

Xymena Mazur-Badura
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Oznaczanie manganu w benzynie bezołowiowej techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS)

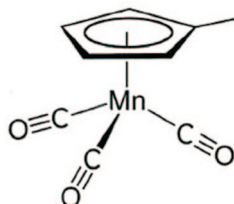
W artykule przedstawiono wyniki walidacji metody oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej według normy PN-EN 16135 techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). Zakres analityczny metody obejmował stężenia manganu w formie trikarbonylku (metylocyklopentadienyl)manganowego (MMT) od 2 mg/l do 8 mg/l. Walidacja z zastosowaniem certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) objęła: określenie czynników wpływających na niepewność metody i oszacowanie niepewności metody, ocenę poprawności metody i odzysku, sprawdzenie osiągniętej precyzji (powtarzalności i odtwarzalności), udział w badaniach międzylaboratoryjnych. Zwaliadowana metoda oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej według PN-EN 16135 została zakredytowana.

Determination of manganese content in unleaded petrol – using the flame atomic absorption spectrometry method (FAAS)

This paper presents validation results of manganese content determined in unleaded petrol in accordance with the PN-EN 16135 test method, based on flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The analytical method range covered concentration of manganese content, in the form of tricarbonyl(methylcyclopentadienyl) manganese (MMT), from 2 mg/ml to 8 mg/ml. Validation with the use of certified reference materials (CRM) consisted of: the identification of factors affecting the uncertainty of the method as well as estimating the factors affecting uncertainty of the method recovery and accuracy assessment, precision (repeatability and reproducibility) checking, participation in round robin tests. The validated method for the determination of manganese content in unleaded petrol in accordance with the PN-EN 16135 test method has been accredited.

Wstęp

Trikarbonylek (metylocyklopentadienyl)manganowy (MMT) to organiczny, kompleksowy związek manganu, w którym atom manganu jest związany z trzema grupami karbonylowymi i metylocyklopentadienem o budowie semi-sandwiczowej (rysunek 1). Jest to substancja ciekła w temperaturze powyżej 2°C, o barwie od żółtej do pomarańczowej, o słabym, przyjemnym zapachu, mało reaktywna. MMT jest nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny w węglowodorach i wielu innych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak: alkohole, etery, aceton,



Rys. 1. Wzór strukturalny MMT [1]

glikol etylenowy, a także w benzynie, oleju napędowym i olejach smarowych [1].

Wpływ manganu na zdrowie człowieka i środowisko jest przebadany dość dokładnie, natomiast toksykologiczne właściwości MMT nie są tak dokładnie opisane. Przeprowadzono wiele badań zmierzających do oceny wpływu MMT na środowisko i zdrowie człowieka. Według rezultatów większości z nich MMT nie wykazuje możliwego do zidentyfikowania ryzyka dla zdrowia. Według danych NIOSH [13] niebezpieczne dla życia i zdrowia (IDLH – *Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations*) stężenie MMT w powietrzu (w przeliczeniu na mangan) wynosi 500 mg Mn/m³. Brak jednak danych dotyczących wpływu MMT na organizmy wodne.

MMT jest stosowany w składzie benzyny bezołowiowej jako dodatek podwyższający odporność benzyny silnikowej na spalanie detonacyjne (podwyższający liczbę oktanową). MMT jako dodatek przeciwstukowy do benzyny silnikowej pod nazwą AK-33X, w miejsce tetraetylu ołowiu (TEL), zaproponowali w 1958 roku Brown i Lovell, z Ethyl Corporation Ltd. Mechanizm działania MMT jako dodatku przeciwstukowego jest analogiczny do mechanizmu obserwowanego przy zastosowaniu innych lotnych antydetonatorów zawierających w cząsteczce związku atomy metali takich jak: Pb, Fe lub metaloid – krzem [11].

Krytyczne stanowisko w odniesieniu do celowości stosowania MMT w składzie benzyny silnikowej zostało zaprezentowane w Światowej Karcie Paliw (WWFC) [17]. Dla żadnej kategorii benzyny silnikowej nie przewiduje ona możliwości stosowania MMT jako dodatku podwyższającego liczbę oktanową, natomiast dopuszcza stosowanie dodatków metalicznych – w tym związków manganu – jako dodatków antyrecesyjnych do benzyny bezołowiowej kategorii I, jednak tylko w przypadku pojazdów bez katalizatorów spalin.

Przy stosowaniu MMT sygnalizowane jest nieco mniejsze zużycie paliwa przy jednoczesnym zwiększeniu emisji niespalonych węglowodorów (HC), tlenku węgla (CO) oraz tlenków azotu (NO_x). Za pomocą zdjęć pochodzących z eksploatacji silników na benzynie zawierającej MMT w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie i Republice Południowej Afryki udokumentowano tworzenie się osadów koloru kasztanowego zawierających związki manganu (tlenki manganu). Osady te odkładają się na wewnętrznych powierzchniach silnika, świecach zapłonowych i czujnikach tlenu. Według WWFC [17] osady z MMT gromadzą się także na katalizatorze. Przy dużej ilości odłożonych osadów na stronie czołowej katalizatora zaobserwowano zmniejszenie mocy silnika, zwiększenie zużycia paliwa, a także pogorszenie działania układu kontroli emisji spalin. Ryzyko zatykania katalizatora wydaje się niewielkie, ale problemem mogą być osady odkładające się na świecach zapłonowych i w komorze spalania. Odkładanie się osadów na świecach zapłonowych powoduje przerwy zapłonu mieszanki benzynowo-powietrznej, co przyczynia się do zwiększenia emisji niespalonych węglowodorów, zmniejszenia mocy silnika i zwiększenia zużycia paliwa. Najważniejsi producenci samochodów nie zalecają stosowania MMT w składzie benzyny oraz informują, że jakakolwiek szkoda spowodowana przez MMT nie może być pokryta w ramach gwarancji [9].

W latach 1977–1998 w Stanach Zjednoczonych stosowanie MMT w składzie benzyny bezołowiowej było zakazane na podstawie Clean Air Act – do momentu, aż Ethyl Corporation nie udowodni, że dodatek ten nie prowadzi do nieprawidłowości działania systemów sterowania układów

zasilania silników nowoczesnych pojazdów. Na podstawie uzyskanych pozytywnych wyników badań własnych Ethyl Corporation rozpoczęła prawną bitwę z EPA (Environmental Protection Agency), której jednym z rezultatów jest dopuszczenie (z zastrzeżeniami) MMT do stosowania w USA, Kanadzie, Australii, a ostatnio także w Unii Europejskiej [12]. Badania przeprowadzone przez producenta MMT wykazały małą szkodliwość stosowania tego dodatku na zdrowie człowieka i środowisko, a także jego niewielki negatywny wpływ na pracę istotnych elementów silnika i układu wydechowego. Ze względu na możliwość subiektywnej oceny wyników badań prowadzonych przez producenta MMT dyrektywa [3] nakazała przeprowadzenie wszechstronnych badań weryfikujących. Aktualnie MMT stosowany jest w niektórych krajach Europy (Rumunia i Grecja), Afryki, Azji (Indie, Chiny), Ameryki Południowej i Północnej, w tym również w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Australii i Nowej Zelandii – krajach znanych z surowego prawa ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego. W ostatnich latach przemysł naftowy Indii wycofał się ze stosowania MMT do czasu uzyskania jednoznacznego stanowiska co do jego wpływu na pracę i trwałość silnika oraz oddziaływania na środowisko naturalne. W Polsce dotychczas związek ten nie był stosowany, ale nie jest wykluczone, że na stacjach paliw lub w zbiornikach pojazdów samochodowych w przyszłości pojawią się importowane benzyny silnikowe zawierające MMT. Używanie tego dodatku w składzie benzyny bezołowiowej pozwala bowiem na stosowanie korzystniejszego ekonomicznie składu komponentów węglowodorowych w procesie komponowania benzyny w rafineriach. Nie jest więc wykluczone, że niektórzy polscy producenci paliw zaczną również rozważać możliwość produkcji benzyny zawierającej MMT [9].

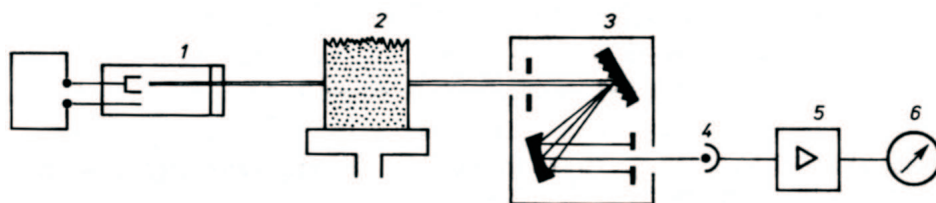
Dyrektywa europejska [3] przewiduje możliwość stosowania trikarbonylku (metylocyklopentadienylo)manganowego (MMT) jako dodatku przeciwstukowego do benzyny silnikowej. Dyrektywa ogranicza zawartość MMT w paliwie od 1 stycznia 2011 roku do 6 mg manganu na litr. Od 1 stycznia 2014 roku ograniczenie to będzie wynosiło 2 mg na litr. Jednocześnie dyrektywa przestrzega, że stosowanie dodatku „mogłoby zwiększyć ryzyko negatywnych konsekwencji dla zdrowia człowieka oraz spowodować uszkodzenia silników pojazdów i urządzeń kontroli emisji spalin”. Akt stwierdza również, że „niektórzy producenci samochodów przestrzegają przed stosowaniem paliwa zawierającego dodatki metaliczne, ponieważ może to spowodować utratę ważności gwarancji na pojazd”. W przypadku gdy benzyna bezołowiowa zawiera MMT, wymaga się [2, 3], aby na urządzeniach dystrybucyjnych umieszczony był napis informujący w języku narodowym: „Contains metallic additives” – „Zawiera do-

datki metaliczne”. Ma to przestrzec użytkowników przed niezamierzonym stosowaniem takiej benzyny. Zezwolenia na stosowanie związków manganu w składzie bezołowiowej benzyny silnikowej są obojętne pewnymi ograniczeniami: koniecznością przeprowadzenia odpowiednich badań potwierdzających brak szkodliwości stosowania MMT dla człowieka i środowiska, a także na parametry procesu spalania w silniku. Licznych wątpliwości nie wyeliminują jednak nawet pozytywne rezultaty takich badań – ze względu na krótki okres ich prowadzenia. Przeprowadzenie badań rozstrzygających wątpliwości co do wpływu manganu i MMT na człowieka i inne organizmy żywe w długim przedziale czasowym praktycznie nie jest możliwe.

W związku z tym, że dyrektywa [3] pozwala na stosowanie MMT w składzie benzyny bezołowiowej, w trakcie nowelizacji jest norma europejska (EN 228) i w końcowym projekcie (*Final Draft*) [8] uwzględnia zawartość MMT (manganu) w składzie benzyny bezołowiowej. Stosownie do postanowień dyrektywy [3] norma EN 228 będzie zawierała następujące wymagania dotyczące zawartości manganu: od 1 stycznia 2011 roku do 31 grudnia 2013 roku: nie więcej niż 6 mg/l, a od 1 stycznia 2014 roku: nie więcej niż 2 mg/l. W projekcie normy [8] powołano się na oznaczanie manganu w benzynie bezołowiowej techniką płomieniowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej według EN 16135 [4] i techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie według EN 16136 [5].

Z wymaganiami zapisanymi w dyrektywie [3] i normie EN 228 jest związana potrzeba dysponowania metodą oznaczania zawartości MMT w benzynie bezołowiowej. Oznaczanie zawartości MMT według EN 16136 [5] techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie może być kosztowne. Z tego względu zawartość MMT w benzynach będzie oznaczana tańszą techniką płomieniowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej (FAAS) według EN 16135 [4]. W technice FAAS wykorzystuje się zjawisko absorpcji przez metale przeprowadzone w stan gazu atomowego charakterystycznych dla nich linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania. Schemat spektrometru FAAS przedstawiono na rysunku 2. Podstawą obliczeń ilościowych

metodą FAAS jest fakt, iż absorbancja zależy od liczby wolnych atomów w środowisku absorpcyjnym, a liczba ta zależy od całkowitego stężenia analizowanego pierwiastka w próbce. W praktyce najczęściej wykorzystuje się metodę krzywej kalibracyjnej, w układzie absorbancja – stężenie ($A = f(c)$), lub rzadziej metodę dodatku wzorca. FAAS jest metodą charakteryzującą się dużą czułością, selektywnością i prostotą wykonania analizy. W obecnym stadium rozwoju umożliwia ona ilościowe oznaczenie nawet nanogramowych ilości większości pierwiastków metalicznych w 1 ml roztworu [16].



Rys. 2. Schemat spektrometru płomieniowej atomowej spektroskopii absorpcyjnej [16]

1 – źródło promieniowania liniowego (lampa z katodą wgnętowną), 2 – atomizer płomieniowy, 3 – monochromator, 4 – detektor, 5 – wzmacniacz, 6 – rejestrator (komputer)

Metoda przedstawiona w normie EN 16135 polega na oznaczeniu zawartości manganu obecnego w postaci MMT w benzynie bezołowiowej z zastosowaniem kalibracji z użyciem materiałów wzorcowych zawierających mangan. Pobraną próbkę benzyny silnikowej rozcieńcza się rozpuszczalnikiem węglowodorowym. Następnie roztwór zasysa się do płomienia powietrze-acetylen spektrometru absorpcji atomowej. Absorbancję mierzy się przy długości fali 279,5 nm. Stężenie manganu jest obliczane ze wzoru łączącego zależność absorbancji od stężenia Mn. Niezbędna do obliczeń jest wartość gęstości badanej benzyny, oznaczona według EN ISO 3675 [7] lub EN ISO 12185 [6]. Zakres analityczny metody obejmuje stężenia manganu od 2 mg/l do 8 mg/l, zawartości manganu wyższe od 8 mg/l mogą być oznaczane po uprzednim rozcieńczeniu próbki benzyny bezołowiowej odpowiednim rozpuszczalnikiem. Należy zwrócić uwagę, że roztwory MMT w benzynie silnikowej są nietrwałe w kontakcie ze światłem. Norma podaje granicę powtarzalności i odtwarzalności. Metodę stosuje się do bezołowiowej benzyny silnikowej zawierającej do 3,7% (*m/m*) tlenu, włączając benzynę zawierającą etanol w ilości do 10% (*V/V*).

Część eksperymentalna

Wzorcowanie

Zakres badań obejmował wdrożenie, walidację i akredytację metody oznaczania zawartości manganu obecnego

w bezołowiowej benzynie silnikowej w formie trikarbonylku (metylocyklopentadienylo)manganowego (MMT) według normy PN-EN 16135 [4] techniką płomieniowej atomo-

wej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). Walidację metody przeprowadzono z użyciem certyfikowanych materiałów wzorcowych (CRM) w zakresie stężeń manganu w benzynie od 2 mg/l do 8 mg/l. Walidacja metody objęła: określenie czynników wpływających na niepewność metody i oszacowanie niepewności metody, ocenę poprawności metody i odzysku, sprawdzenie osiąganej precyzji (powtarzalności i odtwarzalności), udział w badaniach międzylaboratoryjnych.

Roztwory wzorcowe do sporządzenia krzywej wzorcowej i roztwory do kontroli jakości (QC) przygotowano tak, jak wskazano w tabelicy 1. Naważkę roztworu pośredniego manganu o stężeniu 50 mg/kg, sporządzonego z certyfikowanego roztworu wzorcowego manganu o stężeniu 1000 mg/kg, zważono w 50-mililitrowej kolbie pomiarowej z dokładnością do 0,1 mg. Do każdego roztworu wzorcowego dodano 12 ml rozpuszczalnika (stanowiącego mieszaninę 1:1 izooktanu i ksylenu) i uzupełniono naftą cz.d.a. (zakres temperatury wrzenia 150÷250°C) do kreski. Roztwory wzorcowe wymieszano przez wytrząsanie.

Tabela 1. Stężenia manganu w roztworach wzorcowych i roztworze do kontroli jakości

Roztwory wzorcowe	Roztwór pośredni manganu [g]	Stężenie manganu [mg/l]
ślepa	0,0000	0,0000
1	0,2260	0,2260
2	0,5070	0,5070
3	1,0340	1,0340
4	1,4800	1,4800
5	1,9630	1,9630
QC	0,9919	0,9919

Krzywą wzorcową dla manganu sporządzono przy zastosowaniu regresji liniowej, przyjmując jako zmienną niezależną (X) wartość stężenia pierwiastka w roztworach wzorcowych, a odpowiadające jej wartości absorbancji manganu jako zmienną zależną (Y), zgodnie z równaniem (1):

$$Y = a \cdot X + b \quad (1)$$

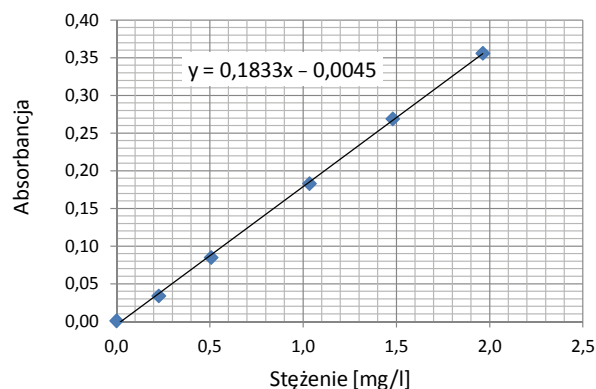
gdzie:

a – jest nachyleniem krzywej regresji liniowej,

b – jest punktem przecięcia krzywej z osią odciętych (Y).

Uzyskaną przy pomocy oprogramowania spektrometru FAAS krzywą wzorcowania przedstawiono na rysunku 3.

Krzywe wzorcowe sprawdzano okresowo w stałych przedziałach czasu. Roztwór do kontroli jakości (QC) sporządzono z certyfikowanego roztworu wzorcowego manganu, w celu weryfikacji czułości i dokładności krzywej



Rys. 3. Krzywa wzorcowania manganu

wzorcowej. Jeśli zawartość manganu w roztworze QC różniła się od wartości odniesienia o więcej niż $R/1,41$ (odtwarzalność podzielona przez $\sqrt{2}$), przygotowano nowy roztwór QC. Jeśli zawartość manganu w nowo sporządzonym roztworze QC nadal różniła się od wartości odniesienia, przeprowadzano ponowne wzorcowanie.

Oznaczanie manganu w benzynach

Próbki benzyn wymieszano przez energiczne wytrząsanie. Przy użyciu pipety pobierano 6,2 ml próbki analitycznej do kolby pomiarowej o pojemności 25 ml. Ważono porcję analityczną próbki, m_s , z dokładnością do 0,1 mg przy użyciu wagi analitycznej i dopełniano kolbę do kreski naftą. Roztwory dokładnie mieszano przez wytrząsanie i analizowano natychmiast po sporządzeniu.

Zawartość manganu w roztworze próbki obliczano na podstawie wartości absorbancji zgodnie z równaniem (1), przy użyciu odpowiednich funkcji oprogramowania spektrometru. Zawartość manganu w próbce benzyny obliczano z równania (2):

$$C_{Mn} = \frac{S_{Mn} \cdot \rho \cdot 25}{m_s} \quad (2)$$

gdzie:

C_{Mn} – jest zawartością manganu w próbce benzyny, wyrażoną w mg/l,

S_{Mn} – jest zawartością manganu w roztworze próbki, wyrażoną w mg/l,

ρ – jest gęstością próbki benzyny (zmierzona w 15°C według EN ISO 12185 [6] lub EN ISO 3675 [7] i skorygowaną do temperatury wykonania oznaczania), wyrażoną w g/ml,

25 – jest objętością roztworu próbki w kolbie, wyrażoną w ml,

m_s – jest masą porcji analitycznej próbki, wyrażoną w g.

W protokole badań zawartość manganu wyrażoną w mg/l podawano z dokładnością do 0,01 mg/l.

Walidacja metody

Walidację metody przeprowadzono w zakresie stężeń manganu w benzynie od około 2 mg/l do około 8 mg/l [10, 14, 15]. Nie posiadano próbek benzyn zawierających MMT, z tego względu z benzyny bazowej o właściwościach zebranych w tabelicy 3 i roztworu wzorcowego manganu sporządzono próbki o stężeniach manganu ok. 2,1 mg/l, 5,1 mg/l i 7,4 mg/l. Do walidacji metody wykorzystywano także certyfikowany materiał wzorcowy (CRM) benzyny o stężeniu manganu 20 mg/kg ±5% firmy AccuStandard.

a) Ocena poprawności metody [10]

Oceniono zgodność pomiędzy wynikiem oznaczania zawartości manganu w próbce 1 benzyny otrzymanej z certyfikowanego materiału odniesienia (AccuStandard IS-23413) o stężeniu manganu 20,00 mg/kg ±5% a wartością nominalną stężenia manganu w otrzymanej próbce benzyny.

Stwierdzenie zgodności pomiędzy wynikiem uzyskanym a wartością odniesienia przeprowadzono na podstawie zależności (3):

$$| C_x - C_{odniesienia} | < 2\sqrt{(u(c_x))^2 + (u(c_{odniesienia}))^2} \quad (3)$$

gdzie:

C_x – jest wyznaczoną zawartością manganu w próbce benzyny, uzyskanej z certyfikowanego wzorca manganu w benzynie, wyrażoną w mg/l,

$C_{odniesienia}$ – jest wartością nominalną stężenia manganu w próbce benzyny, uzyskanej z certyfikowanego wzorca manganu w benzynie, wyrażoną w mg/l,

$u(c_x)$ – jest niepewnością złożoną wyniku oznaczonego stężenia manganu,

$u(c_{odniesienia})$ – jest niepewnością złożoną wartości nominalnej stężenia.

Spełnienie powyższej nierówności ($0,215 < 0,219$) świadczy o zgodności wyniku oznaczenia z wartością odniesienia. Wyniki zebrano w tabelicy 2.

Wnioski:

Wynik oznaczania manganu w próbce benzyny otrzymanej z certyfikowanego materiału odniesienia jest zgodny z war-

tością nominalną stężenia manganu w otrzymanej próbce benzyny wraz z niepewnością.

Ponadto obliczono odzysk dla próbki 2 benzyny, która była sporządzona z wzorcowego roztworu manganu w oleju o $c = 1000$ mg/kg. Stężenie nominalne manganu w tej próbce wynosiło 7,317 mg/l, oznaczono natomiast 7,421 mg/l. Odzysk dla próbki 2 wynosi 101,4%.

b) Sprawdzenie osiągniętej precyzji

b1) Powtarzalność

Powtarzalność obliczono według PN-EN 16135 ze wzoru (4):

$$r_{(norma)} = 0,05 X_{sr} + 0,28 \quad (4)$$

gdzie:

X_{sr} – oznacza średnią z wyników oznaczeń w mg/l.

Wyznaczono także powtarzalność doświadczalnie, obliczając ze wzoru (5):

$$r_{(dośw.)} = \sqrt{2} t_{f,0,05} SD \quad (5)$$

gdzie:

$t_{f,0,05}$ – jest wartością krytyczną rozkładu t -Studenta, która dla pięciu ($n-1$) stopni swobody f i poziomu istotności 0,05 (test dwustronny) wynosi 2,571,

SD – jest średnim odchyleniem standardowym, wyrażonym w mg/l.

Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabelicach 3–5.

Tabela 3. Powtarzalność oznaczania zawartości manganu według PN-EN 16135:2011

Próbka 1	S_{Mn} [mg/l]	ρ [g/cm ³]	V_r [ml]	m_s [g]	C_{Mn} [mg/l]
1	0,6139	0,7564	25	4,8708	2,38
2	0,5561	0,7564	25	4,6245	2,27
3	0,5499	0,7564	25	4,6335	2,24
4	0,5474	0,7564	25	4,6213	2,24
5	0,5531	0,7564	25	4,6302	2,26
6	0,5471	0,7564	25	4,6274	2,24
				X_{sr}	2,27
				SD	0,06
				RSD	2,46
				$r_{(norma)}$	0,39
				$r_{(dośw.)}$	0,20

Tabela 2. Wyniki oznaczeń Mn w certyfikowanym materiale odniesienia

Certyfikowany wzorec manganu w benzynie	$C_{odniesienia}$ [mg/l]	Niepewność rozszerzona $C_{odniesienia}$ U_o [mg/l]	C_x [mg/l]	Niepewność rozszerzona C_x U_x [mg/l]	Zgodność
Próbka 1	2,058	±0,103	2,273	±0,184	tak

Tablica 4. Powtarzalność oznaczania zawartości manganu według PN-EN 16135:2011

Próbka 2	S_{Mn} [mg/l]	ρ [g/cm ³]	V_r [ml]	m_s [g]	C_{Mn} [mg/l]
1	1,7738	0,7523	25	4,5646	7,31
2	1,7754	0,7523	25	4,5032	7,41
3	1,7784	0,7523	25	4,5146	7,41
4	1,7739	0,7523	25	4,5135	7,39
5	1,8041	0,7523	25	4,5174	7,51
6	1,7943	0,7523	25	4,5043	7,49
				X_{sr}	7,42
				SD	0,07
				RSD	0,99
				$r_{(norma)}$	0,65
				$r_{(dośw.)}$	0,27

Tablica 5. Powtarzalność oznaczania zawartości manganu według PN-EN 16135:2011

Próbka 3	S_{Mn} [mg/l]	ρ [g/cm ³]	V_r [ml]	m_s [g]	C_{Mn} [mg/l]
1	1,2277	0,7539	25	4,3011	5,38
2	1,3496	0,7539	25	4,6442	5,48
3	1,2115	0,7539	25	4,2031	5,43
4	1,3693	0,7539	25	4,6654	5,53
5	1,3595	0,7539	25	4,6701	5,49
6	1,2579	0,7539	25	4,4502	5,33
				X_{sr}	5,44
				SD	0,08
				RSD	1,38
				$r_{(norma)}$	0,55
				$r_{(dośw.)}$	0,27

Wnioski:

Uzyskana w INiG powtarzalność $r_{(dośw.)}$ dla wszystkich analizowanych próbek benzyn mieści się w granicach powtarzalności wyznaczonej według normy PN-EN 16135.

b2) Odtwarzalność

Przeprowadzono badania międzylaboratoryjne. Oznaczono zawartość manganu w próbce 3 benzyny w innym laboratorium akredytowanym według PN-EN 16135. Obliczono odtwarzalność, a wyniki zebrano w tablicy 6.

Tablica 6. Wyniki badań międzylaboratoryjnych oznaczania Mn w benzynie według PN-EN 16135

Próbka benzyny	INiG C_{Mn} [mg/l]	ORLEN C_{Mn} [mg/l]	X_{sr}	R_{norma}	$R_{dośw.}$
Próbka 3	5,44	4,77	5,11	1,41	0,67

Odtwarzalność obliczono według PN-EN 16135 ze wzoru (6):

$$R_{norma} = 0,13 X_{sr} + 0,75 \quad (6)$$

gdzie:

X_{sr} – oznacza średnią z wyników oznaczeń w mg/l.

Wnioski:

Uzyskane w obydwu laboratoriach wyniki mieszczą się w granicy odtwarzalności metody.

Dodatkowo wzięto udział w międzynarodowych badaniach biegłości dla benzyn silnikowych, zorganizowanych przez Institute For Interlaboratory Studies w Holandii. Zawartość manganu w próbce nr 12070 oznaczono na poziomie 0,12 mg/l, wyniki zebrano w tablicy 7. Badana próbka benzyny nie zawierała MMT, co potwierdziły wyniki badań innych laboratoriów, oznaczających mangan w benzynach różnymi metodami.

Tablica 7. Wyniki oznaczania Mn w benzynie według PN-EN 16135 w badaniach biegłości

Laboratorium	Metoda oznaczania	Wynik [mg/l]
171	INH-014	0,016
312	D 3831	< 0,25
496	EN 16135	< 2
631	D 3831	< 0,25
862	D 3831	0,1
INiG	EN 16135	< 0,1
1131	D 3831	< 0,25
1203	in house	< 1
1299	D 3831	< 0,5

c) Oszacowanie niepewności metody [15]

Wytypowano następujące czynniki wpływające na niepewność metody:

- niepewność wskazań wagi, wyznaczona na podstawie wzorcowania wagi (według Świadectwa Wzorcowania z dn. 12.11.2010 r. Nr 5215/1340/10 dla wagi XA 220/X, nr fabryczny 255001/2009, niepewność rozszerzona $U_m = 0,2$ mg); w celu odważenia wzorca lub próbki benzyny wykonuje się po dwa pomiary (tara i brutto), następnie stosując prawo propagacji niepewności, oblicza się wartość standardowej niepewności według wzoru:

$$u(m_s) = \sqrt{2 \cdot U_m^2}$$

- niepewność pomiaru objętości $u(V_r)$ dokonywanego przy pomocy kolby pomiarowej ($V = 25$ ml) – składowe niepewności:

- tolerancja związana z kalibracją kolby,
- poprawka temperaturowa objętości spowodowana dopuszczalną zmianą temperatury $\pm 4^{\circ}\text{C}$,
- powtarzalność pomiaru objętości;
- niepewność wyznaczania krzywej kalibracyjnej $u(S_{Mn})$ metodą najmniejszych kwadratów;
- niepewność oznaczenia gęstości benzyny $u(\rho)$;
- niepewność związana z odzyskiem $u(Rec)$.

Niepewność metody oszacowano na podstawie równania (7), wyrażającego niepewność całkowitą, przyjmującego postać:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\left[\frac{u(m_s)}{m_s}\right]^2 + \left[\frac{u(V_r)}{V_r}\right]^2 + \left[\frac{u(S_{Mn})}{S_{Mn}}\right]^2 + \left[\frac{u(\rho)}{\rho}\right]^2 + [u(Rec)]^2} \quad (7)$$

Niepewność całkowita oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej dla $c = 7,42 \text{ mg/l}$:

$$u(c) = 7,42 \sqrt{(0,0000)^2 + (0,0008)^2 + (0,0076)^2 + (0,0000)^2 + (0,0040)^2} = 0,064 \text{ mg/l}$$

Podsumowanie

W związku z rozszerzeniem nowej specyfikacji benzyn EN 228 zaistniała konieczność rozszerzenia warsztatu badawczego Instytutu Nafty i Gazu o metodę oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej. Wdrożono i zwalidowano metodę oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej według normy PN-EN 16135 techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). Walidację przeprowadzono z zastosowaniem certyfikowanych materiałów wzorcowych (CRM) w zakresie obejmującym stężenia manganu w formie trikarbonylnego (metylocyklopentadienylo)manganowego (MMT) od 2 mg/l do 8 mg/l. Podczas walidacji określono czynniki wpływające na niepewność metody i oszacowano tę niepewność, oceniono poprawność metody i odzysk, sprawdzono osiąganą precyzję (powtarzalność i odtwarzalność).

Literatura

[1] Brown J. E., Lovell W. G.: *A New Manganese Antiknock*. Industrial & Engineering Chemistry 1958, vol. 50, no. 10, s. 1547–1550.

[2] CEN/TC19/WD 019342 EN228:2XXX.

[3] *Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC Text with EEA relevance.*

[4] EN 16135:2011 *Automotive fuels – Determination of manganese content in unleaded petrol – Flame atomic absorption spectrometric method (FAAS).*

Niepewność rozszerzona (współczynnik rozszerzenia $k = 2$ dla poziomu ufności 95%):

$$U(c) = u_{(7,42)} \cdot 2 = 0,128 \text{ mg/l}$$

Niepewność według normy według Instrukcji Nr MP-09/PR-44 [14] jest niepewnością rozszerzoną, obliczoną po przyjęciu wartości współczynnika rozszerzenia k równego 2 dla poziomu ufności około 95%.

$$U(c)_{norma} = 2R_{norma}/2,8 = 1,22 \text{ mg/l}$$

Wnioski:

Po uwzględnieniu powyższych czynników można stwierdzić, że zasadniczy wpływ na wynik oznaczenia manganu w benzynie według PN-EN 16135 ma niepewność związana z odzyskiem.

Wzięto także udział w badaniach międzylaboratoryjnych. Stwierdzono, że zasadniczy wpływ na wynik oznaczania manganu w benzynie według PN-EN 16135 ma niepewność związana z odzyskiem. Wynik oznaczania manganu w próbce benzyny otrzymanej z certyfikowanego materiału odniesienia był zgodny z wartością nominalną stężenia manganu w otrzymanej próbce benzyny wraz z niepewnością. Uzyskana w INiG powtarzalność dla wszystkich analizowanych próbek benzyn mieściła się w granicach powtarzalności wyznaczonej według normy PN-EN 16135. Otrzymane wyniki międzylaboratoryjnych oznaczeń manganu mieściły się w granicach odtwarzalności metody. Zwalidowana metoda oznaczania manganu w benzynie bezołowiowej według PN-EN 16135 uzyskała akredytację PCA.

[5] EN 16136:2011 *Automotive fuels – Determination of manganese content in unleaded petrol – Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) method.*

[6] EN ISO 12185:2002 *Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method.*

[7] EN ISO 3675:2004 *Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method.*

[8] Final Draft FprEN 228, May 2012, *Automotive fuels – Unleaded petrol – Requirements and test methods.*

[9] Górski W.: *MMT – dodatek przeciwstukowy do benzyny silnikowej*. „Nafta-Gaz” 2010, nr 3.

[10] *Guidance for Data Quality Assessment. Practical Methods for Data Analysis.* EPA QA/G-9. QA00 UPDATE, July 2000.

- [11] Kaczmarczyk A., Pałuchowska M., Rogowska D., Szklarowski A.: *Określenie efektów mieszania komponentów puli benzyn silnikowych zawierających dodatek MMT (Hitec 3000)*. Dokumentacja ITN Nr 3229/1999.
- [12] Marshall E. L., Owen K.: *Motor Gasoline*. SCI, 1995, s. 99.
- [13] *NIOSH pocket guide to chemical hazards*. No. 2005-149.
- [14] Procedura INiG Nr MP-09/PR-44.
- [15] *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Second Edition, 2000.
- [16] Szczepaniak W.: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*. PWN, 1985, s. 211–217.
- [17] *Worldwide Fuel Charter*. Fourth Edition, September 2006.



Mgr Xymena MAZUR-BADURA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Asystent w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Zajmuje się realizacją prac naukowo-badawczych z zakresu mikroanalizy chemicznej.

ZAKŁAD OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

Zakres działania:

- opracowanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - » olejów podstawowych (bazowych),
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych, silnikowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia oraz transportu ropy naftowej i gazu ziemnego: inhibitorów korozji, inhibitorów parafin, inhibitorów hydratów, inhibitorów hydratów i korozji, deemulgatorów oraz inhibitorów oporów przepływu ropy naftowej,
 - » asfaltów drogowych i przemysłowych,
 - » olejów technologicznych do obróbki metali: emulgujących i nieemulgujących,
 - » niskokrzepnących płynów do chłodziw samochodowych i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych, silnikowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - » asfaltów drogowych przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, roztworów i mas asfaltowych, a także innych specyfików asfaltowych,
 - » kompozytów asfaltowo-polimerowych,
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafineryjnymi;
- sporządzanie ekobilansów procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia (LCA).

Kierownik: mgr inż. Stefan Ptak **Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-74-32

Faks: 12 617-74-30, 12 617-75-22

E-mail: stefan.ptak@inig.pl