

Wykorzystanie spektrometrii ICP-MS do badania biokomponentów paliw do pojazdów samochodowych

Application of ICP-MS spectrometry to study biocomponents of fuels for motor vehicles

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W pracy opisano wykorzystanie techniki ICP-MS do analizy śladowych pierwiastków w biokomponentach paliw do silników samochodowych. Do badań wytypowano dwa rodzaje biokomponentów węglowodorowych do silników o zapłonie samoczynnym, otrzymywanych na drodze hydrokonwersji olejów roślinnych (ang. *hydrotreated vegetable oil*, HVO), oraz do silników o zapłonie iskrowym, otrzymywanych w technologii EtG (ang. *ethanol to gasoline*). W próbkach oznaczano pierwiastki: Na, Al, K, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba i Pb z wykorzystaniem metody wzorca wewnętrznego z zastosowaniem indu. Poprawność oznaczeń sprawdzono, stosując metodę odzysku. Uzyskano wartości odzysku mieszczące się w przedziale od 99,0% do 136,7%. Najlepszy odzysk uzyskano dla sodu (99,0%) i molibdenu (102,4%), a najgorszy dla baru (136,7%). W przypadku 93,8% wyników wartość odzysku nie przekroczyła 120%. W związku z tym, że oznaczenia wykonywano przy niskim poziomie stężeń analitów (5 µg/kg), otrzymane wartości odzysku uznano za zadowalające. W próbce węglowodorów HVO oznaczono cztery pierwiastki: Al, Cu, Zn i Pb, których średnie stężenia i współczynniki zmienności wyniosły odpowiednio: 1,88 µg/kg (50,9%), 0,87 µg/kg (78,0%), 9,38 µg/kg (11,1%) i 0,81 µg/kg (26,5%). Pozostałe 12 pierwiastków znajdowało się w stężeniach poniżej ich granic oznaczalności. W przypadku analizy próbki węglowodorów do silników o zapłonie iskrowym spośród 16 pierwiastków wybranych w ramach analizy próbki oznaczono tylko sód, glin i cynk – odpowiednio w stężeniach 4,07 µg/kg, 2,81 µg/kg i 46,5 µg/kg. Pozostałe pierwiastki znajdowały się w stężeniach poniżej ich granic oznaczalności. Najbardziej precyzyjne wyniki uzyskano dla sodu – współczynnik zmienności 8,0%, natomiast dla cynku i glinu – odpowiednio 11,1% i 34,2%. Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować o możliwości stosowania techniki ICP-MS do analizy tego typu produktów przy zastosowaniu metody wzorca wewnętrznego kompensującego fizyczne efekty interferencyjne.

Słowa kluczowe: spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej, oznaczanie pierwiastków śladowych, biokomponenty paliw do pojazdów samochodowych.

ABSTRACT: The paper describes the use of the ICP MS technique for the analysis of trace elements in biocomponents of fuels for motor vehicles. Two types of hydrocarbon biocomponents for Diesel engines obtained by hydroconversion of vegetable oils (HVO) and for spark-ignition engines obtained using EtG (Ethanol to Gasoline) technology were selected for the research. The following elements were determined in the samples: Na, Al, K, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba and Pb using the internal standard method with the use of indium. The correctness of the determinations was checked using the recovery method. Recovery values ranging from 99.0 to 136.7% were obtained. The best recovery was obtained for sodium (99.0%) and molybdenum (102.4%), and the worst for barium (136.7%). However, for 93.8% of the results, the recovery value did not exceed 120%. As the determinations were performed at a low concentration level of the analytes (5 µg/kg), the obtained recovery values were considered satisfactory. Four elements were determined in the HVO hydrocarbon sample: Al, Cu, Zn and Pb, whose average concentrations and coefficients of variation were 1.88 µg/kg (50.9%), 0.87 µg/kg (78.0%), 9.38 µg/kg (11.1%) and 0.81 µg/kg (26.5%), respectively. Concentration of the remaining 12 elements were below their quantification limits. In the case of the analysis of the hydrocarbon sample for spark-ignition engines, of the 16 elements selected in the sample analysis, only Na, Al and Zn were determined at the concentrations of 4.07, 2.81 and 46.5 µg/kg. Concentrations of the remaining elements were below their limits of quantification. The most precise results were obtained for sodium – the coefficient of variation 8.0%, and for zinc and aluminium – 11.1% and 34.2%, respectively. The obtained results allow to conclude on the possibility of using the ICP MS technique for the analysis of this type of products with the use of the internal standard method that compensates for physical interference effects.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, determination of trace elements, biocomponents of fuels for motor vehicles.

Autor do korespondencji: M. Kozak, e-mail: marek.kozak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 20.01.2022 r. Zatwierdzono do druku: 30.06.2022 r.

Wprowadzenie

Oznaczanie pierwiastków na bardzo niskim poziomie stężeń wymaga doboru właściwego sposobu postępowania, ograniczającego niekorzystne czynniki wpływające na poprawność prowadzonych analiz. W postępowaniu takim coraz większego znaczenia nabiera ostrożność – aby nie doszło do kontaminacji próbki. Tego rodzaju oznaczanie nazywa się zwykle analizą śladową. Trudno ją ściśle zdefiniować ze względu na postęp, jaki obserwuje się w metodach analitycznych umożliwiających oznaczanie coraz mniejszych stężeń analitów. Rozwój metod analitycznych podyktowany jest wymaganiami stawianymi chemii analitycznej przez inne rozwijające się dziedziny nauki i techniki (Hulanicki, 2001).

Najbardziej rozpowszechnionymi w laboratoriach badawczych instrumentami służącymi do śladowej analizy pierwiastkowej są spektrometry atomowe. Do tej grupy urządzeń należą: atomowe spektrometry absorpcyjne z atomizacją w płomieniu FAAS (ang. *flame atomic absorption spectrometry*), atomowe spektrometry absorpcyjne z atomizacją w piecu grafitowym GFAAS (ang. *graphite furnace atomic absorption spectrometry*), optyczne spektrometry emisyjne ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES (ang. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) oraz spektrometry mas plazmy indukcyjnie sprzężonej ICP-MS (ang. *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Szczególnie znaczenie w analizie śladowej mają dwie techniki analityczne bazujące na wykorzystaniu plazmy indukcyjnie sprzężonej. Zastosowanie plazmy indukcyjnie sprzężonej pozwala uzyskać temperaturę do około 10 000 K. Bardzo duże znaczenie ma również fakt, że próbka w postaci aerozolu przebywa w obszarze o wysokiej temperaturze (10 000–6000 K) przez stosunkowo długi czas, tj. około 2 ms (Kozak, 2010). W tych warunkach procesy zachodzące w plazmie ICP, jakim podlega próbka – odparowanie rozpuszczalnika, topnienie, parowanie, dysocjacja termiczna, atomizacja, jonizacja i wzbudzenie – cechuje bardzo dobra wydajność. W konsekwencji uzyskuje się warunki ograniczające występowanie interferencji chemicznych – charakterystycznych dla atomizacji w płomieniu czy w piecu grafitowym (FAAS i GFAAS). W przypadku techniki z optyczną detekcją promieniowania (ICP-OES) wykorzystuje się zjawisko wzbudzenia atomów i jonów, przy czym dla wielu pierwiastków najbardziej intensywne są linie jonowe. W technice z detekcją mas (ICP-MS) plazma indukcyjnie sprzężona jest źródłem jonów, które rozdzielane są ze względu na stosunek masy jonu do jego ładunku.

Na tle pozostałych z wymienionych technik spektrometrii atomowej metody wykorzystujące plazmę indukcyjnie sprzężoną charakteryzują się bardzo dobrą wykrywalnością, wynikającą z wysokiej efektywności procesów wzbudzenia i jonizacji oraz

selektywności – niewiele spośród substancji towarzyszących analitowi w próbce jest w stanie zakłócić oznaczenie.

Kluczowym zagadnieniem w planowaniu analizy pierwiastkowej jest dobór odpowiedniej metody analitycznej, podyktowany najczęściej, w technikach spektrometrii atomowej, spodziewanym poziomem stężeń oznaczanych pierwiastków oraz rodzajem matrycy próbki. Analiza pierwiastkowa metodami spektrometrii atomowej: FAAS, GFAAS, ICP-OES i ICP-MS wymaga, aby próbka była w formie ciekłej. Mogą to być jednorodne roztwory: wodne, wodne zakwaszone lub roztwory organiczne. Próbki ciał stałych można analizować tymi technikami po uprzednim rozpuszczeniu, roztworzeniu lub mineralizacji (Wang et al., 2004; Kozak, 2012). Istnieją również możliwości analizowania próbek stałych poprzez wytworzenie zawiesin (ang. *slurry sampling*) (Ferreira et al. 2010; Souza et al., 2019) czy wykorzystanie ablacji laserowej (Russo et al., 2002). Ablacja laserowa w połączeniu ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-MS) umożliwia określenie składu jakościowego próbek prawie wszystkich materiałów w fazie stałej, zazwyczaj bez specjalnego przygotowania próbki oraz składu ilościowego. Technika LA-ICP-MS charakteryzuje się dużą czułością i gwarantuje uzyskanie bardzo niskich poziomów wykrywalności pierwiastków (Kozak, 2014).

Spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej

Pierwszy komercyjnie dostępny spektrometr ICP-MS wprowadziła na rynek w 1983 r. firma PerkinElmer SCIEX i był to model ELAN[®] 250 (Sader i Ryan, 2020). Od tego czasu spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej stała się najbardziej rozwijającą się gałęzią przemysłu urządzeń analitycznych. Instrumenty wyposażone w kwadrupolowy analizator mas stanowią 95% wszystkich sprzedanych spektrometrów ICP-MS. Pozostałe spektrometry są w większości urządzeniami z sektorowymi analizatorami mas. Natomiast znikomą część spektrometrów ICP-MS stanowią urządzenia z analizatorem czasu przelotu (Potter, 2008).

Źródłem jonów w technice ICP-MS jest plazma argonowa. W spektrometrach ICP-OES stosuje się generatory prądu o częstotliwości 40,68 MHz lub 27,12 MHz, natomiast w spektrometrach ICP-MS w większości obecnie produkowanych urządzeń wykorzystuje się generator 27,12 MHz. Wyjątkiem jest firma PerkinElmer, która w swoich spektrometrach ICP-MS, w modelach z serii NexION[®] 1000, 2000 i 5000, zainstalowała generatory prądu o częstotliwości około 34 MHz. W technice ICP-MS zastosowanie generatora 40,68 MHz prowadzi, w stosunku do generatora 27,12 MHz, do pogorszenia granic wykrywalności i precyzji, zwiększenia liczby jonów dwudodatnich oraz jonów

tlenkowych (Montaser, 1998). Według firmy PerkinElmer generator prądu o częstotliwości pośredniej, tj. 34 MHz, poprawia odporność i stabilność plazmy, a także polepsza tolerancję na złożone matryce, rozpuszczalniki organiczne oraz inne gazy wprowadzane do plazmy (Cheung et al., 2017).

W celu wyodrębnienia oznaczanych jonów w spektrometrii ICP-MS obszar plazmy argonowej łączy się z obszarem, w którym panuje wysoka próżnia (około 10–4 Pa). Funkcję łącznika pełnią dwa metalowe stożki z małymi otworami (o średnicy około 1 mm) ustawionymi współosiowo jeden za drugim – próbnik (ang. *sampler*), najbliższej palnika plazmowego, i dalej – zgarniacz (ang. *skimmer*). Stożki produkowane są z metalu dobrze przewodzącego ciepło i w zależności od rodzaju próbek, do których analizy są wykorzystywane, mogą być zrobione z niklu, glinu lub częściowo z platyny. Wykonanie części stożków, najbardziej narażonych na działanie niekorzystnych czynników, z metalu szlachetnego zapobiega korozji spowodowanej obecnością w próbce substancji charakteryzujących się dużą reaktywnością oraz wprowadzaniem tlenu do plazmy. Domieszka tlenu w gazie plazmowym jest wykorzystywana do tego, aby zaszło całkowite spalanie węgla powstającego z rozkładu substancji organicznej – co występuje w przypadku analizy próbek o matrycy organicznej. Brak tlenu w gazie plazmowym powoduje odkładanie się węgla na próbniku i uniemożliwia prowadzenie analiz.

Podstawową częścią spektrometru, mającą decydujące znaczenie dla jego parametrów, jest analizator mas, w którym następuje rozdzielenie jonów w zależności od stosunku masy do ładunku oraz wyznaczenie wartości tych mas. Najpowszechniej stosowany jest analizator kwadrupolowy (ang. *quadrupole*, Q), zbudowany z czterech hiperbolicznych lub walcowych elektrod rozmieszczonych na planie kwadratu (Ruszczyńska et al., 2010). Innym rodzajem są sektorowe analizatory mas (ang. *sector field*, SF), składające się z dwóch sektorów: magnetycznego i elektrostatycznego, ułożonych względem siebie w dowolnej konfiguracji, tworzących układ o podwójnym ogniskowaniu (ang. *double focusing*, DF). Spektrometry DF ICP MS charakteryzują się bardzo dobrą rozdzielczością R i mogą pracować z rozdzielczością 10 000. Jest ona znacznie większa od rozdzielczości spektrometrów ICP-MS z analizatorem kwadrupolowym, wynoszącej maksymalnie 400. Jednakże pomiary wykonywane przy dużej rozdzielczości wpływają na względne obniżenie czułości.

Rozdzielanie mas poruszających się jonów może odbywać się również z wykorzystaniem analizatorów czasu przelotu (ang. *time of flight*, TOF). Podstawą pomiaru w tego rodzaju analizatorach jest czas, po jakim jony docierają do detektora po ich przyspieszeniu w polu elektrycznym do jednakowej energii. Lekkie jony docierają do detektora wcześniej aniżeli jony cięższe. Czas przelotu jonów t [ms] na odcinku L [cm]

i napięciu przyspieszającym V [V] opisany jest równaniem (1):

$$t = L \sqrt{\left(\frac{m}{z}\right) \left(\frac{1}{2V}\right)} \quad (1)$$

Kalibracja analizatora mas odbywa się z wykorzystaniem dwóch jonów o znanych masach, z tego względu znajomość wartości L i V nie jest konieczna (O'Connor i Evans, 2007).

Obecnie spektrometry ICP-TOF-MS produkowane są przez dwie firmy. Nu Instruments Ltd (Wielka Brytania) oferuje spektrometr Vitesse, a firma GBC Scientific Equipment (Australia) – spektrometry OptiMass 9500 oraz OptiMass 9600.

Podstawowym ograniczeniem stosowania spektrometrów mas jest występowanie interferencji spektralnych spowodowanych przez jony (izobaryczne, podwójnie naładowane i wieloatomowe) o takim samym lub bardzo zbliżonym stosunku masy do ładunku m/z co jony oznaczanego pierwiastka. Sygnał pochodzący od jonów interferujących zmienia sygnał analitu przy takich samych wartościach m/z lub bardzo zbliżonych, dla których rozdzielczość spektrometru jest niewystarczająca, aby rozróżnić sygnały pochodzące od analitu i jonów interferujących. Głównym sposobem eliminacji jonów interferujących w spektrometrach o małej rozdzielczości jest stosowanie komór kolizyjnych i reakcyjnych.

Do detekcji sygnału analitycznego najczęściej wykorzystuje się powielacze elektronowe. Detektory tego typu na ogół stosuje się w wersji z szeregiem dynod (zwykle z 15–18 dynod) o przyłożonych wzrastających dodatnich potencjałach oraz kolektora – jeden jon docierający do detektora powoduje końcowo emisję 107–108 elektronów wtórnych, które wywołują impuls elektryczny o napięciu 50–100 mV trwający 10 ns.

Innym rodzajem detektora jest puszką (klatka) Faradaya, która zbudowana jest z metalowej cylindrycznej komory połączonej ze wzmacniaczem i miernikiem. Wpadający do komory jon ulega rozładowaniu, w wyniku czego powstaje prąd, który jest wzmacniany i mierzony. Puszki Faradaya charakteryzują się stosunkowo słabą czułością ze względu na brak efektu powielania sygnału. W detektorach tego rodzaju wytwarzany sygnał nie zależy od energii docierających jonów ani od ich masy (Wieser i Schwieters, 2005). Z tego względu detektory te wykorzystuje się do precyzyjnych pomiarów stosunków izotopowych.

Ropa naftowa i biomasa – surowce wyjściowe do produkcji paliw

Do końca dwudziestego wieku podstawowym surowcem wyjściowym do produkcji paliw ciekłych była ropa naftowa. Może ona zawierać składniki, które mogą mieć niekorzystny wpływ na procesy technologiczne, np. nawet pierwiastki

występujące w stężeniach śladowych. Do składników tych zaliczamy metale zawarte w ropie naftowej w największym stężeniu, tj. wanad i nikiel, oraz pierwiastki obecne w stężeniach bardzo małych, poniżej 1 mg/kg, do których zaliczamy m.in. arsen i rtęć. Wanad, nikiel i arsen należą do pierwiastków dezaktywujących katalizatory stosowane w przemyśle rafineryjnym. Ponadto związki wanadu mają działanie korozyjne (Tagoe i Ramharry, 1993). W procesie hydrokrakingu prowadzonym z udziałem wodoru z wysokowrzących frakcji z destylacji ropy naftowej otrzymuje się frakcje lżejsze, o mniejszych masach cząsteczkowych składników. We wsadzie do instalacji hydrokrakingu przyjmuje się dopuszczalną sumaryczną zawartość wanadu i niklu, która nie powinna przekroczyć wartości 1 mg/kg. W przypadku reformingu katalitycznego benzyny ustalono dopuszczalne stężenia, które nie powinny przekroczyć 5 µg/kg arsenu i 20 µg/kg miedzi i ołowiu. Rtęć występująca w ropie naftowej w stężeniu do 70 µg/kg tworzy amalgamaty z elementami wykonanymi z glinu wchodzącymi w skład instalacji, zwiększając ich kruchość (Tagoe i Ramharry, 1993).

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie paliwami pochodzącymi ze źródeł bioodnawialnych. Na taki stan rzeczy wpłynęło kilka czynników – wydaje się, że decydującymi są uwarunkowania ekonomiczno-gospodarcze (wzrost cen ropy naftowej i gazu ziemnego), polityczne, mające na celu ograniczenie zależności produkcji paliw od jednego rodzaju surowców, oraz ekologiczne, bazujące na odpowiednim wykorzystaniu biomasy.

Obecnie do badań analitycznych na zawartość wybranych pierwiastków kierowane są dwa rodzaje biokomponentów węglowodorowych – stosowanych do benzyn silnikowych i do oleju napędowego. Biowęglowodory do silników o zapłonie iskrowym produkowane są w Polsce przy wykorzystaniu technologii EtG (ang. *ethanol to gasoline*), która składa się z trzech podstawowych etapów:

- 1) odwodnienia etanolu;
- 2) oligomeryzacji etylenu i aromatyzacji;
- 3) wydzielenia frakcji o zakresie temperatur wrzenia benzyny z otrzymanego produktu (Lubowicz, 2016).

Uzyskany w procesie EtG biokomponent ma właściwości zbliżone do bazowej benzyny silnikowej. Benzyna taka może zawierać od 20% do 50% (V/V) węglowodorów aromatycznych, od 10% do 30% (V/V) węglowodorów olefinowych i charakteryzuje się liczbą oktanową (LOB) powyżej wartości 95 (Lubowicz, 2016).

W przypadku biokomponentów węglowodorowych do silników o zapłonie samoczynnym w ciągu kilku ostatnich lat nastąpił znaczący wzrost produkcji bazującej na technologii hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO). W procesie HVO (ang. *hydrotreated vegetable oil*) węglowodory parafinowe uzyskuje się w wyniku katalitycznego procesu hydrokonwersji

triglicerydów kwasów tłuszczowych. Biokomponenty z procesu HVO nie zawierają węglowodorów aromatycznych, charakteryzują się wysoką liczbą cetanową, dobrymi parametrami eksploatacyjnymi, tj. słabą skłonnością do wytwarzania osadów na rozpylaczach, oraz niską emisją zanieczyszczeń w wyniku bardziej efektywnego przebiegu procesu spalania (Lubowicz, 2016).

W procesie hydrokonwersji olejów roślinnych (HVO) można stosować katalizatory: NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, Ni/C, Pd/C lub Pd+Pt/C (Lubowicz, 2016). W procesie EtG używany jest katalizator zawierający zeolit ZSM-5 (Viswanadham et al., 2012). Obecnie nie ma doniesień o problemach z występowaniem pierwiastków „zatruwających” katalizatory w procesach HVO i EtG.

Oznaczanie pierwiastków w próbkach węglowodorów techniką ICP-MS

Oznaczanie pierwiastków w próbkach węglowodorowych techniką ICP-MS wymaga najczęściej odpowiedniego przygotowania próbki do etapu analizy. Próbki węglowodorowe nie mogą być wprowadzane do plazmy ICP w takich samych warunkach jak próbki wodne, tzn. bez zastosowania tlenu, który wprowadzany jest do plazmy w celu przeprowadzenia procesu spalania węgla powstałego z rozkładu termicznego próbki. Gdy w plazmie nie ma tlenu, powstający węgiel osadza się na elementach łącznika (najwięcej na stożku próbnika), uniemożliwiając wykonywanie pomiarów. Problem osadzania się węgla wynika z faktu, że węgiel w plazmie ICP często nie jest całkowicie jonizowany, ze względu na jego wysoki potencjał jonizacji (11,3 eV), i dlatego też niezjonizowany węgiel wydziela się na elementach łącznika. Wprowadzanie związków organicznych do plazmy obciąża ją i przy zbyt dużej ich zawartości w plazmie powoduje jej zgaśnięcie, ponieważ równowaga pomiędzy energią dostarczaną przez generator do cewki indukcyjnej a energią pochłanianą przez próbkę wprowadzaną do plazmy ulega zaburzeniu.

Najprostszą formą prowadzenia oznaczeń pierwiastków techniką ICP-MS w próbkach węglowodorów jest ich bezpośrednia analiza z zastosowaniem odpowiedniego rozpuszczalnika. Olsen i współpracownicy (1997) opisali oznaczanie: V, Ni, Zn, As, Cd, Co, Ba, Hg i Pb w próbkach ciężkich benzyn. Próbki analityczne przygotowano poprzez rozcieńczenie ksylenem benzyn – 1 g próbki rozpuszczono w 6,5 g ksylenu. Wzorce zostały przygotowane z wykorzystaniem olejowych wzorców pierwiastków w zakresie stężeń 10–100 µg/kg przy zastosowaniu jako rozpuszczalników: ksylenu, ciężkiej benzyny oraz oleju bazowego NIST 1083. Do kompensacji różnic w lepkości pomiędzy próbkami do badań a wzorcami zastosowano

wzorzec wewnętrzny, którym był ind. Sprawdzenie poprawności uzyskiwanych wyników przeprowadzono poprzez udział w badaniach międzylaboratoryjnych organizowanych przez IIS. Badania obejmowały oznaczanie ołowiu i rtęci w próbkach ciężkich benzyn. Autorzy otrzymali wyniki spełniające kryterium odtwarzalności. Wykorzystano również rozpylacz ultradźwiękowy z układem do desolwatacji. Uzyskano obniżenie granicy wykrywalności i usunięto przez desolwatację część matrycy organicznej, zmniejszając interferencje pochodzące od połączeń z węglem, takie jak np. ArC^+ .

Inny sposób analizy ciężkich benzyn został przedstawiony w pracy Kumara i Gangadharana (1999). Autorzy wykorzystali do tworzenia emulsji wodnoolejowych emulgator Triton X-100. Z zastosowaniem tej metody ograniczono interferencje pochodzące od połączeń z węglem. Próbkę do badań przygotowano przez wymieszanie ciężkiej benzyny z 2,5-procentowym roztworem wodnym Triton X-100 w stosunku objętościowym 2 : 1. Pomiar dla próbek węglowodorowych przeprowadzono, stosując wtryskiwacz w palniku o średnicy znacznie mniejszej niż te wykorzystywane w oznaczeniach w środowisku wodnym.

Aparatura i materiały wzorcowe

Wszystkie pomiary wykonano z użyciem spektrometru ICP-MS Thermo Scientific iCAP RQ (Brema, Niemcy).

Badania prowadzono po odpowiednim przygotowaniu spektrometru do pomiarów, przygotowaniu układu wprowadzania próbki do plazmy oraz zadaniu parametrów pracy spektrometru.

Warunki, w jakich przeprowadzono oznaczanie pierwiastków, przedstawiono w tabeli 1.

W badaniach wykorzystano olejowe podstawowe roztwory wzorcowe i odczynniki o czystości analitycznej. Należały do nich certyfikowane, wielopierwiastkowe wzorce olejowe o stężeniach pierwiastków 50 mg/kg i 100 mg/kg sporządzone w oleju wzorcowym 75 cSt, (LGC Standards, USA), jednopierwiastkowy wzorzec olejowy indu o stężeniu 1000 mg/kg sporządzony w oleju wzorcowym 75 cSt (LGC Standards, USA), nafta o zakresie temperatur wrzenia 180–188°C i gęstości w 15,6°C równej 0,758 g/cm³ oraz lepkości kinematycznej 1,43 mm²/s (cSt) w 40°C (Supelco, USA).

Do badań wytypowano dwa rodzaje biokomponentów węglowodorowych – do silników o zapłonie samoczynnym, otrzymywanych na drodze hydrokonwersji olejów roślinnych (ang. *hydrotreated vegetable oil*, HVO), oraz do silników o zapłonie iskrowym, otrzymywanych w technologii EtG (ang. *ethanol to gasoline*).

Oznaczanie pierwiastków w próbkach biowęglowodorów HVO

Oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w próbkach biowęglowodorów HVO przeprowadzono dla dwóch różnych próbek. Jedną z nich, o najwyższej czystości pod względem zawartości pierwiastków śladowych, wykorzystano do wyznaczenia odzysku w celu określenia poprawności wykonywanych oznaczeń. Przygotowano próbkę wyjściową biowęglowodorów

Tabela 1. Warunki wykonywania oznaczeń pierwiastków z zastosowaniem spektrometru ICP-MS Thermo Scientific iCAP RQ

Table 1. Operating conditions of ICP-MS Thermo Scientific iCAP RQ spectrometer used to determine element

Parametry	Spektrometr ICP-MS Thermo Scientific iCAP RQ	
	chłodna plazma (Ch)	gorąca plazma (G)
Tryb pracy		
Moc generatora	800 W	1550 W
Natężenie przepływu gazu chłodzącego	14,000 l/min	14,000 l/min
Natężenie przepływu gazu pomocniczego	0,800 l/min	0,800 l/min
Natężenie przepływu gazu przez rozpylacz	0,5160 l/min	0,6960 l/min
Natężenie przepływu tlenu	35%	0,35%
Natężenie przepływu helu do komory CCT	0	5,001%
Palnik	do organicznych roztworów z wtryskiwaczem kwarcowym o średnicy wewnętrznej 1,0 mm	
Rozpylacz	MicroMist DC Nebulizer (Glass Expansion, Australia)	
Komora mgielna	cyklonowa kwarcowa	
Temperatura chłodzenia komory mgielnej	-10°C	
Prędkość dostarczania próbki do rozpylacza	0,35 ml/min	
Wężyki	fluoroelastomer Fluran HCF (Ismatec)	
Czas odczytu dla pojedynczego piksu	0,01 s	
Liczba przemiatań	10	
Łącznik (interfejs)	platynowy próbnik i zgarniacz (z wkładką wysoka czułość)	

HVO do badań odzysku zawierającą 16 pierwiastków w stężeniu 5 µg/kg (Na, Al, K, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba i Pb). Badania prowadzono z wykorzystaniem metody wzorca wewnętrznego z zastosowaniem indu. Pierwiastki te wprowadzono do próbki poprzez 20-krotne rozcieńczenie biowęglowodorami HVO roztworu wzorcowego o stężeniu 100 µg/kg, który sporządzono wcześniej na bazie wyjściowego certyfikowanego materiału odniesienia.

Do badań odzysku przygotowano 10 próbek ($n = 10$), które otrzymano poprzez dwukrotne rozcieńczenie roztworu wyjściowego o stężeniu 5 µg/kg roztworem indu w nafcie o stężeniu 10 µg/kg. W ten sposób każda z próbek zawierała ind w stałym stężeniu 5 µg/kg. Do kalibracji metody przygotowano sześć roztworów wzorcowych o stężeniach badanych pierwiastków w nafcie: 0,0 µg/kg, 2,0 µg/kg, 4,0 µg/kg, 6,0 µg/kg, 8,0 µg/kg i 10,0 µg/kg. Analizę przeprowadzono metodą wzorca wewnętrznego.

Wyniki oznaczeń w przypadku zastosowania metody odzysku zebrano w tabeli 2. Wszystkie wyniki w badaniach odzysku sprawdzono pod kątem wykrycia wartości odstających testem Grubbsa. W trzech przypadkach, dla potasu, cynku i baru, odrzucono wartości odbiegające, które w tabeli 2 zostały ujęte w nawiasie.

Wyznaczono granicę powtarzalności r , charakteryzującą precyzję uzyskiwanych wyników. Granica ta jest wartością, której z prawdopodobieństwem 95% nie przekracza bezwzględna różnica pomiędzy dwoma wynikami badania uzyskanymi w warunkach powtarzalności. Oblicza się ją na podstawie wzoru:

$$r = t(P, f) \sqrt{2} SD \quad (2)$$

w którym $t(P, f)$ oznacza wartość krytyczną rozkładu t-Studenta dla poziomu istotności P i liczby stopni swobody f .

W badaniach odzysku otrzymano wartości mieszczące się w przedziale od 99,0% do 136,7%. Najlepszy odzysk (tzn. najbardziej zbliżony do wartości 100%) uzyskano dla sodu (99,0%) i molibdenu (102,4%), a najgorszy dla baru (136,7%). Ponadto większość wyników przekracza wartość 100%, co świadczy o wystąpieniu czynnika mającego charakter systematyczny. Jednakże należy podkreślić, że 93,8% wyników nie przekroczyło wartości 120% i przy tak niskim poziomie stężeń wszystkie uzyskane wyniki w badaniach odzysku można uznać za zadowalające.

Z drugiej z badanych próbek przygotowano 10 próbek analitycznych zawierających ind w stężeniu 5 µg/kg. Przeprowadzono analizę metodą wzorca wewnętrznego, oznaczono cztery pierwiastki: glin, miedź, cynk i ołów, których średnie stężenia i współczynnik zmienności ($n = 10$) wyniosły odpowiednio: 1,88 µg/kg (50,9%), 0,87 µg/kg (78,0%), 9,38 µg/kg (11,1%) i 0,81 µg/kg (26,5%). Pozostałe 12 pierwiastków znajdowało się w stężeniach poniżej ich granic

oznaczalności. Najlepszą precyzję oznaczeń uzyskano w przypadku cynku i ołowiu, dla których otrzymane współczynniki zmienności (ang. *coefficient of variation*, CV) posiadały najmniejsze wartości. Natomiast najgorszą precyzję uzyskano w przypadku miedzi i glinu, dla których współczynniki zmienności przekroczyły 50%. Tak duże wartości współczynników zmienności mogą świadczyć o braku jednorodności próbki, w której pierwiastki te mogą występować w postaci związków nierozpuszczalnych w matrycy badanej próbki.

Oznaczenie pierwiastków w próbkach biokomponentów do silników o zapłonie iskrowym

Biokomponenty do silników o zapłonie iskrowym nie mogą być bezpośrednio analizowane technikami ICP-MS ani ICP-OES ze względu na fakt, że w ich skład wchodzi lekka frakcja węglowodorowa. Związki organiczne o dużej lotności, parując w komorze mgielnej, powodują nawet 50-krotne zwiększenie ilości próbki docierającej do plazmy (Nölte, 2003). Tak duża ilość próbki wymaga dostarczenia do plazmy zbyt dużej ilości energii, która bez zmiany jej mocy nie może być dostarczona, co w konsekwencji powoduje zgaśnięcie plazmy. W przypadku rozpuszczalników mniej lotnych parująca w komorze mgielnej próbka zwiększa natężenie przepływu gazu doprowadzanego przez rozpylacz, co prowadzi do niestabilności plazmy. Duże natężenie przepływu powoduje zdmuchnięcie plazmy.

Opisany wpływ lotnych rozpuszczalników na stabilność plazmy narzuca podejście do przygotowania próbki do analizy ograniczające jej negatywne oddziaływanie na plazmę. W celu zmniejszenia wpływu analizowanej próbki na stabilność plazmy stosuje się jej rozcieńczenie nietotnym rozpuszczalnikiem. W badaniach wymieszano próbki biokomponentów z naftą w stosunku 1 : 5. Następnie przygotowano 10 próbek analitycznych poprzez rozcieńczenie dwukrotne roztworem wzorca wewnętrznego o stężeniu indu 10 µg/kg.

Spośród 16 pierwiastków wybranych w ramach analizy próbki oznaczono tylko sód, glin i cynk – odpowiednio w stężeniach 4,07 µg/kg, 2,81 µg/kg i 46,5 µg/kg. Pozostałe pierwiastki znajdowały się w stężeniach poniżej ich granic oznaczalności. Najbardziej precyzyjne wyniki uzyskano dla sodu – współczynnik zmienności CV 8,0%, następnie dla cynku i glinu – CV odpowiednio 11,1% i 34,2%.

Podsumowanie

W pracy opisano wykorzystanie techniki ICP-MS do analizy pierwiastków śladowych w biokomponentach paliw do

silników samochodowych. Do badań wytypowano dwa rodzaje biokomponentów węglowodorowych – do silników o zapłonie samoczynnym, otrzymywanych na drodze hydrokonwersji olejów roślinnych HVO, oraz do silników o zapłonie iskrowym, otrzymanych w technologii EtG.

W próbkach oznaczano pierwiastki: Na, Al, K, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Sn, Ba i Pb – metodą wzorca wewnętrznego z zastosowaniem indu. Poprawność oznaczeń sprawdzono, stosując metodę odzysku. Uzyskano wartości odzysku mieszczące się w przedziale od 99,0% do 136,7% – podane wartości skrajne odnoszą się odpowiednio do sodu i baru. Należy podkreślić, że 93,8% wyników nie przekroczyło wartości 120%, co przy tak niskim poziomie stężeń (5 µg/kg) i złożonej matrycy można uznać za zadowalające.

W próbce węglowodorów HVO oznaczono cztery pierwiastki: glin, miedź, cynk i ołów, których średnie stężenia i współczynniki zmienności wyniosły odpowiednio: 1,88 µg/kg (50,9%), 0,87 µg/kg (78,0%), 9,38 µg/kg (11,1%) i 0,81 µg/kg (26,5%). Pozostałe 12 pierwiastków znajdowało się w stężeniach poniżej ich granic oznaczalności. Najlepszą precyzję oznaczeń uzyskano w przypadku cynku i ołowiu, dla których otrzymane współczynniki zmienności posiadały najmniejsze wartości. Natomiast najgorszą precyzję odnotowano w przypadku miedzi i glinu, dla których współczynniki zmienności przekroczyły 50%. Tak duże wartości współczynników zmienności mogą świadczyć o braku jednorodności próbki, w której pierwiastki te mogą występować w postaci związków nierozpuszczalnych w matrycy badanej próbki.

Wykonano analizy próbki węglowodorów do silników o zapłonie iskrowym. Tylko dla trzech spośród 16 pierwiastków uzyskano stężenia powyżej ich granic oznaczalności. Dotyczy to glinu, sodu i cynku, które oznaczono odpowiednio w stężeniach 2,81 µg/kg, 4,07 µg/kg i 46,5 µg/kg z precyzją, wyrażoną współczynnikiem zmienności, wynoszącą 34%, 8% i 11%.

Otrzymane wyniki pozwalają wnioskować o możliwości zastosowania techniki ICP-MS do analizy tego typu produktów przy wykorzystaniu metody wzorca wewnętrznego kompensującego fizyczne efekty interferencyjne.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wykorzystanie techniki ICP-MS w analizie próbek pochodzących z biomasy*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0051/TA/2021, nr archiwalny: DK-4100-0039/2021.

Literatura

Cheung T.S., Wong C., Badiel H.R., 2017. Advantages of a Novel Plasma Generator for the NexION 2000 ICP-MS. *Technical Note*, ICP – Mass Spectrometry, PerkinElmer.

Ferreira S.L.C., Miró M., da Silva E.G.P., Matos G.D., dos Reis P.S., Brandao G.C., dos Santos W.N.L., Duarte A.T., Vale M.G.R., Araujo R.G.O., 2010. Slurry Sampling – An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical

Techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 45: 44–62. DOI: 10.1080/05704920903435474.

Hulanicki A., 2001. Współczesna chemia analityczna – wybrane zagadnienia. *Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa*: 50–56.

Kozak M., 2010. Zastosowanie optycznej spektrometrii emisyjnej, ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej w badaniach przetworów naftowych. *Nafta-Gaz*, 66(7): 606–612.

Kozak M., 2012. Zastosowanie reaktora mikrofalowego do mineralizacji próbek z matrycą węglowodorową. *Nafta-Gaz*, 68(11): 859–867.

Kozak M., 2014. Technika ablacji laserowej połączona ze spektrometrią mas plazmy indukcyjnie sprzężonej (LA ICP MS) i możliwości jej wykorzystania w analizie produktów naftowych. *Nafta-Gaz*, 70(11): 810–816.

Kumar S.J., Gangadharan S., 1999. Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 967–971. DOI: 10.1039/A900894B.

Lubowicz J., 2016. Wpływ biokomponentu otrzymanego w wariacie co-processing na właściwości oleju napędowego. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 208: 1–172. DOI: 10.18668/PN2016.208.

Montaser A. (ed.), 1998. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Wiley-VCH*: 312–314.

Nölte J., 2003. ICP Emission Spectrometry. A Practical Guide. *Wiley – VCH*: 49–51.

O'Connor G., Evans E.H., 2007. Fundamental Aspects of Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS). [W:] Hill S.J. (ed.). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. *Blackwell Publishing Ltd*: 134–159.

Olsen S.D., Westerlund S., Visser R.G., 1997. Analysis of Metals in Condensates and Naphtha by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analyst*, 122: 1229–1234. DOI: 10.1039/A704017B.

Potter D., 2008. A commercial perspective on the growth and development of the quadrupole ICP-MS market. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 690–693. DOI: 10.1039/B717322A.

Russo R.E., Mao X., Liu H., Gonzalez J., Mao S.S., 2002. Laser ablation in analytical chemistry – a review. *Talanta*, 57: 425–451. DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00053-x.

Ruszczyńska A., Wagner B., Bulska E., 2010. Spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej. [W:] Żyrnicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E. (red.). *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka*. *Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa*: 146–179.

Sader J.A., Ryan S., 2020. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 20(2): 167–175. DOI: 10.1144/geochem2019-049.

Souza S.O., Costa S.S.L., Brum B.C.T., Santosa S.H., Garcia C.A.B., Araujo R.G.O., 2019. Determination of nutrients in sugarcane juice using slurry sampling and detection by ICP OES. *Food Chemistry*, 273: 57–63. DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.03.060.

Tagoe C., Ramharry W., 1993. Are there contaminants in your feed-stream? *Hydrocarbon Processing*, 72: 117–121.

Viswanadham N., Saxena S.K., Kumar J., Sreenivasulu P., Nandan D., 2012. Catalytic performance of nano crystalline H-ZSM-5 in ethanol to gasoline, (ETG) reaction. *Fuel*, 95: 298–304. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.08.058.

Wang J., Nakazato T., Sakanishi K., Yamada O., Tao H., Saito I., 2004. Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high

temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 514(1): 115–124. DOI: 10.1016/j.aca.2004.03.040.

Wieser M.E., Schwieters J.B., 2005. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242: 97–115. DOI: 10.1016/j.ijms.2004.11.029.



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

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU OLEJÓW, ŚRODKÓW SMAROWYCH I ASFALTÓW

- opracowywanie i modyfikacja technologii wytwarzania:
 - » olejów podstawowych (bazowych), plastyfikatorów naftowych,
 - » środków smarowych: olejów przemysłowych i smarów plastycznych,
 - » wosków naftowych (parafin i mikrowosków), wosków i kompozycji specjalnych oraz emulsji woskowych,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia i 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 chłodnic samochodowych i spryskiwaczy samochodowych;
- specjalistyczne badania oraz ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych:
 - » środków smarowych, smarów plastycznych i olejów przemysłowych, silnikowych,
 - » wosków naftowych, wosków specjalnych oraz kompozycji i emulsji woskowych,
 - » asfaltów drogowych i przemysłowych oraz emulsji asfaltowych, roztworów i mas asfaltowych oraz innych specyfików asfaltowych;
- opracowywanie zagadnień związanych z gospodarką olejami odpadowymi i odpadami rafineryjnymi;
- sporządzanie ekobilansów procesów technologicznych metodą Oceny Cyklu Życia.



Kierownik: dr inż. Stefan Ptak Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
 Telefon: 12 617 75 74 Faks: 12 617 75 22 E-mail: stefan.ptak@inig.pl

 **INSTYTUT NAFTY I GAZU**
 – Państwowy Instytut Badawczy