

Grażyna Żak, Michał Wojtasik, Celina Bujas
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Metoda oznaczania zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w surowcach stosowanych w syntezie dodatków uszlachetniających do paliw

Wprowadzenie

Jako metodę pomiarową ilościowej zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w produktach handlowych wybrano spektroskopię w podczerwieni. Ilościowa metoda oznaczania zawartości substancji polegała na rejestracji widma w podczerwieni odpowiednio sporządzonego roztworu badanej próbki i pomiarze absorbancji w maksimum pasma charakterystycznego dla badanej substancji. Rejestrację widm wykonano w spektrometrze Avatar 330 firmy Thermo Nicolet. Spektrometr IR jest jed-

nowiązkowym urządzeniem wyposażonym w ceramiczne źródło promieniowania – laser helowo-neonowy, dynamicznie justowany interferometr oraz detektor TDGS. Aparat pozwala na rejestracje widm o rozdzielczości do 1 cm^{-1} . Wyposażenie tego urządzenia w system ESP pozwala na automatyczne rozpoznawanie akcesoriów pomiarowych, natomiast unikalne rozwiązanie konstrukcyjne jego zwierciadeł zapewniało stabilność pracy. Rozdzielczość spektrometru ustawiono na 4 cm^{-1} , a liczbę skanowań na 64.

Charakterystyka istotnych elementów metody

Widma bezwodników charakteryzują się dwoma intensywnymi pasmami w zakresie $1870\div 1720\text{ cm}^{-1}$, związanymi z drganiami rozciągającymi wiązania C=O. Pasma przy mniejszych liczbach falowych odpowiada drganiom symetrycznym dwóch wiązań C=O, natomiast pasmo przy większych liczbach falowych przypisywane jest drganiom asymetrycznym. Ze względu na znaczne przesunięcie zakresu absorpcji wiązań C=O w bezwodnikach do większych wartości liczb falowych, w stosunku do absorpcji tych samych grup w innych związkach karbonylowych, oraz ze względu na kształt pasma (dublet) łatwiejsza jest zarówno identyfikacja, jak i ilościowa ocena zawartości (inne pasma nie nakładają się na pasmo analityczne C=O bezwodnika) tego typu związków [8].

Do ilościowej oceny zawartości bezwodnika bursztynowego w badanych próbkach wybrano pasmo analityczne,

przy liczbie falowej równej $1785 \pm 5\text{ cm}^{-1}$. Zaobserwowano dla tego pasma selektywną absorbcję grupy karbonylowej bezwodników bursztynowych we wszystkich badanych próbkach.

Do wyznaczenia krzywej wzorcowej wykorzystano roztwory wzorcowe przygotowane przez rozpuszczenie w toluenie naważek analitycznych wzorca – bezwodnika bursztynowego firmy Sigma Aldrich, o czystości analitycznej i deklarowanej zawartości oznaczanej substancji $\geq 99\%$ (*m/m*).

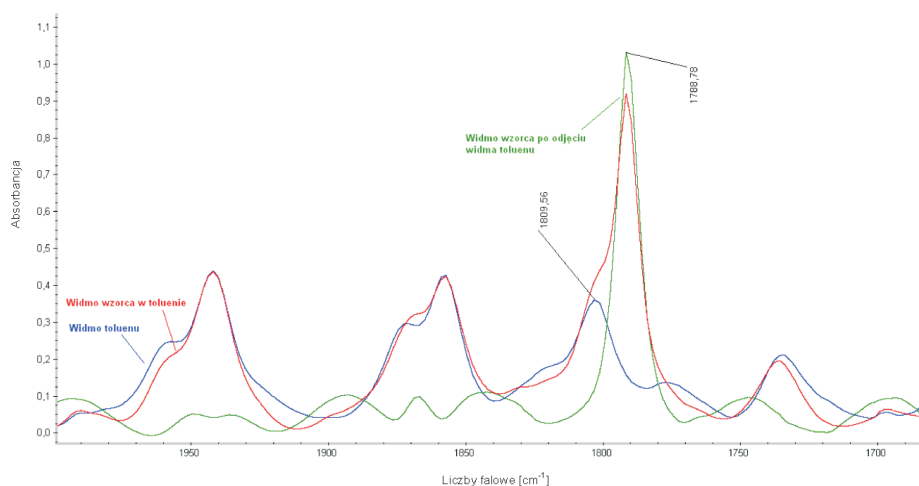
Do badań spektrofotometrycznych wykorzystano kufkę wykonaną z chlorku sodu, dla którego zakres przepuszczalności promieniowania wynosi $5000\div 650\text{ cm}^{-1}$. Kufka wykonana jest z dwóch przezroczystych, w zakresie promieniowania podczerwonego, okienek chlorku sodu rozdzielonych wkładką o grubości 0,2 mm (długość

drogi optycznej = 0,2 mm). Kuweta zamontowana na stałe w odpowiedniej oprawce zaopatrzona jest w otwórki (w okienku i oprawce) umożliwiające wprowadzenie za pomocą strzykawki próbki do badań.

Ze względu na zbyt niską rozpuszczalność wzorca w dostępnych rozpuszczalnikach o niskim współczynniku absorpcji w zakresie występowania charakterystycznego sygnału grupy karbonylowej bezwodnika bursztynowego (pasmo analityczne), do badań wytypowano rozpuszczalnik (toluen), którego intensywny sygnał z maksimum przy 1810 cm^{-1} może wpływać na wyniki oznaczeń. Jednak w celu wyeliminowania wpływu sygnału rozpuszczalnika na intensywność sygnału analitycznego badanych substancji wykorzystano funkcję automatycznego odejmowania widma rozpuszczalnika, jaką umożliwia oprogramowanie spektrometru.

Na rysunku 1 przedstawiono widmo toluenu oraz widmo wzorca w toluenie przed i po odjęciu rozpuszczalnika.

Pomiędzy wzorcem i próbkami oraz wybranym rozpuszczalnikiem nie zaobserwowano oddziaływań powodujących zmiany położenia i kształtu pasm absorpcyjnych grup karbonylowych badanych bezwodników.

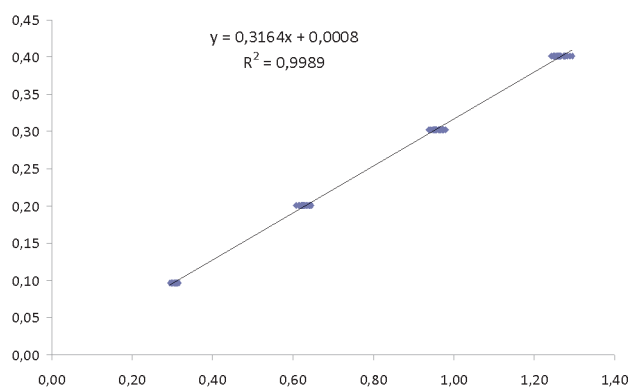


Rys. 1. Porównanie widm w podczerwieni roztworu wzorca w toluenie przed i po odjęciu rozpuszczalnika

Wyznaczenie krzywej wzorcowej

Roztwory wzorca (bezwodnik bursztynowy) o stężeniach od $\sim 0,1$ do $\sim 0,4\%$ (m/m) uzyskano poprzez odważenie odpowiednich naważek wzorca i rozpuszczalnika. Otrzymane roztwory dokładnie wymieszano w celu ich ujednorodnienia. W tabelicy 1 zamieszczono dane dotyczące stężenia bezwodnika bursztynowego w roztworach wzorców przeznaczonych do badań.

Zarejestrowano po 30 widm dla każdej serii pomiarów.



Rys. 2. Krzywa wzorcowa

Tabela 1. Stężenia roztworów wzorcowych

Roztwór wzorcowy	1	2	3	4
Naważka wzorca [g]	0,0288	0,0603	0,0911	0,1205
Naważka rozpuszczalnika [g]	30,010	30,047	30,178	30,024
Stężenie roztworu wzorcowego [% (m/m)]	0,096	0,201	0,302	0,401
Współczynnik rozcieńczenia	1042,01	498,29	331,26	249,17

Na podstawie wyznaczonych wyników pomiarów absorpcji pasma analitycznego (1789 cm^{-1}), na rysunku 2 wykreślono krzywą zależności absorpcji pasma analitycznego od zawartości substancji wzorcowej (krzywa wzorcowa).

Badany układ w mierzonym zakresie stężeń stosuje się do prawa Lamberta-Beera – krzywa wzorcowa jest linią prostą (współczynnik dopasowania punktów do prostej R^2 wynosi 0,9989). Wyznaczona krzywa przecina oś absorpcji w punkcie $a_0 = 0,0008$ – na pasmo w niewielkim stopniu nakłada się absorpcja tła.

Krzywą wzorcową opisuje równanie (1):

$$A = 0,3164c + 0,0008 \quad (A = a_1 c + a_0) \quad (1)$$

gdzie:

a_1 – współczynnik kierunkowy (współczynnik kalibracji),
 a_0 – rzędna przecięcia się krzywej z osią stężenia.

Charakterystyka materiału badawczego

Metodę ilościowego oznaczania bezwodnika poliizobutylenobursztynowego (PIBSA) zastosowano do oznaczania zawartości bezwodnika w produktach handlowych – PIBSA 1, PIBSA 2 i PIBSA 3.

Bezwodnik poliizobutylenobursztynowy otrzymywany jest w syntezie enowej poliizobutenów z bezwodnikiem maleinowym. Reakcja ta może być prowadzona metodą termiczną w temperaturze około 200°C lub z zastosowaniem katalizatorów takich jak: chlor, bromofenol, jodek niklu lub bromek acetylu.

Bezwodnik poliizobutylenobursztynowy jest ważnym półproduktem syntezy dodatków uszlachetniających do paliw i olejów smarowych. Stanowi on m.in. surowiec do reakcji acylowania poliamin (w wyniku których uzyskuje się bursztynoimidy oraz bursztynoamidy, szeroko stosowane

jako dyspergatory bezpopiołowe, np. [6, 7]) oraz do reakcji estryfikacji alkoholi alifatycznych (np. stabilizator lekkiego oleju opałowego [4], dodatek przeciwkorozyjny [5]).

- PIBSA 1 to komercyjny bezwodnik poliizobutylenobursztynowy o średniej masie cząsteczkowej 1261 g/mol, prawdopodobnie jest to produkt otrzymywany metodą termiczną,
- PIBSA 2 to komercyjny bezwodnik poliizobutylenobursztynowy o średniej masie cząsteczkowej 1302 g/mol, prawdopodobnie jest to produkt otrzymywany w reakcji katalitycznej,
- PIBSA 3 to komercyjny bezwodnik poliizobutylenobursztynowy o średniej masie cząsteczkowej 1381 g/mol, prawdopodobnie jest to produkt otrzymywany metodą termiczną.

Wykonanie oznaczeń oraz obliczenie wyników

Tablica 2. Wyniki pomiarów absorpcji i wyliczone zawartości bezwodnika oraz wielkości statystyczne dla wyników pomiarów próbek: PIBSA 1, PIBSA 2 i PIBSA 3

	Absorbancja			Zawartość bezwodnika [%]		
	Seria 1	Seria 2	Seria 3	Seria 1	Seria 2	Seria 3
PIBSA 1						
Stężenie próbki [% (<i>m/m</i>)]	4,817	9,840	7,507	4,817	9,840	7,507
Przedział zmienności wyników	0,628÷0,648	1,252÷1,293	0,954÷0,976	96,32÷99,38	93,81÷96,88	93,76÷95,91
Średnia arytmetyczna [%]				98,15	95,60	94,67
Odchylenie standardowe [%]				0,861	0,959	0,736
Powtarzalność [%]				2,410	2,684	2,061
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna [%]				4,774		
PIBSA 2						
Stężenie próbki [% (<i>m/m</i>)]	10,002	7,441	4,998	10,002	7,441	4,998
Przedział zmienności wyników	1,289÷1,333	0,956÷0,994	0,653÷0,674	92,01÷95,15	91,79÷95,43	93,47÷96,47
Średnia arytmetyczna [%]				93,97	93,69	94,82
Odchylenie standardowe [%]				1,037	0,895	0,905
Powtarzalność [%]				2,904	2,505	2,533
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna [%]				2,950		
PIBSA 3						
Stężenie próbki [% (<i>m/m</i>)]	9,684	7,571	5,167	9,684	7,571	5,167
Przedział zmienności wyników	1,303÷1,336	1,027÷1,063	0,704÷0,730	90,57÷92,86	91,34÷94,54	91,86÷95,24
Średnia arytmetyczna [%]				91,84	92,23	93,62
Odchylenie standardowe [%]				0,578	0,865	1,129
Powtarzalność [%]				1,618	2,421	3,162
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna [%]				3,526		

Zarejestrowano po 30 widm IR każdego z trzech różnych rozcieńczeń wszystkich badanych próbek. Z każdego widma wyznaczono absorbancję pasma analitycznego, a uzyskane wyniki zebrano w tablicy 2.

W celu obliczenia rzeczywistego stężenia bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w badanych produktach należy uwzględnić rozcieńczenie próbki oraz udział grup karbonylowych, poprzez wprowadzenie do równania krzywej wzorcowej odpowiednich współczynników:

1. Współczynnika rozcieńczenia ($W_{rozcz.}$), obliczanego według wzoru (2):

$$W_{rozcz.} = \frac{m_{roztworu}}{m_{substancji}} \quad (2)$$

gdzie:

$m_{roztworu}$ – masa rozpuszczalnika wraz z masą próbki PIBSA,
 $m_{substancji}$ – masa próbki PIBSA;

2. Współczynnika udziału grup karbonylowych ($W_{ud.}$), obliczanego według wzoru (3):

$$W_{ud.} = \frac{M_{cz.}}{56} \quad (3)$$

gdzie:

$M_{cz.}$ – masa cząsteczkowa badanego bezwodnika,
 56 – masa molowa grup karbonylowych obecnych w cząsteczce bezwodnika.

Wówczas zależność pozwalająca na wyznaczenie rzeczywistego stężenia bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w badanych produktach przyjmuje postać (4):

$$c = (0,3164 \cdot A + 0,0008) \cdot W_{ud.} \cdot W_{rozcz.} \quad (4)$$

Wyliczone z powyższej zależności stężenia bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w badanych próbkach zamieszczono w tablicy 2.

Szacowanie powtarzalności i wewnątrzlaboratoryjnej odtwarzalności metody

W wykonanych obliczeniach powtarzalności i wewnątrzlaboratoryjnej odtwarzalności metody wykorzystano wzory zawarte w wytycznych ILAC G17 [2] oraz zaleceniach normy PN-EN ISO/IEC 17025 [3].

Powtarzalność definiowana jest jako różnica między kolejnymi wynikami, uzyskanymi przez tego samego wykonawcę, na tym samym aparacie, w stałych warunkach badania, na identycznym materiale badawczym. Przy zachowaniu procedury oznaczania może ona przekraczać wartości podane w tablicy 2 tylko w jednym przypadku na dwadzieścia.

Wewnątrzlaboratoryjna odtwarzalność metody definiowana jest jako różnica pomiędzy dwoma pojedynczymi i niezależnymi wynikami, uzyskanymi przez różnych wykonawców, na identycznym materiale badawczym. Przy zachowaniu opisanej procedury oznaczania, może ona przekraczać wartości podane w tablicy 2 tylko w jednym przypadku na dwadzieścia.

Oszacowane wartości powtarzalności i wewnątrzlaboratoryjnej odtwarzalności wyników wszystkich badanych próbek zamieszczono w tablicy 2.

Dyskusja wyników oznaczeń oraz parametrów statystycznych metody

Na podstawie pomiarów absorpcji grup karbonylowych wyznaczono zawartość bezwodników poliizobutylenobursztynowych w surowcach stosowanych w syntezie dodatków uszlachetniających do paliw. Wyniki oznaczeń zawartości tych bezwodników w próbkach PIBSA 1–3, otrzymane metodą spektroskopii w podczerwieni, mieszczą się odpowiednio w przedziałach: 93,76÷99,38% (m/m), 91,79÷96,47% (m/m) i 90,57÷95,24% (m/m).

Analiza statystyczna pozwoliła na oszacowanie powtarzalności i wewnątrzlaboratoryjnej odtwarzalności metody dla komercyjnych próbek bezwodnika poliizobutylenobursztynowego.

Oszacowane wartości powtarzalności metody dla próbki PIBSA 1 nie przekraczają 2,684% (m/m), dla próbki

PIBSA 2 są nie wyższe niż 2,904% (m/m), natomiast dla próbki PIBSA 3 – 3,162% (m/m). Bezwzględne wartości powtarzalności metody wyznaczone dla próbek komercyjnych są lepsze niż 5% i spełniają wymagania określające wartość powtarzalności zawartą w wytycznych ILAC G17 [2] oraz zaleceniach normy PN-EN ISO/IEC 17025 [3]. Oszacowana wartość odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dla próbki o zawartościach bezwodnika znajdujących się w przedziale 93,76÷99,38% (m/m) wynosi 4,774% (m/m), w przypadku próbki o zawartościach bezwodnika wynoszących 91,79÷96,47% (m/m) przyjmuje wartość 2,950% (m/m), natomiast dla próbek o zawartościach bezwodnika znajdujących się w przedziale 90,57÷95,24% (m/m) wynosi ona 3,526%.

Wnioski

Przedstawiona metoda oznaczania zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego znajduje zastosowanie w pracach związanych z opracowywaniem technologii wytwarzania dodatków do paliw. Metoda ta pozwala na wyznaczenie stężenia wymienionego bezwodnika z odzwierciedleniem na poziomie 3÷4%.

Metoda ilościowego oznaczania zawartości substancji z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni obciążona jest zarówno typowymi błędami analitycznymi, występującymi przy odważaniu substancji, oraz błędami spowodowanymi parowaniem rozpuszczalnika, zanieczyszczeniem naczyń i kuwety, wzorca, rozpuszczalnika itp., jak również błędami związanymi z wykorzystaniem do badań metody spektrofotometrycznej (np. błędy spowodowane odstępstwami od prawa Lamberta-Beera, zastosowaniem niewłaściwych parametrów aparaturowych, zmienną grubością warstwy absorbującej, złym dobozem wzorca oraz wynikające z obecności promieniowania rozproszonego i niewłaściwego zakresu odczytów absorbancji). Nie zaobserwowano jednak istotnego wpływu opisanych powyżej

źródeł niepewności na wyniki oznaczeń zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego.

Elementem opracowanej metody, który mógłby jednak niekorzystnie wpływać na otrzymywane wyniki, jest wykorzystanie do badań rozpuszczalnika charakteryzującego się niezerową absorpcją w zakresie występowania charakterystycznego sygnału grupy karbonylowej bezwodnika bursztynowego. W celu zminimalizowania wpływu tego elementu metody na otrzymywane wyniki oznaczeń, do procedury pomiarowej wprowadzono opcję odejmowania widma rozpuszczalnika. Pozwoliło to rozwiązać powyższy problem.

Metoda oznaczania zawartości bezwodnika poliizobutylenobursztynowego w opracowanej formie jest jednak wystarczająca dla potrzeb technologicznych. Wykorzystanie tej metody do celów innych niż technologiczne wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań, obejmujących m.in. szerszy zakres stężeń badanych próbek i większą różnorodność badanych surowców (np. o szerszym zakresie mas cząsteczkowych).

Literatura

- [1] Biernacka T., Górka M.: *Zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni i widm Ramana do celów analitycznych*. Zakład Narodowy im. Ossolińskich. Wrocław 1977.
- [2] Norma ILAC G17: 2002.
- [3] Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 + AC: 2007 + Ap1:2007.
- [4] Patent EP 1512736, data publikacji: 09.03.2005, Infineum Int. Ltd. – Wielka Brytania.
- [5] Patent US 2005/0181959, data publikacji: 18.08.2005, Afton Chemical Corporation – USA.
- [6] Patent WO 2009/040586, data publikacji: 02.04.2009, Innospec Limited – Wielka Brytania.
- [7] Patent WO 2009/055518, data publikacji: 30.04.2009, Lubrizol Corporation – USA.
- [8] Zieliński W., Rajca A.: *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*. WNT. Warszawa 1995.



Mgr Michał WOJTASIK – absolwent studiów magisterskich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o specjalności Nowoczesna Synteza i Fizykochemia Organiczna. Obecnie asystent w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalizuje się w badaniach dodatków uszlachetniających produkty naftowe i paliwa alternatywne.



Dr Grażyna ŻAK – absolwentka studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane z opracowywaniem technologii wytwarzania oraz badania dodatków i pakietów dodatków do paliw naftowych oraz biopaliw.



Celina BUJAS – starszy technik w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych. Studentka Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. W Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie bierze udział w pracach dotyczących technologii otrzymywania dodatków uszlachetniających do paliw.