

ROPA NAFTOWA I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	<b>BN-78</b> <b>0535-48</b>
	<b>Oznaczanie zawartości żelaza w olejach przepracowanych metodą spektrografii emisyjnej</b>	
	Grupa katalogowa II 29	

## 1. WSTĘP

**1.1. Przedmiot normy.** Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości żelaza w olejach przepracowanych metodą spektrografii emisyjnej.

**1.2. Zakres stosowania metody.** Metodę stosuje się do ilościowego oznaczania żelaza w olejach przepracowanych, w których żelazo może występować w postaci nierozpuszczonej, w zakresie jego zawartości  $0,0002 \pm 0,01\%$ .

Metodę można stosować do oznaczania żelaza w olejach przepracowanych zawierających żelazo w ilościach powyżej  $0,01\%$ , po uprzednim ich rozcieńczeniu czystym olejem nie zawierającym żelaza.

## 2. METODA OZNACZANIA

**2.1. Zasada oznaczania** polega na wzbudzeniu próbki badanego produktu łukiem prądu zmiennego po zmieszaniu jej w odpowiednim stosunku z naftenianem kobaltowym jako wzorcem wewnętrznym.

Emitowana wiązka światła po rozszczepieniu jej na linie widma w układzie optycznym spektrografu rejestrowana jest na płycie spektrograficznej.

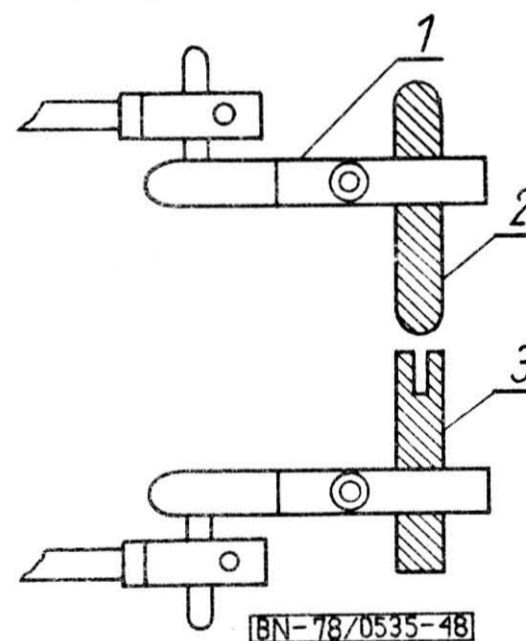
Długość fali linii widma  $259,94 \text{ nm}$  jest charakterystyczna dla żelaza, a zaczernienie linii widma jest funkcją zawartości żelaza w badanym produkcie.

Intensywność zaczernienia linii analitycznej żelaza i odpowiadającej jej linii porównawczej kobaltu (wzorec wewnętrzny) mierzy się za pomocą mikrofotometru.

Zawartość żelaza w próbce badanego produktu odczytuje się z krzywej analitycznej sporządzonej na podstawie wyników uzyskanych ze wzbudzenia w analogiczny sposób i naświetlania na tej samej płycie spektrograficznej próbek olejów wzorcowych o znanej zawartości żelaza.

## 2.2. Przyrządy i materiały

- a) Spektrograf emisyjny Q-24<sup>1)</sup> lub inny o średniej dyspersji.
- b) Generator łuku prądu zmiennego ABR-3<sup>2)</sup> lub inny, umożliwiający wytworzenie i regulację łuku prądu o natężeniu  $3 \pm 6 \text{ A}$ .
- c) Mikrofotometr dowolnego typu, umożliwiający pomiar intensywności zaczernienia linii widma.
- d) Mieszadło laboratoryjne dowolnego typu z końcówką niemetalową.
- e) Zestaw elektrod grafitowych typu SU-104 spektralnie cz.<sup>3)</sup> wg rysunku.
- f) Płyty spektrograficzne typu ORWO W-1 lub inne o podobnej charakterystyce.
- g) Tygiel platynowy.



1 - statyw; 2 - elektroda górna - pręt grafitowy o średnicy  $6 \text{ mm}$ , długości  $30 \text{ mm}$  z zaokrąglonym półkolistym końcem; 3 - elektroda dolna - pręt grafitowy o długości  $30 \text{ mm}$ , z kraterkiem o średnicy  $3,5 \text{ mm}$  i głębokości  $8 \text{ mm}$

1) Spektrograf emisyjny Q-24 produkcji firmy VEB Carl Zeiss, Jena.

2) Generator łuku prądu zmiennego ABR-3 produkcji firmy VEB Carl Zeiss, Jena.

3) Elektrody grafitowe typu SU-104 spektralnie cz. można zamawiać w Zakładach Elektrod Węglowych im. 1-Maja w Raciborzu.

Zgłoszona przez Instytut Technologii Nafty  
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafineryjnego i Petrochemicznego PETROCHEMIA  
dnia 20 sierpnia 1978 r. jako norma obowiązująca od dnia 1 kwietnia 1979 r.  
(Dz. Norm. i Miar nr 19/1978 poz. 88)

h) Pipety szklane pojemności  $1\text{ cm}^3$  i mikrobiurety pojemności  $0,1\text{ cm}^3$ .

i) Zlewka szklana pojemności  $50\text{ cm}^3$ .

### 2.3. Roztwory

a) Olej podstawowy, nie zawierający żelaza, o własnościach fizykochemicznych zbliżonych do własności badanego produktu, przeznaczony do sporządzenia wzorca wewnętrznego oraz do rozcieńczania badanego produktu zawierającego żelazo w ilościach powyżej  $0,01\%$ .

b) Wzorzec wewnętrzny - roztwór naftenianu kobaltowego w oleju podstawowym wg poz. a), zawierający  $1\%$  kobaltu.

Naftenian kobaltowy o znanej zawartości kobaltu rozpuścić w takiej ilości oleju podstawowego, aby otrzymać co najmniej  $200\text{ g}$  roztworu naftenianu, zawierającego  $1\%$  kobaltu. Rozpuszczenie prowadzić w temperaturze nie wyższej niż  $60^\circ\text{C}$  przez  $15 \pm 20\text{ min}$ , przy ciągłym mieszaniu.

c) Oleje przepracowane o różnych zawartościach żelaza, tj. o różnym stopniu przepracowania, przeznaczone do sporządzania olejów wzorcowych.

d) Roztwór buforowy cz.d.a., 4-procentowy roztwór chlorku litowego cz.d.a. w alkoholu etylowym cz.d.a.

e) Roztwór butyloowo-siarkowy:  $20\text{ cm}^3$  kwasu siarkowego stężonego zmieszać z  $80\text{ cm}^3$  alkoholu *n*-butylowego.

f) Kwas solny spektralnie cz. - roztwór  $9\text{N}$ .

g) Wywoływacz fotograficzny; rodzaj i sposób przygotowania wywoływacza, wg przepisu wytwórcy płyt spektrograficznych.

h) Uniwersalny utrwalacz fotograficzny.

2.4. Pobieranie próbek. Próbki olejów przepracowanych pobierać z silnika zgodnie z BN-77/0535-46 p. 2.2.1.

2.5. Przygotowanie olejów wzorcowych. Przygotować co najmniej 5 olejów wzorcowych w zakresie stężeń żelaza  $0,0002 \pm 0,01\%$ , w ilościach po  $200\text{ g}$ .

W tym celu pobrać wg 2.4 próbki olejów przepracowanych o różnych zawartościach żelaza, oznaczyć w nich żelazo i wytypować jako wzorce kilka próbek różniących się zawartością żelaza.

Zawartość żelaza w olejach przepracowanych oznaczać następująco:  $5\text{ g}$  oleju odważyć z dokładnością do  $0,01\text{ g}$  w tyglu platynowym. Następnie za pomocą pipety dodać roztworu butyloowo-siarkowego wg 2.3e) w ilości  $0,1\text{ cm}^3$  na  $1\text{ g}$  próbki. Próbkę z roztworem butyloowo-siarkowym ogrzewać w łaźni wodnej lub na płytce elektrycznej w ciągu  $1\text{ min}$ , w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , mieszając mieszadłem wg 2.2d). Następnie umieścić tygiel na trójkącie kaolinowym i powoli ogrzewać palnikiem gazowym, przystawiając płomień od góry, aż do zapalenia się próbki. Pozostałość kokosową rozpuścić w kwasie solnym wg 2.3f) i oznaczyć w

otrzymanym roztworze zawartość żelaza wg PN-73/C-04586/05.

Jeżeli oleje przepracowane zawierają więcej niż  $0,01\%$  żelaza, próbki pobrane do przygotowania wzorców należy rozcieńczyć olejem podstawowym wg 2.3a) tak, aby otrzymane oleje wzorcowe pokrywały cały badany zakres stężeń żelaza.

Następnie do każdego oleju wzorcowego dodać wzorca wewnętrznego wg 2.3b) w takiej ilości, aby zawartość kobaltu w olejach wzorcowych wynosiła  $0,1\%$ .

Całość ogrzewać w ciągu  $15 \pm 20\text{ min}$  w temperaturze nie wyższej niż  $60^\circ\text{C}$  przy ciągłym mieszaniu mieszadłem wg 2.2d).

Przygotowane wzorce mogą być stosowane w ciągu 12 miesięcy od chwili sporządzenia.

2.6. Przygotowanie dolnych elektrod. Do kraterka dolnej elektrody wprowadzić z mikrobiurety  $0,05\text{ cm}^3$  roztworu buforowego wg 2.3d), a następnie suszyć elektrodę w suszarce, w temperaturze  $100 \pm 110^\circ\text{C}$  przez  $1\text{ h}$ . Przygotowaną w ten sposób elektrodę przechowywać w eksykatorze do chwili jej użycia.

2.7. Warunki pomiaru spektrograficznego. Przy stosowaniu spektrografu Q-24 i generatora łuku prądu zmiennego ABR-3 ustalić następujące warunki pomiaru:

a) szerokość szczeliny spektrografu,  $\text{mm} - 0,015$ ,

b) wysokość szczeliny spektrografu,  $\text{mm} - 1,0$ ,

c) wzbudzenie badanej próbki przy zamkniętej szczelinie spektrografu (przediskrzenie)

- czas,  $\text{s} - 90$ ,

- natężenie prądu,  $\text{A} - 3$ ,

d) wzbudzenie badanej próbki przy otwartej szczelinie spektrografu (ekspozycja)

- czas,  $\text{s} - 90$ ,

- natężenie prądu,  $\text{A} - 6$ .

Przy stosowaniu innego spektrografu i innego generatora łuku, należy tak ustalić parametry układu optycznego i parametry elektryczne źródła wzbudzenia, aby w całym wymaganym zakresie stężeń otrzymać na płycie spektrograficznej odpowiednią intensywność zacinienia linii żelaza, tj.  $10 \pm 70\%$  transmitancji.

### 2.8. Wykonanie oznaczania

2.8.1. Wprowadzanie wzorca wewnętrznego do próbki badanego produktu. W zlewce pojemności  $50\text{ cm}^3$  odważyć z dokładnością do  $0,0002\text{ g}$   $10\text{ g}$  badanego produktu i dodać wzorca wewnętrznego wg 2.3b) w takiej ilości, aby zawartość kobaltu w próbce wynosiła  $0,1\%$ . Całość ogrzewać w temperaturze nie wyższej niż  $60^\circ\text{C}$  przez  $15 \pm 20\text{ min}$  przy ciągłym mieszaniu mieszadłem wg 2.2d).

2.8.2. Pomiar spektrograficzny. Pobrać pipetą  $0,1\text{ cm}^3$

badanego produktu przygotowanego wg 2.8.1 i wprowadzić do kraterka dolnej elektrody.

Elektrody umocować na statywie spektrografu tak, aby odległość między nimi wynosiła 1,5 mm, a obraz elektrod został zogniskowany w środku kolimatora.

Uruchomić generator łuku prądu zmiennego i ustalić warunki pomiaru spektrograficznego wg 2.7c) (okres przed-iskrzenia), a następnie odsłonić szczelinę spektrografu i stopniowo, w ciągu 5 s, przejść do warunków pomiaru wg 2.7d) okres ekspozycji).

Dla każdej próbki badanego produktu oraz olejów wzorcowych wykonać co najmniej trzy równoległe pomiary spektrograficzne, biorąc do każdego pomiaru świeże porcje próbki oraz nowe elektrody.

Oleje przepracowane, zawierające żelazo w ilościach powyżej 0,01%, należy odpowiednio rozcieńczyć olejem podstawowym wg 2.3a).

W celu zwiększenia dokładności oznaczania żelaza w tych olejach, pomiary spektrograficzne należy wykonywać dla 2 + 3 różnych rozcieńczeń, co umożliwia odczytywanie wyników z różnych miejsc krzywej analitycznej.

**2.8.3. Obróbka płyt spektrograficznych.** Po naświetleniu płytę spektrograficzną wywołać w temperaturze  $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Czas wywołania zależy od rodzaju użytego wywoływacza.

Podczas wywoływania utrzymywać wywoływacz nad płytą w ciągłym ruchu przez kołysanie kuwety.

Wywoływacz służy do jednorazowego użytku.

Po wywołaniu płytę wypłukać w bieżącej wodzie i utrwalic w utrwalaczu uniwersalnym. Utrwalacza można używać kilkakrotnie. Następnie płytę płukać w bieżącej wodzie przez około 20 min, po czym wysuszyć.

**2.8.4. Fotometrowanie.** Prąd do zasilania żarówki mikrofotometru czerpać z akumulatorów o dużej pojemności lub z sieci poprzez układ transformująco-stabilizujący.

Mikrofotometr nastawić tak, aby wysokość szczeliny wynosiła 14 mm, szerokość 0,25 mm, a powiększenie 20.

Przed rozpoczęciem pomiaru należy fotoogniwo mikrofotometru naświetlać co najmniej przez 10 min.

W każdym widmie fotometrować w zakresie  $10 \pm 70\%$  transmitancji intensywność zaczernienia linii Fe 259,94 nm i Co 258,72 nm.

Odczytów dokonywać na logarytmicznej skali zaczernień mikrofotometru, która wskazuje zaczernienie (S) fotome-

trowanych linii analitycznych żelaza i porównawczych kobaltu pomnożone przez 100.

**2.9. Wykreślanie krzywych analitycznych.** Dla każdego widma próbek olejów wzorcowych obliczyć różnicę zaczernienia ( $\Delta S$ ) linii analitycznej żelaza i linii porównawczej kobaltu wg wzoru

$$\Delta S = S_a - S_w$$

w którym:

$S_a$  - odczyt na skali mikrofotometru dla linii Fe 259,94 nm,

$S_w$  - odczyt na skali mikrofotometru dla linii porównawczej Co 258,72 nm.

Do wykreślenia krzywej analitycznej przyjąć średnią arytmetyczną różnicy zaczernień co najmniej trzech pomiarów spektrograficznych poszczególnych olejów wzorcowych wykonanych za każdym razem dla świeżej porcji wzorca.

Na podstawie znanego stężenia żelaza w olejach wzorcowych (c) oraz obliczonych dla nich średnich arytmetycznych różnic zaczernień ( $\overline{\Delta S}$ ) wykreślić krzywą analityczną w układzie  $\overline{\Delta S} = f(\lg c)$ .

Na osi odciętych odłożyć logarytm ze stężenia żelaza ( $\lg c$ ), a na osi rzędnych różnicę zaczernień ( $\overline{\Delta S}$ ).

**2.10. Obliczanie wyników.** Dla każdego z trzech widm próbki badanego produktu obliczyć różnicę zaczernień  $\Delta S$  wg wzoru podanego w 2.9.

Dla obliczonej wartości  $\Delta S$  odczytać z wykresu krzywej analitycznej odpowiadającą jej wartość  $\lg c$  lub, jeżeli do wykreślenia krzywej analitycznej zastosowano siatkę półlogarytmiczną, wartość c w procentach.

W przypadku rozcieńczenia badanego produktu, wielkość rozcieńczenia uwzględnić przy odczytywaniu wyników.

**2.11. Wynik końcowy oznaczania.** Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej trzech równoległych oznaczeń, nie różniących się od ich średniej arytmetycznej więcej niż podano w tabelicy.

Zawartość żelaza %	Dopuszczalna różnica wyników od ich średniej arytmetycznej %
$0,0002 \pm 0,001$	25
$0,001 \pm 0,01$	20

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Technologii Nafty.

2. Normy i dokumenty związane

PN-66/C-04000 Ropa naftowa i przetwory naftowe. Pobieranie próbek

PN-73/C-04586/05 Woda i ścieki. Badanie zawartości żelaza. Oznaczanie żelaza ogólnego i rozpuszczonego powyżej 10 mg/dm<sup>3</sup> metodą wersenianową

BN-77/0535-46 Przetwory naftowe. Ocena stopnia prze-

pracowania olejów do silników z zapłonem samoczynnym

3. Dokumenty zagraniczne

USA UOP Method 714-71 Metals in miscellaneous samples by emission spectroscopy

4. Autorzy projektu normy - inż. Kazimierz Stryjewski, dr inż. Bronisława Paluszkiewicz, mgr Irena Koblańska - Instytut Technologii Nafty.