

Dunja Šeremešić, Vinko Rukavina, Tatjana Tomić, Nada Uzorinac Nasipak

ISSN 0350-350X

GOMABN 50, 3, 243-250

Stručni rad / Professional Paper

UDK 665.7.038.7 : 543.42 : 543.544.5.068.7 : .001.37

POBOLJŠANJE POSTOJEĆEG POSTUPKA ODREĐIVANJA INDIKATORA U PLINSKIM ULJIMA

Sažetak

U cilju ujednačavanja kriterija kod identifikacije plinskih ulja i sprječavanju njihovog nenamjenskog korištenja, u zemljama EU plinska ulja označavaju se indikatorom - Euromarkerom. To je fiskalni marker definiran Europskom direktivom (2006/428/EC) za plinska ulja i kerozin [1]. Referentna metoda za indikator u Europskoj uniji je HPLC metoda dok je u RH važećim zakonskim aktima propisana HRN 1110 (UV/Vis spektrofotometrija) te spomenuti indikator [2]. U radu su na temelju ispitanih parametara validacije UV/Vis spektrofotometrijske metode i kromatografske metode (HPLC) [3] opisane njihove prednosti i nedostaci.

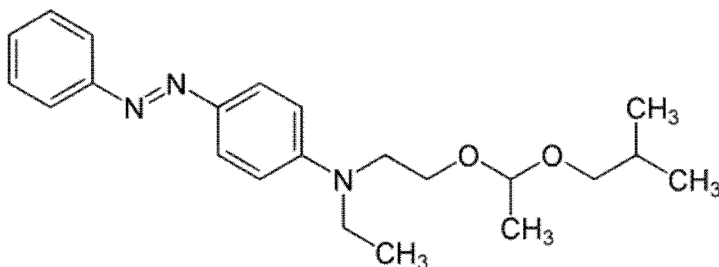
IMPROVEMENT OF REFERENCE METHOD FOR DETERMINATION OF FISCAL MARKER IN GAS OIL

Abstract

In order to coordinate the criteria on the identification of gas oils (heating oil, blue diesel) and preventing their non-dedicated use, gas oils are marked with Euromarker in the EU countries. That is a fiscal marker defined by the European Directive (2006/428/EC) for gas oils and kerosine. The reference method for the indicator in the EU is a HPLC method, while in Croatia the valid legal regulations prescribed by HRN 1110 (UV / Vis spectroscopy) and mention the indicator [2]. The paper described advantages and disadvantages of UV / Vis and chromatographic (HPLC) [3] methods based on the examined validation parameters.

Uvod

Prema Zakonu o trošarinama oporezivi su proizvodi energenti koji se koriste kao pogonsko gorivo ili kao gorivo za grijanje i električnu energiju. Na visinu stopa poreza utječu namjena proizvoda i ekološki razlozi. Plavi dizel je plinsko ulje koje se koristi u poljoprivredi, ribolovu i akvakulturi i ima visinu trošarine 0,0, a loživo ulje ekstra lako 0,3, što ih svrstava u energente sa smanjenom stopom poreza. Da bi se spriječila zlouporaba i nenamjensko korištenje ovih goriva, ona se boje prikladnom bojom i označavaju indikatorom (fiskalni marker) [4]. Fiskalni marker propisan u EU (Euromarker) je Solvent Yellow 124, kemijske strukture prikazane na slici 1.



Slika 1: N-Etil-N-[2-[1-(2-metilpropoksi)etoksi]etil]-4-fenildiazenilanilin (N-Ethyl-N-[2-[1-(2-methylpropoxy)ethoxy]ethyl]-4-phenyldiazenylaniline) (IUPAC nomenklatura)

Fiskalni marker, označavanje i nadzor nad korištenjem plinskih ulja u RH propisuju Pravilnik o trošarinama (za loživo ulje ekstra lako) i Pravilnik o primjeni Zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojano plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu i akvakulturi [5,6]. Referentna metoda za indikator u Europskoj uniji je HPLC analiza (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti) dok je u RH važeća norma HRN 1110 koja se temelji na metodi UV/Vis spektrofotometrije. Izbor optimalne metode vrlo je važan za rad pojedinog laboratorija pa se u skladu s programom osiguravanja kvalitete on temelji na znanstvenim i stručnim podacima koje treba prilagoditi praktičnim uvjetima kao što su vrijeme i cijena analize, točnost i preciznost instrumenta te iskustvo i vještina analitičara [7]. U ovom radu ispitani su parametri validacije spektrofotometrijske UV/Vis i HPLC metode te opisane njihove prednosti i nedostaci.

Metode

Princip UV/Vis metode

UV/Vis ispitivanja su izvedena na spektrofotometru Lambda 20 tvrtke Perkin Elmer. U lijevak za odjeljivanje odmjeri se pipetom 10 mL profiltriranog uzorka za ispitivanje i doda 10 mL otopine kloridne kiseline. Sadržaj lijevka za odjeljivanje snažno se ručno tresu 15 minuta, a zatim ostavi da se slojevi potpuno odvoje. Mjerenje se provodi u vremenu do 15 minuta nakon odvajanja slojeva. Donji vodeni sloj se filtrira i prenese u čašice, a iz njih u kivete za spektrofotometrijsko mjerenje.

Spektrofotometrom se mjeri apsorbancija u otopini na valnoj duljini 520 nm, u odnosu na referentnu otopinu. Na toj valnoj duljini instrument ima najveću osjetljivost za zadano mjerno područje.

Princip HPLC metode

HPLC ispitivanja izvedena su na tekućinskom kromatografu Agilent 1100, modularnom instrumentu koji se sastoji od visokotlačne pumpe, automatskog injektora, separacijske kolone punjene silika gelom, UV/Vis detektora te računalne jedinice s programom za sakupljanje i obradu podataka. Pokretna faza bila je smjesa 98 % toluen / 2 % etil acetat. Korištena otapala su kromatografske čistoće. Brzina protoka pokretne faze bila je 0,5 ml/min, a vrijeme trajanja analize 20 min. Kolona je termostatirana na 300 °C. Valna duljina određivanja je 450 nm, a određena je prema maksimumu apsorbancije ispitivanog sastojka. Uz 450 nm, praćena je apsorbancija i na 410 nm kao kontrola ukoliko bi došlo do koeluiranja više komponenti na 450 nm. Kvantifikacija se izvodila metodom vanjskog standarda u 5 kalibracijskih razina u području koncentracija od 1,0 do 10,0 mg/L.

Priprema uzorka

Uzorak plinskog ulja prije analize filtrira se kroz filtar veličina pora od 0,45 µm kako bi se uklonila moguća kruta onečišćenja. Uzorak se zatim injektira na kromatografsku kolonu te se simultano prati odziv na dvije valne duljine: 450 nm (mjerna) i 410 nm (kontrolna). Iz površine kromatografske krivulje preko računalnog programa izračuna se koncentracija indikatora u mg/L.

Eksperimentalni dio

Ispitani su parametri validacije standardne metode HRN 1110 i nestandardne HPLC metode objavljene u znanstvenoj literaturi [8].

1.Točnost

Točnost analitičkog postupka definirana je slaganjem između očekivane (stvarne) vrijednosti i dobivene vrijednosti. Pripremljeno je pet uzoraka standarda, različitih koncentracija koje pokrivaju područje određivanja indikatora Solvent Yellow 124 (proizvođač Johnn Hogg) u plinskim uljima. Svaki uzorak analiziran je spektrofotometrijski i kromatografski (tablice 1 i 2).

Tablica 1: UV/Vis spektrofotometrija

<i>i</i>	<i>x</i> (mg/L)	<i>c</i> (mg/L)	<i>R_f</i> (%)
1	0,53	0,41	78
2	1,05	1,12	107
3	2,1	2,07	98
4	5,25	5,14	98
5	10,5	10,52	100

Tablica 2: HPLC (tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti)

<i>i</i>	<i>x</i> (mg/L)	<i>c</i> (mg/L)	<i>Rf</i> (%)
1	0,53	0,50	94
2	1,05	1,02	97
3	2,1	2,00	95
4	5,25	4,94	94
5	10,5	9,83	94

i pripremljena koncentracija standarda
x očekivana koncentracija standarda
c dobivena vrijednost
Rf iskorištenje

Prosječna vrijednost iskorištenja (određena s vjerojatnošću 95 %) za obje metode u skladu je s granicama prihvatljivosti (procjena *American Association Of Official Analytical Chemists* – AOAC za srednje iskorištenje iznosi 80-110 %) [9,10].

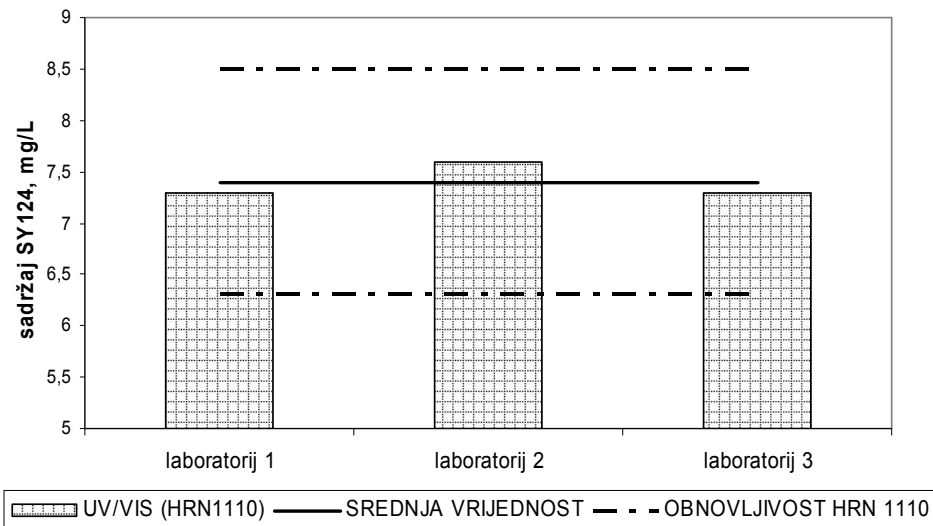
2. Preciznost

Mjere preciznosti su *ponovljivost* i *obnovljivost rezultata* mjerenja, a definirane su metodom ispitivanja. *Ponovljivost* predstavlja razliku između uzastopnih rezultata ispitivanja dobivenih od istog analitičara pod istim radnim uvjetima na istom uzorku. Ispitana je ponovljivost na uzorku plinskog ulja i izračunata srednja vrijednost, standardna devijacija (SD) i relativna standardna devijacija (RSD) (tablica 3).

Tablica 3: Ponovljivost UV/Vis i HPLC metode

METODA	UV/Vis	HPLC
<i>i</i>	<i>c</i> (mg/L)	<i>c</i> (mg/L)
1	9,9	7,56
2	9,4	7,56
3	9,1	7,54
4	9,6	7,56
5	9,1	7,55
6	9,2	7,59
7	9,1	7,56
8	9,2	7,63
9	9,2	7,59
10	9,0	7,60
<i>c</i> (sr)	9,3	7,57
SD	0,3	0,03
RSD %	3,0	0,3

Ponovljivost prema HRN 1110 metodi iznosi 0,5 mg/L, a prema HPLC metodi iznosi 0,16 mg/L. Ponovljivost rezultata (određena s vjerojatnošću od 95 %) u skladu je sa zahtjevima metoda i granicama prihvatljivosti za RSD vrijednosti (procjena AOAC za RSD iznosi 11 %). *Obnovljivost* rezultata predstavlja razliku između uzastopnih rezultata ispitivanja dobivenih od različitih analitičara u različitom laboratoriju, na istom uzorku. Organizirano je međulaboratorijsko ispitivanje prema HRN 1110 metodi u kojemu su sudjelovala tri laboratorija. Izračunate su srednja vrijednost i standardna devijacija obnovljivosti (slika 2). Obnovljivost prema HRN 1110 iznosi 1,1 mg/L. Rezultati dobiveni prema HRN 1110 u sva tri laboratorija koji primjenjuju ovu metodu su obnovljivi. Obnovljivost za HPLC metodu se nije mogla odrediti s obzirom da postoji samo jedan laboratorij koji izvodi analize ovom metodom.



Slika 2: Obnovljivost ispitivanja sadržaja indikatora SY124 u loživom ulju ekstra lakom UV/VIS metodom

3. Linearnost

Pripremljeno je pet standardnih otopina indikatora Solvent Yellow 124 koje pokrivaju područje određivanja. Dobivene su kalibracijske krivulje i matematičke jednadžbe koje definiraju kalibracijske krivulje i izračunati su koeficijenti determinacije. Tablica 4 sadrži podatke koji su korišteni za određivanje linearnosti UV/Vis i HPLC metode. Za obje metode izračunat je koeficijent determinacije $R^2 > 0,99$, što potvrđuje njihovu linearnost u području određivanja.

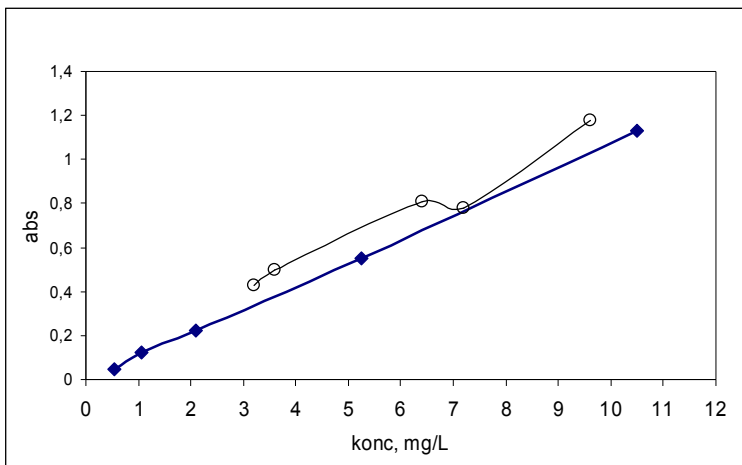
4. Selektivnost

Selektivnost je mogućnost metode da pod deklariranim uvjetima točno i specifično odredi željeni analit u prisutnosti ostalih komponenata koje se mogu očekivati u matriksu uzorka (nečistoće, pomoćne komponente, degradacijski produkti) [9,10].

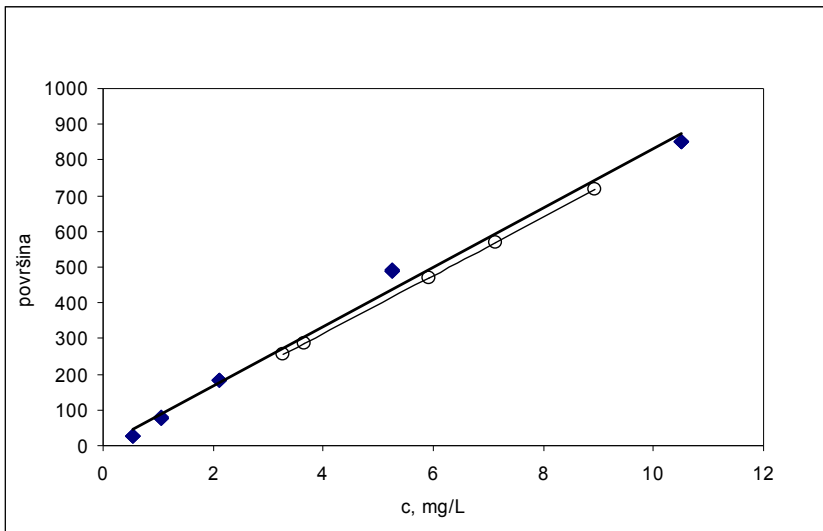
Plinsko ulje je složena matrica koja osim indikatora sadrži crvenu/plavu boju, dizelsko gorivo, ali i aditive koji mogu utjecati na krajnji rezultat. U realnom uzorku može doći do intreferencija kojih u standardnim otopinama nema pa je mjerenje realnih uzoraka izloženo sustavnoj pogrešci koja je od uzorka do uzorka manja ili veća. Namiješano je pet realnih uzoraka različitih koncentracija indikatora Solvent Yellow 124 u radnom području kako bi se dobio uvid koliki je odziv instrumenta kada je indikator namiješan u matrici - plinskom ulju. Izmjerena je apsorbancija i snimljeni su kromatogrami. Sve izmjerene vrijednosti realnih uzoraka unesene su na kalibracijske krivulje obaju metoda kako bi se uvidjela eventualna odstupanja (slike 3a i 3b).

Tablica 4: Podaci za određivanje linearnosti UV/Vis i HPLC metode; *i* - kalibracijska točka, *y* - odziv instrumenata (apsorbancija, površina)

i	Konc. (teor), mg/L	UV/Vis	HPLC
		y (aps.)	y (površina)
1	0,53	0,0442	26,52
2	1,05	0,1208	78,47
3	2,1	0,2222	182,20
4	5,25	0,5524	487,74
5	10,5	1,1312	852,51



Slika 3a: Kalibracijska krivulja UV/Vis metode i dobivene točke odziva za realne uzorke (označene o).



Slika 3b: Kalibracijska krivulja HPLC metode i dobivene točke odziva za realne uzorke (označene o).

Pomak na kalibracijskoj krivulji UV/Vis (slika 3a) ukazuje na prisutnost interferencija kojih u standardnim otopinama nema. Snimanjem kromatograma realnog uzorka može se nedvosmisleno potvrditi da nema pikova koji koeluiraju, tj. imaju isto ili slično vrijeme zadržavanja (slika 3b). Time je potvrđeno da je metoda selektivna. Ispitani validacijski parametri (tablica 5) potvrđuju primjenjivost obje metode kod određivanja indikatora.

Tablica 5: Ispitani validacijski parametri

PARAMETAR VALIDACIJE	DOBIVENI PODACI			PRIHVATLJIVOST
	Faktor iskorištenja:	HRN 1110	HPLC	
TOČNOST		96 %	95 %	DA
PRECIZNOST: PONOVLJIVOST	RSD:	3,0%	0,3%	DA
OBNOVLJIVOST	Prikazana na slici:	2	-	DA
LINEARNOST	Koeficijent determinacije:	0,9996	0,9924	DA
SELEKTIVNOST	Prikazana na slici:	3a	3b	DA

Zaključak

Kratka priprema uzorka i selektivnost HPLC metode čimbenici su koji govore u prilog odabira ove metode za određivanje indikatora u plinskim uljima. Ugrađena je u INA normu pa laboratorij može ispitivanja provoditi prema obje metode. U budućnosti bi trebalo razmotriti mogućnost uvrštenja HPLC metode u zakonske akte.

Literatura

- [1] Odluka Europske Komisije 2006/428/EC.
- [2] HRN 1110:2002 Tekući naftni proizvodi – Određivanje prisutnosti i količine indikatora u tekućim naftnim gorivima.
- [3] INTERNA METODA-50340082-158-09 - Određivanje indikatora (Solvent yellow 124) u plinskim uljima i petroleju.
- [4] Zakon o trošarinama, NN br. 83, 15.7.2009.
- [5] Pravilnik o trošarinama, NN br. 1, 2.1.2010.
- [6] Pravilnik o primjeni Zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojano plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovu i akvakulturi, NN br. 1, 2.1.2010.
- [7] M. Kaštelan Macan, Kemijska analiza u sustavu kvalitete, Školska knjiga, Zagreb 2003.
- [8] T. Linsinger, G. Koomen, H. Erteborg, G. Roebben, G. Kramer, A. Lamberty, Institute for Reference Materials and Measurements; Validation of the Draft Community Reference Method for the determination of Solvent Yellow 124 in gas oil (Euromarker), Annex F.
- [9] K. Lazarić, V. Gašljević, Validacija analitičkih metoda, HMD, Zagreb 2001.
- [10] D. Doležal, T. Tomić, Validation Procedures for Determination of Total Organic Carbon in Water, XVII IMEKO World Congress Metrology in the 3rd Millennium, Dubrovnik, Croatia, 2003.

UDK	ključne riječi	key words
665.7.038.7	aditiv indikator fiskalnog statusa produkta	fiscal marker
543.42	spektrometrija UV/Vis	spectrometry UV/Vis
543.544.5.068.7	tekućinska kromatografija visoke razlučivosti	high performance liquid chromatography HPLC
.001.37	gledište komparativne evaluacije	comparative evaluation viewpoint

Autori/Authors

Dunja Šeremešić, dipl. ing, Vinko Rukavina, dipl. ing., dr. sc. Tatjana Tomić, dipl. ing., Nada Uzorinac Nasipak, ing.; E-mail: dunja.seremesic@ina.hr
 INA Industrija nafte d.d., Centralni ispitni laboratorij, Zagreb, Hrvatska

Primljeno/Received

1.10.2010.

Prihvaćeno/Accepted

26.4.2011.