

Agnieszka Wieczorek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Ocena możliwości wykorzystania techniki spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fali do badania zawartości szkodliwych i kancerogennych metali ciężkich w produktach naftowych

Wstęp

Spośród dostępnych technik analitycznych spektrometria fluorescencji rentgenowskiej (XRF, *X-Ray Fluorescence*), jako metoda fizyczna, jest bardzo często wybierana do analizy zawartości pierwiastków. Chemiczne techniki analityczne powodują zwykle zniszczenie próbki, wymagają jej czasochłonnego przygotowania (nawet do kilkunastu godzin) oraz stosowania stężonych kwasów i innych niebezpiecznych substancji. Podczas procesu analitycznego nie tylko dochodzi do zniszczenia próbki, powstają także odpady – często niebezpieczne – wymagające utylizacji. Powoduje to względnie wysokie koszty analizy. Z drugiej jednak strony, w przypadkach, gdy istotą problemu jest oznaczanie śladowych ilości substancji, chemiczne techniki analizy są niezastąpione i przy wykorzystaniu do zateżenia analitu mogą wspomagać analizę rentgenowską.

Spektrometria XRF pozwala stosunkowo łatwo i szybko zidentyfikować i określić stężenia pierwiastków w bardzo szerokim zakresie pomiarowym: od zawartości na poziomie mg/kg do praktycznie 100%. Analiza przy użyciu spektrometru rentgenowskiego przeważnie nie wymaga przygo-

towania próbki poza jej wprowadzeniem do aparatu oraz, jak wspomniano wyżej, nie ma destrukcyjnego wpływu na próbkę. Również czas analizy jest stosunkowo krótki. Czynniki te pozwalają znacznie obniżyć koszty analizy.

Pomiary ilościowe w spektrometrii XRF wykonuje się za pomocą metod empirycznych (wykreślenie krzywych kalibracyjnych sporządzanych z udziałem wzorców o właściwościach zbliżonych do badanych substancji) lub obliczeniowej metody parametrów fundamentalnych. Metoda ta jest niekiedy preferowana, ponieważ umożliwia analizę bez użycia wzorców, jednak uzyskiwane wyniki oznaczeń są uważane za obarczone większą niepewnością niż wyniki analiz empirycznych [13].

Badania literaturowe dotyczące oznaczania zawartości metali ciężkich metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WD XRF) wykazały brak w tym zakresie znormalizowanej metody analizy. W związku z powyższym, opracowano, wdrożono i zwalidowano metodę oznaczania tym sposobem zawartości kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci oraz niklu w produktach naftowych.

Przesłanki wyboru oznaczanych pierwiastków

W ostatnich latach prawie we wszystkich uprzemysłowionych krajach świata pojawił się problem skażenia gruntów i wód podziemnych ropą naftową i jej produktami. Głównymi źródłami tych zanieczyszczeń są: instalacje wydobywcze i rafinerie przerabiające ropę naftową,

urządzenia do dystrybucji i magazynowania paliw, środki transportu surowców ropopochodnych itp. W skład ropy naftowej i produktów jej przeróbki wchodzi głównie węglowodory alifatyczne i aromatyczne. Ropa naftowa zawiera przede wszystkim takie pierwiastki biogenne jak:

węgiel (83÷87%), wodór (11÷14%), siarkę (0,5÷6%), tlen (0,1÷4%) i azot, lecz także – zwykle w niewielkich ilościach – jony takich metali ciężkich jak: ołów, cyna, arsen, rtęć, german, antymon, tal, wanad, żelazo [12].

Informacja na temat zawartości pierwiastków śladowych w produktach ropopochodnych jest bardzo ważna zarówno w aspekcie środowiskowym, jak i ekonomicznym. Ich obecność wpływa na trwałość produktu, może także utrudniać przerób ropy czy też zmniejszać wydajność lub zatruchiwać katalizatory stosowane zarówno w przemyśle, jak i w układach wydechowych silników spalinowych, a tym samym – zwiększać emisję niepożądanych gazów spalinowych czy uniemożliwiać lub utrudniać uzyskanie określonych produktów. Pierwiastki te mogą występować nie tylko w pozostałościach z destylacji ropy naftowej, ale i w lżejszych jej frakcjach. Metale kancerogenne mogą być także wprowadzone do produktów naftowych jako zanieczyszczenia podczas transportu, składowania bądź przerobu ropy naftowej.

Oznaczanie zawartości arsenu jest bardzo ważne podczas prowadzenia procesu krakingu katalitycznego, ponieważ nawet śladowe ilości tego pierwiastka mogą spowodować poważne i nieodwracalne zatrucie katalizatora. Oznaczana zawartość arsenu w ropach i ich destylatach jest rzędu 10^{-6} ÷ 10^{-7} %. Pierwiastek ten ma tendencję do koncentrowania się w cięższych frakcjach ropy naftowej (np. asfaltenach). Arsen i jego związki wykazują właściwości toksyczne. Procedury oznaczania arsenu wymagają zastosowania bardzo czułych technik instrumentalnych, np. absorpcyjnej spektrometrii atomowej z wykorzystaniem kuwety grafitowej (GF AAS) [1] lub atomizacji elektrotermicznej (ET AAS) [7].

Ze względu na rozpowszechnienie w środowisku i dużą toksyczność, szczególną uwagę zwraca się obecnie na zanieczyszczenia związkami rtęci, ołowiu i kadmu.

Zawartość rtęci w ropach naftowych w większości przypadków mieści się w przedziale od 0,023 do 30 mg/kg i pierwiastek ten, podobnie jak arsen, koncentruje się głównie w ciężkich frakcjach i pozostałości z destylacji ropy naftowej. Przy oznaczaniu metodami klasycznymi, rtęć szczególnie łatwo może zostać utracona w procesie usuwania matrycy organicznej. Jest to związane z łatwością redukcji połączeń rtęci i niską temperaturą wrzenia wolnego metalu [5].

Z dostępnych danych wynika, że występowanie związków rtęci w ropach naftowych jest zróżnicowane i zależy od pochodzenia próbki. Głównym związkiem rtęci zawieszonym w ropie naftowej i kondensatach gazu jest siarczek rtęci, ale rtęć występuje także w stanie wolnym

oraz w postaci halogenków. Podobnie jak arsen, rtęć jest pierwiastkiem niepożądanym w przerobie ropy naftowej. Jej obecność może doprowadzić do degradacji urządzeń, zatrucia katalizatora i potencjalnego zagrożenia dla pracowników (m.in.: ze względu na wchłanianie przez skórę nieorganicznych związków rtęci). Ten toksyczny pierwiastek powoduje zanieczyszczenie środowiska poprzez przedostawanie się do atmosfery w trakcie spalania paliw (z przerobu ropy naftowej oraz węgla) oraz poprzez odpady toksyczne (np. ze ścieków wodnych wokół rafinerii) [11].

Najnowsze metody analityczne umożliwiają pomiar stężenia rtęci na bardzo niskim poziomie. Przykładem mogą być tu techniki zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV AAS) lub atomowej spektrometrii fluorescencyjnej (CV AFS). Ostatnio ukazały się prace łączące kilka technik, tj. mineralizacji na mokro w zamkniętym naczyniu z techniką zimnych par, z plazmą wzbudzaną indukcyjnie wraz ze spektrometrią mas (ID-CV-ICP MS) [10].

Jednym ze źródeł występowania śladowych pierwiastków metali ciężkich w powietrzu jest przemysł naftowy: zarówno poprzez emisję podczas procesów przeróbki ropy naftowej w rafineriach, jak i emisję spalania węglowodorów. Do oceny wielkości emisji ważne jest posiadanie dokładnej wiedzy na temat zawartości metali w surowcu, który następnie poddawany jest różnym procesom. Z przeglądu literatury początku lat 90. ub. wieku wynika, że dane dotyczące zawartości metali w ropie naftowej, z wyjątkiem wanadu i niklu, były niekompletne i nieprecyzyjne. Dlatego w niektórych krajach, np. w Holandii, rozpoczęto na początku ostatniego dziesięciolecia badania mające na celu dokładne pomiary emisji takich pierwiastków jak: kadm, cynk, miedź, chrom i arsen. Istniało podejrzenie, że powodem dużych różnic w wynikach mogło być zanieczyszczenie podczas transportu, pobierania próbek i samej analizy. Podczas trwania projektu szczególnie nacisk położono na pobieranie próbek. Zawartości kadmu, miedzi i chromu zostały określone za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) z tygłem grafitowym. Zawartość cynku oznaczono z wykorzystaniem płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, a zawartość arsenu – techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generowaniem wodorków (HG AAS) [9].

Potencjalne zagrożenie zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego kadmem jest duże, gdyż podlega on zarówno antropogenicznej koncentracji, jak i wyjątkowo łatwej bioakumulacji, w wyniku czego istnieje możliwość włączania go do łańcucha pokarmowego. Ponieważ metal ten przejawia wysoki stopień toksyczności dla organizmów

żywych, konieczna jest stała kontrola zanieczyszczenia środowiska kadmem – zwłaszcza produktów żywnościowych [14].

Nikiel jest toksycznym metalem ciężkim, jego zawartość w ropie naftowej mieści się w zakresie od 2 do 200 mg/kg. Jego obecność może powodować niepożądane reakcje podczas przeróbki ropy naftowej, m.in. może doprowadzić do „zatrucia katalizatora”. Powstające podczas spalania produktów naftowych pyły lub zawieszony w powietrzu, w postaci aerozoli, związki niklu klasyfikowane są jako substancje niebezpieczne i rakotwórcze. Wszystkie te właściwości sprawiają, że zawartość niklu w ropie naftowej należy oznaczać rutynowo.

Do oznaczenia zawartości niklu w ropie naftowej i produktach ropopochodnych wykorzystuje się następujące techniki: ICP OES (optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy wzbudzonej indukcyjnie), ICP MS (spektrometrii mas plazmy indukcyjnie sprzężonej), spektrometrię rentgenowską (XRF) oraz płomieniową atomową spektrometrię absorpcyjną (AAS F) [3].

Pod koniec lat 90. ub. wieku ołów był metalem, którego zawartość w produktach naftowych najczęściej określano, głównie ze względu na stosowanie tetraetylu ołowiu, jako dodatek podwyższający liczbę oktanową benzyn silnikowych, a nafteniany ołowiu – jako dodatek do olejów i smarów mający na celu zwiększenie ich odporności na zużycie przy wysokich obciążeniach.

Tetraetylek ołowiu jest trujący, ma toksyczny wpływ na ośrodkowy układ nerwowy. W 1998 roku Dyrektywa 98/70 Parlamentu Europejskiego, odnosząca się do jakości benzyn, wprowadziła jako maksymalną dopuszczalną

zawartość ołowiu – 0,005 g/l [2]. W Polsce, benzyna bezołowiowa była stosowana w motoryzacji już na początku 2000 roku.

Zarówno w Polsce, jak i na świecie związki ołowiu nadal stosowane są w paliwach lotniczych. Typowa benzyna lotnicza (100 LL) może zawierać nie więcej niż 0,56 grama ołowiu na litr [8].

Ważnym problemem, dotyczącym obecności ołowiu, jest dezaktywowanie metali szlachetnych (m.in. platyny), które są elementami katalizatorów. Ropa naftowa zawiera zwykle od 10 do 3000 ng ołowiu/g. Podczas destylacji ropy naftowej ołów koncentruje się głównie w cięższych frakcjach i pozostałości po destylacji. Stężenie ołowiu we wsadzie do hydrokrakingu nie powinno przekraczać 100 ng/g [6].

Oznaczenie ołowiu w benzynach oraz w olejach silnikowych może być przeprowadzone na podstawie kilku znormalizowanych metod, między innymi następującymi technikami: AAS, ICP OES oraz XRF.

Oznaczenie ołowiu w ilościach śladowych wymaga zastosowania skomplikowanych technik analizy instrumentalnej, np.: ICP – MS lub wcześniejszego przygotowania próbki przez zateżenie, np. ekstrakcję na zimno roztworem jodu w toluenie.

Jak wynika z powyższego przeglądu, oznaczenie śladowych zawartości omówionych wyżej pierwiastków toksycznych i kancerogennych jest stosunkowo trudne, niemniej założono przeprowadzenie oceny zakresu ich oznaczalności techniką WD XRF, przede wszystkim ze względu na zaletę tej metody, jaką jest możliwość przeprowadzenia oznaczania bez specjalnego przygotowania próbki.

Problemy analizy śladowych zawartości metali w produktach naftowych

Oznaczanie śladowych zawartości metali w produktach naftowych zwykle wymaga przeprowadzenia ich z matrycy organicznej do roztworu wodnego, z jednoczesnym wstępnym zateżeniem oznaczanych substancji. Usunięcie matrycy organicznej jest dokonywane przez jej utlenienie w czasie ogrzewania w atmosferze powietrza (spopielenie) bądź za pomocą odpowiednich mieszanin utleniających w czasie tzw. „mineralizacji na mokro”, co jest bardzo czasochłonne. Należy zauważyć, że istotnym problemem jest lotność produktów tworzących się np. podczas spopielenia oraz możliwość przypadkowego zanieczyszczenia uzyskanych do analizy roztworów [4].

Klasyczna, najczęściej stosowana metodyka mineralizacji, oparta na spopieleniu próbki produktu naftowego, nie nadaje się do zastosowania w przypadku oznaczeń

arsenu i rtęci. Powodem tego jest zarówno lotność tworzących się tlenków, jak i możliwość redukcji tlenków do wolnego metalu, wykazującego dużą lotność. Usunięcie matrycy organicznej w przypadku rtęci może być oparte na mineralizacji na drodze mokrej, pod chłodnicą zwrotną w środowisku kwasu siarkowego. Alternatywę stanowi zastosowanie ekstrakcji rtęci kwasem solnym.

W celu ilościowego przeprowadzenia arsenu do roztworów wodnych, w badaniach destylatów z ropy naftowej można stosować ekstrakcję mieszaniną kwasu siarkowego i nadtlenku wodoru, a w badaniach benzyn – ekstrakcję roztworem jodu w toluenie (powstałe połączenia halogenowe ekstrahuje się ponownie roztworem kwasu azotowego). Oznaczenie kadmu w produktach naftowych wymaga spopielenia próbki w obecności

kwasu siarkowego, natomiast ołów jest oznaczany w popiele tlenkowym.

Powszechnie stosowany w metodykach znormalizowanych dla produktów spożywczych rozkład matrycy organicznej na drodze mineralizacji mokrej stężonymi kwasami jest w przypadku matrycy węglowodorowej procesem długotrwałym, wymagającym użycia stosunkowo dużych ilości kwasów, co w konsekwencji zwiększa ryzyko wprowadzenia z zewnątrz zanieczyszczeń oznaczanymi metalami.

W badaniach produktów naftowych zastosowanie spopielenia w piecu mufowym jest preferowanym wariantem destrukcji matrycy węglowodorowej. Aby uniknąć strat kadmu w trakcie spopielenia, konieczne jest wprowadzenie (na wstępie oznaczania tego pierwiastka) kwasu

siarkowego, w celu utworzenia odpowiedniego siarczanu o temperaturze topnienia znacznie wyższej niż temperatura wrzenia metalicznego kadmu, mogącego się tworzyć w czasie redukcji lub rozpadu termicznego [5].

W drugim etapie oznaczania, prowadzącym do uzyskania odpowiedniego sygnału analitycznego, można w zasadzie zastosować dowolną metodykę analizy ilościowej, zapewniającą uzyskanie oznaczeń o odpowiednio wysokiej czułości i powtarzalności. Można zastosować metody spektrofotometryczne (np. opartą na tworzeniu błękitu arsenomolibdenowego – dla oznaczenia arsenu) oraz barwnych połączeń z ditizonem (oznaczanie rtęci) lub wykorzystać współczesne techniki analizy instrumentalnej (ASA, ICP, spektrometrię fluorescencji rentgenowskiej).

Wyniki badań

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



Rys. 1. Spektrometr rentgenowski Axios Petro firmy PANalytical (fot. INiG)

Axios Petro to sekwencyjny spektrometr rentgenowski do analizy pierwiastków w zakresie od tlenu do uranu w dowolnych próbkach stałych, proszkowych lub ciekłych. Urządzenie wykorzystuje technikę dyspersji fali (WD XRF) i wyposażone jest w detektor przepływowy oraz scyntylicyjny, a także stabilizowany zasilacz wysokiego napięcia, o mocy 2,4 kW.

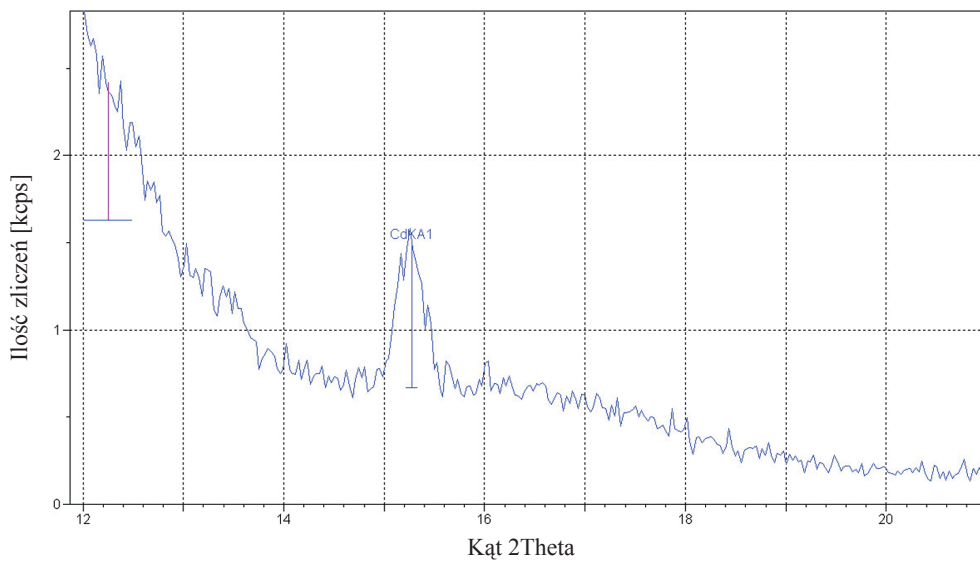
Zgodnie z instrukcją obsługi spektrometru Axios Petro, przed rozpoczęciem badań przygotowano odpowiednią aplikację. Polegała ona na dobraniu optymalnych warunków pracy spektrometru, pozwalających na osiągnięcie najlepszych stosunków sygnału do tła, dla każdego z badanych pierwiastków.

Szczegółowe warunki pracy spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali Axios Petro firmy PANalytical, zgodne ze specyfikacją producenta oraz posiadaną wiedzą, podano w tabelicy 1.

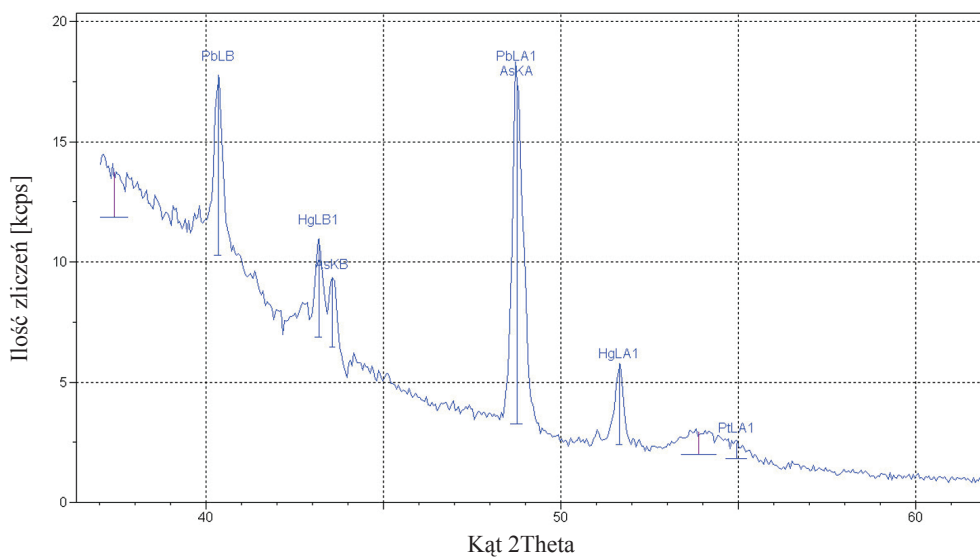
Na rysunkach 2a), b) i c) przedstawiono przykładowe widma XRF wraz z interpretacją pików dla jednego z badanych roztworów wzorcowych, zawierającego pierwiastki wskazane w tabelicy 1.

Tablica 1. Parametry pomiarowe spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (spektrometr WD XRF Axios Petro firmy PANalytical)

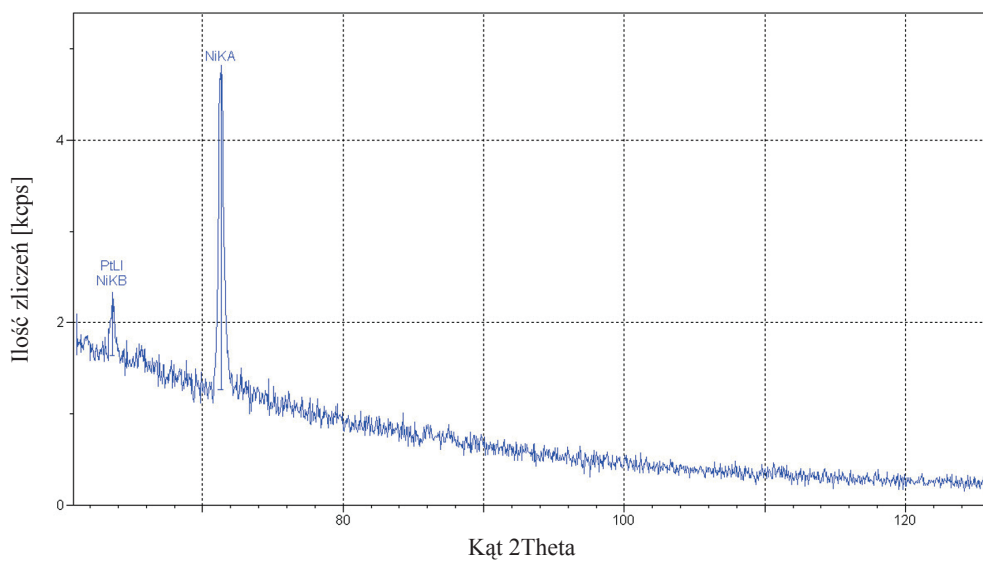
Pierwiastek	Napięcie prądu [kV]	Natężenie prądu [mA]	Kryształ analizujący	Filtr	Kolimator [μm]	Detektor
Cd	60	40	LiF(220)	Al (200 μm)	0,150	scyntylicyjny
As	60	40	LiF(220)	Brass (400 μm)	0,150	scyntylicyjny
Pb	60	40	LiF(200)	Al (200 μm)	0,300	scyntylicyjny
Hg	60	40	LiF(220)	Al (200 μm)	0,150	scyntylicyjny
Ni	60	40	LiF(220)	Al (200 μm)	0,150	scyntylicyjny



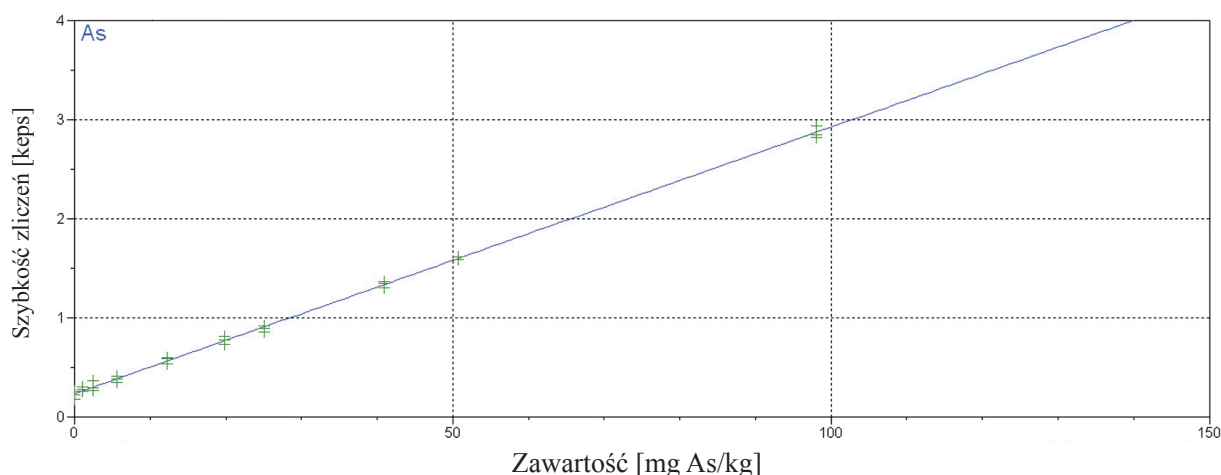
Rys. 2a. Przykładowe widmo XRF roztworu wzorcowego



Rys. 2b. Przykładowe widmo XRF roztworu wzorcowego



Rys. 2c. Przykładowe widmo XRF roztworu wzorcowego



Rys. 3. Krzywa wzorcowa oznaczania zawartości arsenu

W wyniku analizy roztworów wzorcowych otrzymano wykresy zależności szybkości zliczeń detektora od stężenia badanego składnika w postaci krzywych wzorcowych dla każdego z analizowanych pierwiastków.

Przykładową krzywą wzorcową dla oznaczania zawartości arsenu przedstawiono na rysunku 3.

Parametry krzywych wzorcowych oznaczania poszczególnych pierwiastków zestawiono w tabelcy 2.

Na podstawie analizy przebiegu widm XRF, wartości wysokości pików oraz poziomu szumów dla oznaczanych

Tabelca 2. Parametry krzywych wzorcowych oznaczania Cd, As, b, Hg, Ni

Pierwiastek	Współczynnik kierunkowy	Wyraz wolny	Współczynnik korelacji
Kadm	0,00449	0,00519	0,99854
Arsen	0,02695	0,23059	0,99859
Ołów	0,28352	-0,39008	0,99923
Rtęć	0,03793	-0,03551	0,99941
Nikiel	0,03396	0,24481	0,99952

Tabelca 3. Wyniki badań realnych próbek

Próbka	Pierwiastek				
	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Ropa Troll	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Ropa Ural	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	8,8
Ropa Rebco	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	9,6
Pozostałość > 557°C, Ropa Rebco	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	39,5
Frakcja (360÷400°C), Ropa Rebco	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Pozostałość > 559°C, Ropa Rozewie	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0 (~ 1,0)
Olej opałowy ciężki TK-6025/1/11/A	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0 (~ 2,2)
Olej opałowy ciężki TA3/123-3/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	27,2
Olej silnikowy REG	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej popirolityczny	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0 (~ 1,4)
Olej WAR	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej przepracowany TE/179-1/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej przepracowany TE/179-4/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej przepracowany TE/180-1/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej przepracowany TE/180-2/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Olej przepracowany TE/180-3/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Masa parafinowa TA3/145/11	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0

analitów oszacowano, że najmniejsze stężenie analitu, jakie można oznaczyć ilościowo, wynosi 5 mg/kg.

W wybranych warunkach dokonano analizy próbek rop naftowych i ich pozostałości, olejów opalowych oraz olejów silnikowych. Wyniki przedstawiono w tablicy 3.

W produktach naftowych pierwiastkiem, którego zawartość zaobserwowano powyżej granicy oznaczalności

metody, jest nikiel. W kilku przypadkach obserwowano wyraźne piki odpowiadające niższym niż oszacowane wartościom oznaczalności metody, leżące w obszarze wykrywalności niklu, co zaznaczono, zamieszczając oszacowaną zawartość tego pierwiastka w nawiasie.

Żaden z badanych produktów nie zawierał kadmu, arsenu, ołowiu i rtęci w ilości powyżej 5 mg/kg.

Wyznaczenie powtarzalności opracowanej metody oznaczania zawartości pierwiastków w produktach naftowych

W celu wyznaczenia precyzji wykonywania oznaczeń przeanalizowano roztwory wzorcowe, handlowe produkty naftowe oraz próbki rop, do których dodano oznaczane pierwiastki w znanych ilościach.

Powtarzalność względna wyników, dla wszystkich oznaczanych pierwiastków, przy niskich stężeniach kształtowała się na poziomie 20% (wyjątkiem jest nikiel z r na poziomie 10% przy zawartości 5,5 mg/kg) i malała wraz ze wzrostem ich stężenia.

W tablicy 4 zebrano oszacowane wartości powtarzalności oznaczeń badanych pierwiastków.

Zakres stosowalności metody, oceniony na podstawie liniowego przebiegu krzywej wzorcowej, wynosi:

dla Cd – od 5 do 112 mg/kg,

dla As – od 5 do 100 mg/kg,

dla Pb – od 5 do 100 mg/kg,

dla Hg – od 5 do 85 mg/kg,

dla Ni – od 5 do 90 mg/kg,

przy czym dolną granicę zakresu przyjęto na podstawie oceny wartości szumów pomiarowych obserwowanych przy badaniu próbek niezawierających analizowanych pierwiastków.

Tablica 4. Wartości powtarzalności r wdrażanej metody

Pierwiastek	Powtarzalność r dla zakresu [mg/kg]	
	$5 > X^* > 10$	$10 \leq X^* < 100$
As	0,2 X	0,1 X
Cd	0,2 X	0,1 X
Hg	0,2 X	0,07 X
Pb	0,2 X	0,07 X
Ni	0,1 X	0,05 X

*X – wartość średnia dwóch oznaczeń

Potwierdzenie biegłości laboratorium w zakresie wdrażanej metody

W trakcie realizacji prac nad opracowaniem i walidacją metody oznaczania zawartości pierwiastków As, Cd, Hg, Pb oraz Ni laboratorium INiG nie wzięło udziału w organizowanych przez Institute for Interlaboratory Studies (IIS) badaniach międzylaboratoryjnych kompetencji laboratoriów w zakresie badania zawartości określonych pierwiastków w przepracowanych olejach silnikowych. Przebadano natomiast próbkę z takich badań z roku 2009. Próbki biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, w szczególności organizowanych przez IIS, w INiG są przechowywane w szczelnie zamkniętych pojemnikach z ciemnego szkła, w chłodnym miejscu. Takie przechowywanie powoduje, że próbka przez okres kilkunastu miesięcy może stanowić materiał do badań porównawczych. Otrzymane wyniki oznaczeń porównano z wynikami zawartymi w raporcie z badań międzylaboratoryjnych – tablica 5.

Otrzymane na podstawie opracowanej metody wyniki wykazują dobrą zgodność i mieszczą się w odtwarzalności oszacowanej przez IIS.

Ponieważ powyższe porównanie dotyczyło tylko zawartości ołowiu i niklu, dodatkowo przeanalizowano próbkę ropy, a następnie wprowadzono do niej w sposób wagowy roztwory wzorcowe kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci i niklu. Wyniki przedstawiono w tablicach 6 i 7.

Wszystkie otrzymane wyniki mieszczą się w powtarzalności opracowanej metody.

Tablica 5. Wyniki badań próbki dostarczonej w ramach międzynarodowych badań międzylaboratoryjnych organizowanych przez IIS w Holandii (sample #0938)

Pierwiastek	Pb [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Wynik otrzymany metodą opracowaną w INiG	13,50	9,20
Wartość średnia z badań IIS	14,70	11,82
Odtwarzalność wyznaczona przez IIS	5,86	2,81

Tablica 6. Wyniki badań próbki ropy po wprowadzeniu kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci oraz niklu w ilości około 20 mg/kg

Pierwiastek	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Ropa Rebco	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	9,6
Zawartość pierwiastków wprowadzonych do próbki, określona wagowo	18,89	19,39	19,69	19,05	23,52
Zawartość pierwiastków oznaczona według wprowadzanej metody	18,6	19,0	18,3	19,7	22,9
Rozstęp wyników	-0,29	-0,39	-1,39	0,65	-0,62
Powtarzalność r [mg/kg]	3,7	3,8	3,7	3,9	2,1

Tablica 7. Wyniki badań próbki ropy po wprowadzeniu kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci oraz niklu w ilości około 8 mg/kg

Pierwiastek	As [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Hg [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Ni [mg/kg]
Ropa Rebco	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	9,6
Zawartość pierwiastków wprowadzonych do próbki, określona wagowo	6,75	7,98	7,69	7,12	12,90
Zawartość pierwiastków oznaczona według wprowadzanej metody	6,0	7,0	7,3	7,8	13,8
Rozstęp wyników	-0,75	-0,98	-0,39	0,68	0,9
Powtarzalność r [mg/kg]	1,4	1,7	1,7	1,9	1,2

Powyższe fakty potwierdzają biegłość Laboratorium Analiz Instrumentalnych w zakresie oznaczania zawartości kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci oraz niklu w produktach

naftowych, zawierających badane pierwiastki w stężeniach powyżej 5 mg/kg, metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali.

Podsumowanie i wnioski

Opracowana, wdrożona i zwalidowana metoda oznaczania zawartości kadmu, arsenu, ołowiu, rtęci oraz niklu w produktach naftowych metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali umożliwia określenie zawartości wymienionych pierwiastków w ilościach większych niż 5 mg/kg.

Technika spektrometrii rentgenowskiej, stosowana w analizie produktów naftowych zawierających pierwiastki mutagenne i potencjalnie kancerogenne, jest szybką i bezpieczną techniką analizy, ograniczającą kontakt z szkodliwymi substancjami do niezbędnego minimum, lecz jej podstawowym mankamentem jest granica wykrywalności i oznaczalności. Zastosowanie tej techniki pozwala na wykrycie przypadkowego skażenia produktu wyższymi zawartościami substancji niebezpiecznych.

W przeanalizowanych produktach naftowych pierwiastkiem, który występuje powyżej granicy oznaczalności metody jest nikiel. Żaden z badanych produktów nie zawierał kadmu, arsenu, ołowiu i rtęci w ilości powyżej 5 mg/kg.

Celowe wydaje się połączenie klasycznych metod analizy śladów substancji niebezpiecznych i wykorzystanie opracowanych technik koncentracji analitu do obniżenia granicznej oznaczalności przy stosowaniu metod analizy instrumentalnej. Alternatywą może być jedynie powrót do klasycznych metod analizy śladów z wykorzystaniem skomplikowanych sposobów mineralizacji i ekstrakcji lub rozeznanie możliwości innych technik instrumentalnych, co jednak może wiązać się z koniecznością zakupu specjalistycznej aparatury badawczej.

Literatura

- [1] Becker E., Rampazzo R., Dessuy M., Goreti M., da Silva Márcia M., Welz B., Dmitri A. Katskov: *Direct determination of arsenic in petroleum derivatives by graphite furnace atomic absorption spectrometry: A comparison between filter and platform atomizers*. „Spectrochimica Acta” 2011, Part B 66, s. 345–351.
- [2] Dyrektywa 98/70/WE Parlamentu europejskiego i Rady z dnia 13.10.1998 r. odnosząca się do jakości benzyny

- i olejów napędowych oraz zmieniająca dyrektywę Rady 93/12/EWG (Dz.U. L 350 z 28.12.1998, s. 58).*
- [3] Goreti R. M. Valea, Damina I. C. F., Klassena A., Silvaa M. M., Welzb B., Silvab A. F., Leprib F. G., Borgesb D. L. G., Heitmann U.: *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. „Microchemical Journal” 2004, vol. 77, s. 131–140.
- [4] Jeleń T., Krasodomski M.: *Opracowanie metod oznaczania śladowych zawartości metali w ropach, półproduktach i produktach naftowych. Etap I – Opracowanie metod oznaczania śladowych zawartości kadmu, miedzi, ołowiu w parafinach stosowanych w środkach spożywczych*. Dokumentacja ITN 2444/92.
- [5] Jeleń T., Krasodomski M.: *Opracowanie metod oznaczania śladowych zawartości metali w ropach, półproduktach i produktach naftowych. Etap II – Opracowanie metod oznaczania śladowych zawartości arsenu, rtęci i cynku w parafinach stosowanych w środkach spożywczych*. Dokumentacja ITN 2493/92.
- [6] Kowalewska Z., Bulska E., Hulanicki A.: *Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of lead in fractions from distillation of crude oil by electrothermal atomic absorption analysis*. „Spectrochimica Acta” 1999, Part B 54, s. 835–843.
- [7] Reboucas M., Ferreira S., de Barros Neto B.: *Behaviour of chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum products*. „Talanta” 2005, vol. 67, s. 195–204.
- [8] Specyfikacja dla paliw lotniczych.
- [9] Stigter J. B., de Haan H. P. M., Guicherit R., Dekkers C. P. A., Daane M. L.: *Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes*. „Environmental Pollution March” 2000, vol. 107, s. 451–464.
- [10] Torres D., Dittert I. M., Höhn H., Frescura V. L. A., Curtius A. J.: *Determination of mercury in gasoline diluted in ethanol by GF AAS after cold vapor generation, pre-concentration in gold column and trapping on graphite tube*. „Microchemical Journal” 2010, vol. 96, s. 32–36.
- [11] Wilhelm S. M., Bloom N.: *Mercury in Petroleum*. „Fuel Processing Technology” 2000, vol. 63, s. 1–27.
- [12] Wolicka D., Suszek A.: *Bioremediacja terenów skażonych monopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi*. „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” 2008, tom 24, zeszyt 2/3.
- [13] *Wprowadzenie do metody XRF: fluorescencyjna spektrometria rentgenowska*, <http://metalogies.com.pl/komponent/kontent/article/97>
- [14] www.profesor.pl



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