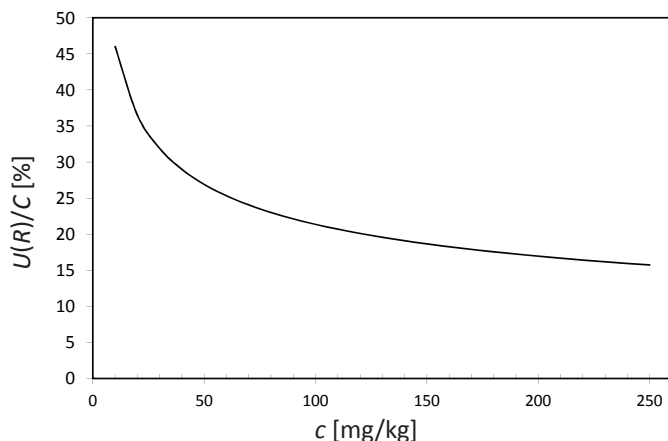
$$| C_x - C_{odn} | < 2 \cdot \sqrt{u(C_x)^2 + u(C_{odn})^2} \quad (6)$$

w której C_x jest stężeniem krzemu wyznaczonym w oleju silikonowym techniką FAAS na podstawie normy ISO 10478:1994(E), C_{odn} – stężeniem krzemu wyznaczonym w oleju silikonowym metodą wagową, $u(C_x)$ – całkowitą niepewnością wyniku oznaczania techniką FAAS i $u(C_{odn})$ – całkowitą niepewnością wyniku oznaczania metodą wagową.

Niepewność oznaczania krzemu w oleju silikonowym metodą wagową oszacowano na podstawie odtwarzalności podanej w normie PN-82/C-04077 [9], dotyczącej oznaczania pozostałości po spopieleniu i popiołu siarczanowego w produktach naftowych. Ten sam sposób oszacowania niepewności, na podstawie odtwarzalności R , przyjęto dla oznaczeń wykonanych techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z procedurą podaną w normie ISO 10478:1994(E). Dla procedury tej przebieg zmian niepewności względnej w funkcji stężenia przedstawiono na rysunku 5. Analizując przedstawiony wykres, można stwierdzić, że w przedziale stężeń krzemu od 125 mg/kg do 250 mg/kg niepewność rozszerzona stanowi od około 20% do około 15% wartości stężenia, dla którego została obliczona. Natomiast w przedziale stężeń od 10 mg/kg do 25 mg/kg niepewność rozszerzona stanowi od około 45% do około 35% wartości stężenia. Nie wydaje się stosowne brać pod uwagę wyników oznaczeń pochodzących z zakresu niskich stężeń krzemu, przy których obserwuje się najwyższą niepewność wyniku oznaczania.

W tabelicy 2 zestawiono podstawowe dane niezbędne do oceny zgodności pomiędzy wynikami oznaczeń uzyskanymi obiema opisanymi metodami.

Na podstawie porównania wyników oznaczeń krzemu w próbce oleju silikonowego stwierdzono zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi dwiema zastosowanymi metodami.



Rys. 5. Zależność niepewności względnej od stężenia krzemu w całym zakresie stosowalności metody

Tablica 2. Porównanie zawartości krzemu w oleju silikonowym w próbkach stanowiących mieszaninę z ciężkim olejem opałowym i naftą kosmetyczną; wartości wyników oznaczeń uzyskanych metodami ISO 10478:1994(E) (C) i wagową (C_{odn}) z uwzględnieniem niepewności $C_{sum} = 2 \cdot \sqrt{u(C)^2 + u(C_{odn})^2}$

Próbka	C [%] Si	Niepewność [%] Si		C_{odn} [%] Si	Niepewność [%] Si		C - C_{odn}	C_{sum}	Zgodność
		U(C)	u(C)		U(C)	u(C)			
Ciężki olej opałowy + olej silikonowy	31,39	8,02	4,01	33,07	2,36	1,18	1,68	8,36	tak
Nafta kosmetyczna + olej silikonowy	35,51	6,03	3,02				2,44	6,48	tak

Podsumowanie

W artykule zaprezentowano wyniki badań dotyczących walidacji metody oznaczania krzemu w produktach naftowych techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z procedurą analityczną przedstawioną w normie ISO 10478:1994(E). Opisano badania obejmujące sprawdzenie: zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej, osiąganę powtarzalności metody oraz poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń.

Na podstawie badań liniowości krzywej kalibracyjnej stwierdzono, że jej przebieg jest liniowy do stężenia krzemu 50 mg/l. Badania precyzji metody, na podstawie których sprawdzono osiąganą powtarzalność, wykonano dla dwóch rodzajów próbek: oleju silikonowego w nafcie kosmetycznej i oleju silikonowego w ciężkim oleju opałowym. Wykonano trzy serie oznaczeń, odpowiadające różnym poziomom stężenia krzemu. Powtarzalność zgodną z wymaganiami normy

ISO 10478:1994(E) osiągnięto w dwóch przypadkach: dla próbek o stężeniach krzemu 58,6 mg/kg i 198,8 mg/kg. Nie osiągnięto wymaganej powtarzalności dla stężenia krzemu 7,6 mg/kg, nieco mniejszego niż dolna granica stosowalności metody (10,0 mg/kg). Stwierdzono, że przy tak niskiej zawartości krzemu w próbce zmiana stężenia odpowiadająca przypadkowej zmianie absorbancji jest wyższa od wymaganej powtarzalności dla tego stężenia. Poprawność uzyskiwanych wyników oznaczania sprawdzono poprzez porównanie z wynikami otrzymanymi metodą wagową. Do oceny poprawności wykorzystano wyniki oznaczania krzemu w próbkach, dla których sprawdzono osiąganą precyzję. Na podstawie porównania wyników oznaczania krzemu w próbce oleju silikonowego stwierdzono zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi dwiema zastosowanymi metodami.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 10, s. 779–787

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Zastosowanie metody wzorca wewnętrznego w optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukcyjnie sprzężonej z wykorzystaniem zestawu przepływowego*; nr archiwalny: DK-4100-19/12, zrealizowanej na zlecenie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura

[1] ASTM D5184-01(2006) *Standard test methods for determination of aluminum and silicon in fuel oils by ashing, fusion,*

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and atomic absorption spectrometry.

- [2] IP 470/03 *Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, calcium, zinc and sodium in residual fuel oil by ashing, fusion and atomic absorption spectroscopy.*
- [3] IP 501/03 *Determination of aluminium, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil by ashing, fusion and inductively coupled emission spectroscopy.*
- [4] ISO 10478:1994(E)/IP 377/95 (2003) *Petroleum products – Determination of aluminium and silicon in fuel oils – Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods.*
- [5] ISO 8217:2012(E) *Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels.*
- [6] Konieczka P., Namiesnik J., Zygmunt B., Bulska E., Switaj-Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M.: *Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych.* Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2004.
- [7] Kozak M.: *Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych.* Nafta-Gaz 2010, nr 7, s. 606–612.
- [8] Pinta M.: *Absorpcyjna spektrometria atomowa. Zastosowania w analizie chemicznej.* Warszawa, PWN, 1977.
- [9] PN-82/C-04077 *Przetwory naftowe. Oznaczanie pozostałości po spopieleniu i popiołu siarczanowego.*



Dr Marek KOZAK
Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: kozak@inig.pl

OFERTA

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);
- opracowanie kart charakterystyki substancji niebezpiecznych dla branży naftowej i branż pokrewnych;
- badania odporności rop naftowych i paliw na przechowywanie w kawernach solnych.



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

