

Agnieszka Wieczorek
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Oznaczanie zawartości fosforu w etanolu, jako komponencie benzyny silnikowej

Wprowadzenie

Norma PN-EN 15376+A1:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej – wymagania i metody badań (oryg.)* [1], wprowadzająca specyfikację europejską EN 15376, dotyczy etanolu, będącego przedmiotem obrotu handlowego, stosowanego jako komponent paliwa do pojazdów samochodowych, przeznaczonego do silników benzynowych (zgodnie z wymaganiami PN-EN 228). Norma ta, wśród wymagań ogólnych dotyczących m.in. zawartości etanolu i alkoholi wyższych, wody, metanolu, jonów chlorkowych, miedzi, siarki, suchej pozostałości, wyglądu i całkowitej kwasowości, określa dopuszczalną zawartość fosforu na poziomie nie przekraczającym 0,50 mg/l, wskazując nową metodę badań – normę EN 15487.

Zgodnie z informacjami zawartymi w normie PN-EN 15487:2009 *Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości fosforu – Metoda spektrometryczna* [2], wprowadzającej EN 15487, fosfor oznacza się w postaci ortofosforanu. Zakres stosowania metody to 0,15 do 1,5 mg fosforu w jednym litrze etanolu paliwowego.

Oznaczenie tego parametru w chwili obecnej nie jest zawarte w wymaganiach jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów (Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy Dz.U. nr 218, poz. 1845), lecz w związku z wprowadzeniem Polskiej Normy PN-EN 15378, w której ten parametr jest już limitowany oraz powołaniem do jego oznaczania normy będącej przedmiotem tej pracy, w najbliższym czasie należy się spodziewać aktualizacji ww. Rozporządzenia.

Procedura wykorzystuje powstawanie intensywnie zabarwionego kompleksu błękitu fosfomolibdenowego i polega na odparowaniu próbki etanolu, rozpuszczeniu pozostałości w wodzie, a następnie dodaniu odczynnika zawierającego jony molibdenianowe i antymonowe. W wyniku reakcji otrzymuje się barwny kompleks fosfomolibdenianu antymonu. Związek ten, w środowisku kwaśnym, w reakcji z kwasem askorbinowym jako reduktorem, tworzy kompleks błękitu molibdenowego. Zawartość fosforu wyznacza się na podstawie pomiarów absorpcji kompleksu przy długości fali 880 nm.

Informacje ogólne na temat występowania fosforu w środowisku

Fosfor występuje w roślinach w formie mineralnej i organicznej. Fosfor mineralny to głównie ortofosforany, a w mniejszej ilości pirofosforany. Jest on niezbędnym składnikiem biorącym udział w fotosyntezie przy powstawaniu związków organicznych, m.in.: estrów, kwasu fitynowego i jego soli, fosfolipidów oraz kwasu dezoksyrybonukleinowego [4]. W związkach organicznych fosfor występuje głównie w białkach organizmów i jest składnikiem cząsteczek organicznych powstałych z ich rozkładu

– jako składnik mineralny w postaci anionu PO_4^{3-} w słabo rozpuszczalnych związkach nieorganicznych.

Związki fosforowe występujące w materiale biologicznym można zaklasyfikować do:

- ortofosforanów – można je oznaczać bezpośrednio, bez uprzedniej hydrolizy i mineralizacji,
- polifosforanów – polimerów zbudowanych z merów fosforanowych, które przed oznaczeniem przeprowadza się w ortofosforany (przez hydrolizę w środowisku

kwaśnym, w temperaturze wrzenia wody),

- fosforanów organicznych – stanowiących grupę związków pochodzących z materiału biologicznego.

Zawartość fosforu ogólnego oznacza się jako sumę wszystkich związków fosforu w postaci ortofosforanów. Przed przystąpieniem do takiego oznaczenia próbę poddaje się mineralizacji, w celu całkowitej konwersji fosforanów w ortofosforany. Wówczas następuje uwolnienie fosforu organicznego, przez rozerwanie wiązań C-P i C-O-P oraz utlenienie całego materiału organicznego. Mineralizację

przeprowadza się w temperaturze wrzenia, z użyciem silnie utleniających związków – najczęściej mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

Hydrolizę polifosforanów wykonuje się roztworami silnych kwasów mineralnych; zwykle mieszaniną 50% H₂SO₄ z dodatkiem 5% HNO₃, w temperaturze wrzenia, w czasie około 1,5 godziny. W takich warunkach skondensowane fosforany (głównie w postaci pirotrójpolifosforanów) hydrolizują do kwasu ortofosforowego H₃PO₄. Produkty hydrolizy zobojętnia się dodaniem roztworu silnej zasady.

Charakterystyka metod oznaczania zawartości fosforu

Przy oznaczaniu zawartości fosforu w próbkach analitycznych, obecne w nich związki przekształca się zwykle do fosforanów i stosuje następujące metody kolorymetryczne:

- z molibdenianem amonowym i chlorkiem cyny,
- z kwasem wanadomolibdenowym,
- z molibdenianem amonowym i kwasem askorbinowym.

Wymienione metody kolorymetryczne cechują się wysoką czułością (0,05÷10 mg PO₄³⁻/l), jednak są one pracochłonne i wymagają zachowania ścisłych reżimów czasowych.

Metoda kolorymetryczna z molibdenianem amonowym i chlorkiem cyny(II) SnCl₂ opiera się na ilościowej reakcji fosforanów z molibdenianem amonowym (NH₄)₆Mo₇O₂₄ × 4H₂O w środowisku kwaśnym, z utworzeniem kwasu fosfomolibdenowego o wzorze H₇[(PMoO₂)₄]₆, zabarwionego na żółto. Związek ten łatwo ulega redukcji, np. pod działaniem chlorku cyny(II) SnCl₂, przy czym tworzy się kompleksowy błękit fosfomolibdenowy – o barwie niebieskiej i nieustalonej budowie [3].

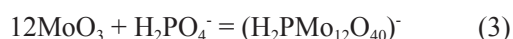
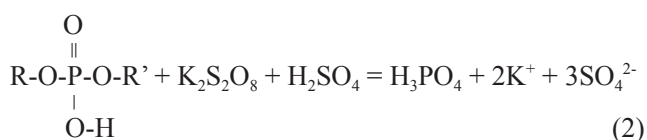
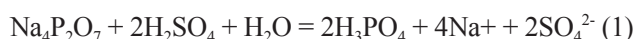
Podstawą metody z kwasem wanadomolibdenowym jest reakcja jonów fosforanowych z molibdenianem amonu w obecności wanadu. W środowisku kwaśnym powstaje żółto zabarwiony kompleks wanadofosfomolibdenowy.

Ostatnia z wymienionych metod – z molibdenianem amonu i winianem potasowo-antymonowym – jest przed-

miotem niniejszej pracy. Molibdenian amonu i winian antymonowo-potasowy w środowisku kwaśnym reagują z ortofosforanami, dając kompleks fosfomolibdenowy, który jest redukowany kwasem askorbinowym do intensywnie zabarwionego błękitu molibdenowego [5].

Omówione techniki bazują na pomiarze zawartości jonów ortofosforanowych, zatem przy wyznaczaniu całkowitej zawartości fosforu konieczny jest rozkład rozpuszczonych związków fosforoorganicznych i jonów o innej strukturze (np. pirofosforany), obecnych w badanej próbce.

Oznaczenie polega na przeprowadzeniu związków fosforu do kwasu ortofosforowego (1) i (2). Następnie jon ortofosforanowy (H₂PO₄⁻) tworzy z trójtlenkiem molibdenu, w środowisku kwaśnym, żółty związek kompleksowy (3), który z kolei jest redukowany działaniem kwasu askorbinowego do intensywnie niebieskiego błękitu molibdenowego. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do zawartości fosforanów [6].



Przebieg badań

W celu wdrożenia i przeprowadzenia walidacji metody oznaczania fosforu w etanolu paliwowym przygotowano mieszaniny wzorcowe fosforu, o stężeniach zgodnych z zakresem stosowności metody, tj. od 0,15 do 1,5 mg fosforu w jednym litrze etanolu paliwowego i przeprowadzono ich analizę zgodnie z metodyką przedstawioną w normie PN-EN 15487. Uzyskane wyniki wykorzy-

stano do wyznaczenia parametrów krzywej wzorcowej. Następnie przystąpiono do oznaczenia zawartości fosforu w dostępnych, realnych próbkach bioetanolu paliwowego. Ze względu na fakt, że próbki te zawierały fosfor w ilości poniżej poziomu oznaczalności metody, w kolejnym etapie badań przygotowano mieszaniny modelowe, zawierające ściśle określone ilości fosforu i wykonano odpowiednie

oznaczenia. Każdą z mieszanin analizowano czterokrotnie, a uzyskane wyniki wykorzystano do przeprowadzenia analizy statystycznej.

W celu potwierdzenia spójności pomiarowej przeprowadzono badania porównawcze z wykorzystaniem techniki ICP-OES.

Sprawdzono, czy uzyskiwana powtarzalność i odtwa-

rzalność mieszczą się w granicach podanych w normie PN-EN 15487, i stwierdzono, że wartości powtarzalności wyznaczone dla każdego punktu krzywej wzorcowej mieszczą się w podanych w normie granicach powtarzalności. Średnia wartość powtarzalności uzyskana w zakresie normy wyniosła 2,1% wyniku oznaczenia, a średnia wartość odtwarzalności – 3,1%.

Analiza źródeł niepewności metody

Wdrażana metoda jest klasyczną procedurą analityczną opartą na tworzeniu się barwnego kompleksu, tworzonego z kwasu fosfomolibdenowego, którego intensywność zabarwienia w sposób liniowy zależy od zawartości fosforu.

Stosowany odczynnik jest bardzo wrażliwy na działanie światła słonecznego. Zachowanie podanego w normie czasu (10÷30 minut) pozwala na osiągnięcie powtarzalnej, określonej intensywności barwnego układu, warunkującej uzyskiwanie precyzyjnych wyników pomiaru absorbancji.

Pomiar wcześniejszy bądź późniejszy od czasu wyznaczonego w normie może powodować zaniżanie, bądź zawyżanie uzyskiwanych wyników.

Jak pokazano na rysunku 1, czas od momentu wprowadzenia odczynnika do badanego roztworu do zakończenia reakcji powinien wynosić około 4 minut. W czasie od 10 do 30 minut obserwuje się zmianę wartości absorbancji rzędu 0,002.

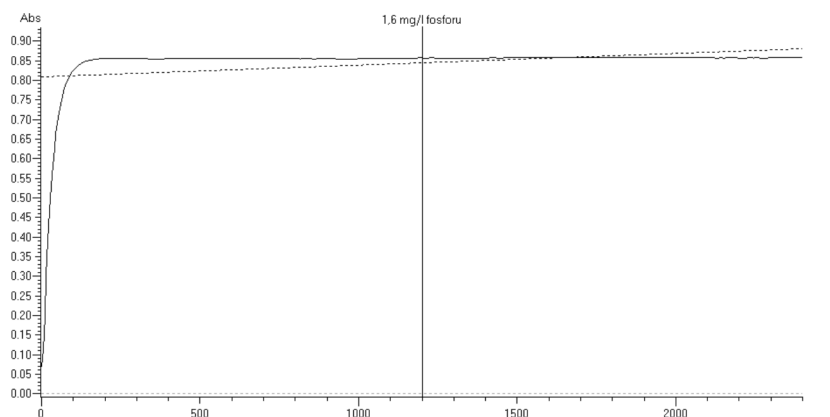
Procedura oznaczania zawartości fosforu metodą kolorymetryczną jest pod względem technicznym stosunkowo prosta, niemniej jednak należy zwrócić uwagę na szereg czynników, mających bezpośredni lub pośredni wpływ na wykonywane oznaczenie.

Poza klasycznymi źródłami niepewności, związanymi z warunkami pomiaru – głównie wpływem czasu pomiaru i niepewnością standardową objętości naczyń pomiarowych – można wskazać ważniejsze źródła błędów i niepewności pomiarów, charakterystyczne dla walidowanej metody:

- nieprawidłowe napełnienie kuwety spektrometru (prawidłowo – do poziomu wskazanego na kuwecie pomiarowej),
- obecność substancji obcych w kuwecie – powstały niebieski kompleks po przeniesieniu do kuwety pomiarowej powinien być klarowny i nie zawierać pęcherzyków powietrza,
- czystość kuwety – na ściankach kuwety nie mogą po-

zostawać ślady zacieków i powinny one być wolne od banieczek powietrza,

- niepewność związana z zawartością fosforu w stosowanych substancjach wzorcowych,
- zastosowane odczynniki – odczynniki muszą być bezbarwne i powinny być użyte w czasie wskazanym przez normę. Przy zastosowaniu nowej porcji odczynników zalecana jest ponowna konstrukcja lub sprawdzenie krzywej wzorcowej,
- warunki środowiska – ponieważ na stabilność błękitnego kompleksu wpływają warunki oświetlenia i czas pomiaru, oznaczenia należy prowadzić w możliwie identycznych warunkach.



Rys. 1. Przebieg reakcji barwnej w czasie

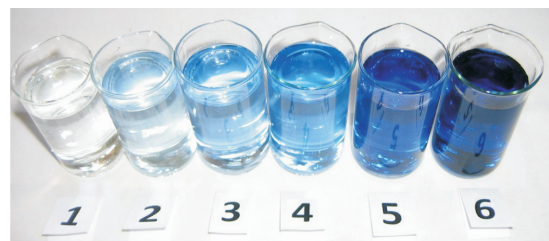
Opisywana metoda charakteryzuje się wysoką czułością. Ze względu na oznaczanie bardzo niskich poziomów ilości fosforu, stosowany szklany sprzęt laboratoryjny należy przygotowywać z zachowaniem zasad dobrej praktyki laboratoryjnej. Szklany sprzęt oraz pojemniki na próbki należy myć starannie, nie dopuszczając do zanieczyszczenia fosforem zawartym w detergentach. W tym celu pojemniki na próbki do badań należy kilkakrotnie przepłukiwać wodą destylowaną, zaś szkło laboratoryjne każdorazowo przed serią oznaczeń należy trawić w kwasie chlorowodorowym w temperaturze około $45 \pm 5^\circ\text{C}$, a następnie dokładnie przepłukiwać wodą.

Wskazane jest, by tak przygotowane szkło laboratoryjne stosowane było tylko do tego oznaczenia. Naczynia szklane, m.in. kuwety, które mają styczność z powstającym barwnym kompleksem (mającym tendencję do osadzania się w postaci cienkiej warstwy na ściankach) należy okresowo przepłukiwać wodorotlenkiem sodu, co umożliwi usunięcie resztek barwnych kompleksów. Należy pamiętać, że przeznaczoną do oznaczenia zawartości fosforu próbkę należy poddać analizie w jak najkrótszym czasie. Wskazane jest używanie do jej przechowania pojemników z polietylenu wysokiej gęstości, w celu uniknięcia strat fosforu spowodowanych adsorpcją na ścianach naczynia.

Roztwór kwasu molibdenowego należy przechowywać w butelce z ciemnego szkła. Tak przechowywany odczynnik jest trwały co najmniej 2 miesiące. Ponieważ roztwór jest bardzo czuły na działanie promieni słonecznych (rysunek 2), zaleca się przechowywać go w ciemnym miejscu.

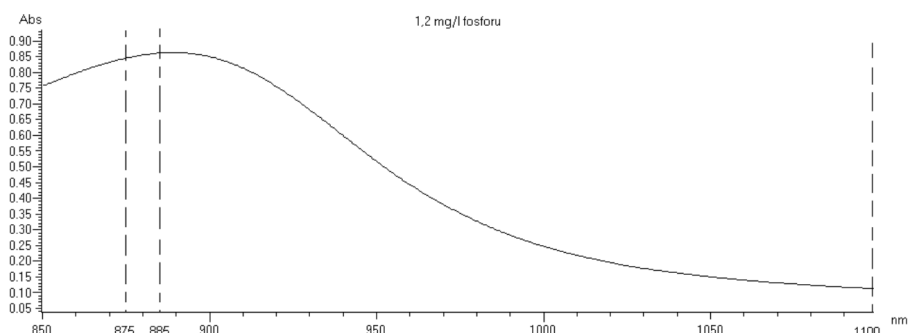
Po przeprowadzeniu reakcji barwnej mieszanek wzorcowych należy przeprowadzić pomiary spektrometryczne i zarejestrować ich widma w zakresie 850÷1100 nm.

Przykładowe widmo roztworu wzorcowego zaprezentowano na rysunku 3, a widok kolb pomiarowych z serią mieszanin wzorcowych po przeprowadzeniu reakcji barwnej pokazano na rysunku 4.

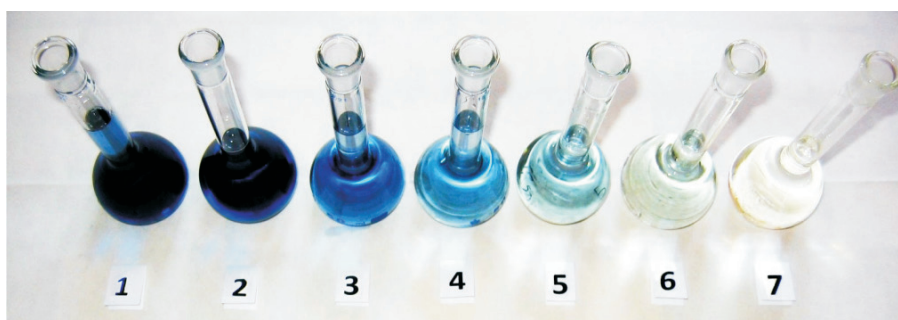


Rys. 2. Wpływ działania promieni słonecznych na roztwór kwasu molibdenowego

Czas ekspozycji: 1 – 0 min; 2 – 2,5 min; 3 – 5 min; 4 – 10 min; 5 – 20 min; 6 – 40 min



Rys. 3. Przykładowe widmo VIS roztworu wzorcowego ($c = 1,2 \text{ mgP/l}$) po reakcji barwnej



Rys. 4. Mieszanki wzorcowe po 10 minutach od przeprowadzenia reakcji barwnej

1 – 1,4 mg/l; 2 – 1,2 mg/l; 3 – 0,8 mg/l; 4 – 0,4 mg/l; 5 – 0,2 mg/l, 6 – 0,1 mg/l; 7 – 0 mg/l

Walidacja metody

Wartość absorbancji obliczano według wzoru:

$$A = A_{max} - A_{min} \quad (4)$$

gdzie:

A_{max} – absorbancja odczytana w maksimum, tj. w $880 \pm 5 \text{ nm}$,

A_{min} – absorbancja odczytana w minimum, tj. w 1100 nm .

Dla celów walidacyjnych, w tabelicy 1 zebrano uzyskane informacje – w postaci wyników pomiarów absorbancji w zależności od zawartości fosforu w roztworach wzorcowych. Wyniki te stanowiły podstawę do obliczenia

parametrów równania regresji, a także oszacowania niepewności metody. Postać uzyskanej krzywej wzorcowej przedstawiono na rysunku 5 i można stwierdzić, że uzyskany współczynnik korelacji (równy 0,9967) wskazuje na liniowość badanej zależności.

Wyznaczone dla tego zakresu stężeń równanie regresji ma postać:

$$C = 1,6702 \times A - 0,0168 \quad (5)$$

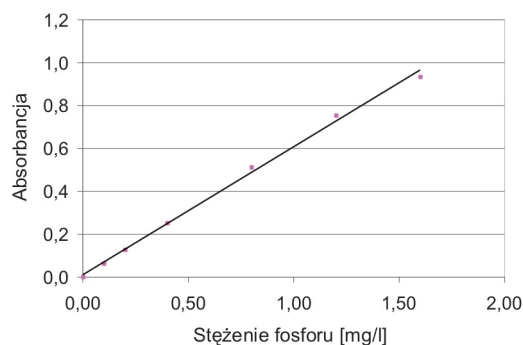
gdzie:

C – stężenie fosforu wyrażone w mg/l ,

A – absorbancja.

Tablica 1. Pomiary absorbancji roztworów wzorcowych

Roztwór ortofosforanu [ml]	Stężenie fosforu [mg/l]	Wartość absorbancji			
		I pomiar	II pomiar	III pomiar	IV pomiar
0,0	0,0	0,001	0,000	0,000	0,000
2,5	0,1	0,065	0,062	0,063	0,062
5,0	0,2	0,129	0,127	0,128	0,127
10,0	0,4	0,253	0,253	0,253	0,254
20,0	0,8	0,512	0,512	0,513	0,512
30,0	1,2	0,749	0,753	0,761	0,756
40,0	1,6	0,931	0,936	0,932	0,937



Rys. 5. Krzywa wzorcową dla oznaczania zawartości fosforu przy stężeniach w zakresie 0,15÷1,60 mg/l

Sprawdzenie powtarzalności metody oznaczania fosforu w etanolu

Norma PN-EN 15487 podaje wartość powtarzalności dla uzyskiwanych wyników oznaczeń. Podczas dalszych prac sprawdzono, czy uzyskiwana powtarzalność mieści się w granicach powtarzalności podanej w normie. Wartość powtarzalności dla metody oznaczania fosforu w etanolu oszacowano dla każdego punktu krzywej wzorcowej (wyniki pomiarów w tablicy 1) według poniższego wzoru:

$$r = t\sqrt{n} \cdot s_r \quad (6)$$

gdzie:

t – wartość statystyki t dla 5 oznaczeń przy poziomie ufności 95% ($t = 2,8$),

n – liczba oznaczeń dla każdego punktu pomiarowego ($n = 1$),

s_r – odchylenie standardowe dla próby.

Jak pokazano w tablicy 2, wartości powtarzalności wy-

znaczone dla każdego punktu krzywej wzorcowej mieszczą się w granicach powtarzalności zaakceptowanej w normie PN-EN 15487. Średnia wartość powtarzalności uzyskana w zakresie normy wyniosła 2,1% wyniku oznaczenia.

Tablica 2. Sprawdzenie powtarzalności metody

Nr punktu krzywej wzorcowej	Odchylenie standardowe [mg/l]	Uzyskana powtarzalność [mg/l]	Powtarzalność według normy PN-EN 15487 [mg/l]
1	$0,835 \times 10^{-3}$	0,002	0,019
2	$2,362 \times 10^{-3}$	0,007	0,022
3	$1,599 \times 10^{-3}$	0,004	0,026
4	$0,835 \times 10^{-3}$	0,002	0,032
5	$0,835 \times 10^{-3}$	0,002	0,045
6	$8,447 \times 10^{-3}$	0,024	0,057
7	$4,917 \times 10^{-3}$	0,014	0,066

Wykonanie oznaczenia zawartości fosforu w realnych próbkach bioetanolu

W badaniach wykorzystano próbki handlowego etanolu paliwowego, dostarczone do Instytutu do badań. Próbki realne charakteryzowały się bardzo niską zawartością fosforu – na poziomie poniżej granicy wykrywalności metody – i z tego względu przedmiotem badań były sporządzone mieszaniny modelowe fosforu w bioetanolu, o stężeniach fosforu w zakresie deklarowanym w normie, to jest

~0,15; 0,4 oraz 1,0 mg/l. Wymienione próbki analizowano czterokrotnie, zgodnie z opisaną procedurą. Uzyskane rezultaty zamieszczono w tablicy 3.

Tablica 3. Wyniki oznaczeń zawartości fosforu w mieszaninach modelowych bioetanolu

Wartość zaakceptowana [mg/l]	I oznaczenie		II oznaczenie		III oznaczenie		IV oznaczenie		Wartość średnia
	A^*	C^{**}	A^*	C^{**}	A^*	C^{**}	A^*	C^{**}	
0,15	0,105	0,158	0,105	0,158	0,103	0,155	0,106	0,160	0,158
0,40	0,254	0,407	0,255	0,409	0,254	0,407	0,256	0,411	0,407
1,00	0,619	1,018	0,619	1,018	0,592	0,972	0,622	1,022	1,007

* A – absorbancja

** C – stężenie fosforu [mg/l]

Sprawdzenie odtwarzalności metody wewnątrzlaboratoryjnej

Odtwarzalność metody PN-EN 15487 sprawdzono poprzez wykonanie analiz trzech mieszanin modelowych, na różnych poziomach stężeń, w ciągu kolejnych czterech dni. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelicy 4.

Dla wszystkich mieszanin modelowych wyniki uzyskane w różnym czasie są zgodne w granicach odtwarzalności z PN-EN 15487. Średnia uzyskana wartość odtwarzalności wyniosła 3,1% wyniku oznaczenia.

Tablica 4. Sprawdzenie odtwarzalności metody PN-EN 15487

Nr próbki	Wynik uzyskany metodą według PN-EN 15487 [mg/l]			Odtwarzalność obliczona według PN-EN 15487 dla wartości średniej [mg/l]
	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Wartość średnia	
1	0,155	0,160	0,158	0,074
2	0,407	0,411	0,409	0,097
3	0,972	1,022	1,007	0,151

Oszacowanie niepewności metody oznaczania fosforu w etanolu

Na niepewność metody składają się niepewności cząstkowe, wynikające z:

- dokładności przyrządów pomiarowych,
- czystości materiałów wzorcowych,
- ważenia przy sporządzaniu roztworów wzorcowych,
- zmienności warunków wykonywania analizy,
- powtarzalności wykonywanych oznaczeń,
- poprawności odczytu absorbancji.

Równanie niepewności złożonej dla oznaczania fosforu w etanolu przedstawia się następująco:

$$u(S) = S \cdot \sqrt{u^2(p) + \left[\frac{u^2(r)}{r^2} \right] + u^2(m) + u^2(V) + u^2(V_i) + u^2(A)} \quad (7)$$

Poniżej obliczono niepewność oznaczania fosforu:

$$u(S) = S \cdot \sqrt{0,0014^2 + \left[\frac{0,0139^2}{1,2^2} \right] + 0,0003^2 + 0,0206^2 + 0,0013^2 + 0,0093^2} \quad (8)$$

Niepewność złożona oznaczania fosforu w etanolu:

$$u(S) = S \times 0,0259$$

Niepewność rozszerzona ($k = 2, P = 95\%$):

$$U(S) = S \times 2 \times 0,025 = S \times 0,050$$

Dla oznaczania fosforu w etanolu wynik pomiaru należy podawać z niepewnością rozszerzoną, w następujący sposób:

$$S \pm S \times 0,050 \quad (9)$$

Dla wartości granicznych oznaczania fosforu według PN-EN 15487:

$$S = 0,15 \text{ mg/l} \quad U(S) = 0,15 \times 0,050 = 0,008 \text{ mg/l}$$

$$S = 1,50 \text{ mg/l} \quad U(S) = 1,50 \times 0,050 = 0,075 \text{ mg/l}$$

Niepewność rozszerzona obliczona według MP-09/PR-44, po przyjęciu wartości współczynnika rozszerzenia $k = 2$, dla poziomu ufności ok. 95% i odtwarzalności według PN-EN 15487:

$$S = 0,15 \text{ mg/l} \quad U(S) = 0,074 \text{ mg/l}$$

$$S = 1,50 \text{ mg/l} \quad U(S) = 0,195 \text{ mg/l}$$

Niepewność rozszerzona obliczona w powyższy sposób mieści się w niepewności rozszerzonej obliczonej według MP-09/PR-44 dla całego zakresu dopuszczonego przez normę.

Porównanie wyników uzyskiwanych metodą kolorymetryczną i techniką ICP-OES

Dodatkowo przeprowadzono badania porównawcze oznaczania zawartości fosforu techniką ICP-OES (spek-

troskopia emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie). Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabelicy 5.

Tablica 5. Wyniki oznaczeń zawartości fosforu w mieszaninach modelowych bioetanolu

Wartość zaakceptowana	Metoda badania	
	według PN EN 15487	ICP-OES
[mg/l]	c [mg/l]	
0,15	0,16 ± 0,07	0,21
0,40	0,41 ± 0,14	0,39
1,00	1,01 ± 0,34	0,98

Badania porównawcze

Po wdrożeniu opisanej metody analitycznej, w ramach Sekcji Pollab-Petrol Klubu POLLAB zostały przeprowadzone badania handlowych próbek bioetanolu. Potwierdzono tu, że ilości fosforu w krajowym produkcie

Przyjmując jako kryterium oceny zgodności odtwarzalność wdrażanej normy, tj. $R = 0,09X + 0,06$, gdzie X to średnia z dwóch porównywanych wyników, stwierdzono, że uzyskane wyniki pomiarów badanych próbek przy zastosowaniu techniki ICP-OES mieszczą się w deklarowanym w normie zakresie odtwarzalności.

są znikome i leżą poniżej granicy wykrywalności metody, a wyniki uzyskane w laboratorium INiG nie odbiegały od pozostałych ($< 0,15$ mg/l).

Podsumowanie

Przedstawiona w normie PN-EN 15487 procedura oznaczania zawartości fosforu w etanolu jest stosunkowo prostą, klasyczną metodą kolorymetryczną, niemniej jednak poprawność jej wykonania warunkuje kilka czynników, przedstawionych w niniejszej publikacji.

Dopuszczalna zawartość fosforu w etanolu paliwowym wynosi 0,50 mg/l. Przeprowadzone badania próbek handlowych etanolu wykazały bardzo niską zawartość fosforu – poniżej 0,15 mg/l.

Przeprowadzone badania wewnątrzlaboratoryjne oraz udział w badaniach porównawczych bioetanolu handlo-

wego potwierdziły biegłość Instytutu w zakresie analizy zawartości fosforu według normy PN-EN 15487.

Instytut Nafty i Gazu jest jednostką w pełni przygotowaną do badań kontrolnych w zakresie jakości etanolu paliwowego, realizowanych głównie w Zakładzie Analiz Naftowych INiG, gdzie oznaczenie zawartości etanolu i alkoholi wyższych, a także wody, metanolu, jonów chlorkowych, miedzi, siarki, suchej pozostałości, wyglądu i całkowitej kwasowości oraz opisanego powyżej fosforu, uzyskało akredytację Polskiego Centrum Akredytacji.

Artykuł nadesłano do Redakcji 28.10.2010 r. Przyjęto do druku 9.11.2010 r.

Recenzent: prof. dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] PN-EN 15376+A1:2009 *Paliwa do pojazdów samochodowych – Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Wymagania i metody badań (oryg.)*.
- [2] PN-EN 15487:2009 *Etanol jako komponent benzyny silnikowej – Oznaczanie zawartości fosforu – Metoda spektrometryczna z molibdenianem amonu*. Sierpień 2009.
- [3] Skrypty Akademii Ekonomicznej im. Oskara Langego we Wrocławiu, *Ekologia i ochrona środowiska* pod redakcją Waldemara Podgórskiego, Wydawnictwo AE im. Oskara Langego we Wrocławiu, Wrocław 1999, kbors.ae.wroc.pl/dydaktyka/EOS-Skrypt.doc
- [4] www.agronom-polski.pl/MATERIALY/Student/P-roslina.pdf
- [5] www.ekopartner.com.pl/eee/pliki/raport_woda.doc
- [6] www.technologia.gda.pl/nkch/pliki/raport_2001.pdf



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 Pracowni Analiz Instrumentalnych.