

Mateja Djetelić Ibrahimpašić, Anita Štrkalj, Ana Vuković, Ivan Boras,
Ana Škrobica

ISSN 0350-350X

GOMABN 52, 1, 29-34

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

ODREĐIVANJE NISKIH KONCENTRACIJA ARSENA U LAKOM BENZINU GFAAS TEHNIKOM

Sažetak

Osnovu postrojenja za izomerizaciju lakog benzina u rafinerijama nafte čine reaktori koji su napunjeni platinskim katalizatorom. Glavni katalitički otrovi za ovu vrstu katalizatora su već u malim količinama voda, sumpor, oksigenati i dušik. Međutim, negativni učinak na aktivnost katalizatora imaju i metali. Arsen, kao jedan od metalnih otrova, štetan je već u $\mu\text{g/l}$ te ga je potrebno precizno detektirati kako bi se skupi platinski katalizator mogao pravodobno zaštititi.

U radu je prikazan postupak određivanja niskih koncentracija arsena u lakom benzinu (red veličine $\mu\text{g/l}$). Korištena je metoda atomske apsorpcijske spektrometrije uz primjenu grafitne peći (GFAAS). GFAAS tehnika je pogodna za određivanje tragova metala u frakcijama nafte i naftnim produktima i dobra je alternativa razmjerno skupoj spektrometriji masa s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS). Uzorak je stabiliziran miješanjem propisanih volumena uzorka s propan-1-olom i vodenom otopinom nitratne kiseline, pri čemu nastaje stabilna mikroemulzija (jedna faza). Kao modifikator je korištena otopina $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Validacija metode uključuje stabilnost mikroemulzije, područje linearnosti, iskorištenje, preciznost, granicu detekcije i granicu kvantifikacije.

Ključne riječi: izomerizacija, platinski katalizator, arsen, benzin, GFAAS, validacija

Uvod

Postrojenje za izomerizaciju lakog benzina u Rafineriji nafte Sisak (RNS) sagrađeno je u ožujku 2011. godine, a pušteno je u rad u siječnju 2012. godine. Postrojenje se sastoji od LNHT sekcije (hidroobrada lakog primarnog benzina, engl. light naphtha hydrotreating) i Penex sekcije (izomerizacija lakog benzina)¹. Penex sekcija provodi izomerizaciju benzina u svrhu povećanja oktanskog broja benzina sa 70 na 90 pretvorbom ravnolančanih C5/C6 ugljikovodika u razgranate. Sirovina za Penex sekciju prethodno se obrađuje na sekciji LNHT kako bi se uklonili katalitički otrovi: metali (As, Hg, Pb, Ca, Na i Si), koji uzrokuju trajnu deaktivaciju katalizatora, te organski sumpor, dušik i kisik koji su privremeni otrovi.

Produkt izomerizacije benzina naziva se izomerizat, a sastoji se najvećim dijelom od komponenti visokog oktanskog broja 2,2 - dimetilbutana i 2,3 - dimetilbutana.

Katalizator postrojenja Izomerizacija u RNS jedan je od novijih tipova katalizatora za reakcije izomerizacije ugljikovodika prisutnih u lakom primarnom benzinu. Sastoji se od metala i nosača. Metalnu ulogu katalizatora ima platina, dok ulogu nosača ima visoko aktivni klorirani aluminijev oksid (Al_2O_3). Kiselost katalizatora povećava se halogeniranjem aluminijevog oksida, tj. dodavanjem organskog klorida u sirovinu, koji se na reaktorskim temperaturama raspada do HCl. Iako se aktivnost katalizatora održava kontinuiranim dodavanjem klorida te podešavanjem temperature procesa, važno je da katalizator dugotrajno zadrži sposobnost provođenja reakcija izomerizacije. Teški metali, pa tako i arsen, trajni su otrovi za katalizatore na osnovi platine². Atomi platine, aktivni u željenim katalitičkim reakcijama, uključeni su u kemisorpciju reaktanata (kao i otrova) preko svojih orbitala. U skladu s time, bilo koja kemijska vrsta, koja ima odgovarajuću elektronsku konfiguraciju, npr. slobodnu orbitalu ili slobodan elektron, ili višestruku vezu (CO, olefini, itd.) može se smatrati potencijalnim otrovom za katalizator.

Arsen, u obliku AsH_3 , sa svojim slobodnim elektronskim parom, jaki je otrov za reakcije hidrogenacije koje se odvijaju na metalnom dijelu platinskih katalizatora³. Kako je arsen prisutan u sirovini u vrlo malim koncentracijama, utjecaj deaktivacije postaje primjetan tek nakon nekog vremena, kada se i koks može smatrati uzrokom pada aktivnosti katalizatora. S obzirom da je arsen trajni katalitički otrov i ne može se ukloniti, katalizator nepovratno gubi željenu katalitičku aktivnost i mora se zamijeniti svježim, što za sobom vuče velike financijske posljedice. Kako bi se skupi katalizator mogao pravodobno zaštititi, arsen je potrebno precizno detektirati u sirovini.

Atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (GFAAS) zbog svoje osjetljivosti uspješno se koristi u analitici naftnih produkata (granice detekcije u području od $\mu\text{g/l}$ do ng/l)⁴. GFAAS omogućuje visoku selektivnost, jednostavnost, rad sa složenim matricama i relativno niske cijene opreme za rutinske analize. Izravne analitičke tehnike u rutinskoj analizi imaju prednost pred tehnikama koje zahtijevaju značajnu pripremu uzorka. Kod izravnog određivanja metala u naftnim produktima zastupljeno je nekoliko općenitih problema kao što su hlapljivost, zapaljivost i nemiješanje s vodom, poteškoće pri uvođenju uzorka zbog niske viskoznosti i površinske napetosti, prekomjerno širenje goriva tijekom termičke predobrade u GFAAS zbog temperaturnog gradijenta (u slučaju korištenja longitudinalno grijanog atomizatora).

Kod uzoraka razrijeđenih organskim otapalima često u kratkom vremenu dolazi do promjene koncentracije analita zbog hlapljivosti otapala i/ili vezanja tragova metala na stijenke posude u kojoj se nalazi uzorak. Upotreba emulzija i mikroemulzija pokazale su se najučinkovitijima jer ne zahtijevaju dugotrajnu pripremu uzorka a smanjen je rizik od gubitaka isparavanjem ili sorpcijom^{5,6}.

Eksperimentalni dio

Metode i materijali

Mjerenja su provedena korištenjem atomskog apsorpcijskog spektrometra Zeenit 650 (Analytik Jena) opremljenim Zeeman korekcijom pozadinskog zračenja. Korištena je arsenova šuplja katodna lampa (HCL) pri struji od 10 mA. Mjerenja su provedena pri valnoj duljini 193,7 nm sa širinom pukotine 0,8 nm. Argon čistoće 99,999 % (Messer) s brzinom protoka 2 l/min korišten je u svim fazama, osim tijekom atomizacije kada je protok zaustavljen.

Korištene su kemikalije visoke čistoće. Komercijalno dostupne kemikalije korištene su bez prethodnog pročišćavanja. Za pripremu standarda, mikroemulzija i otopine modifikatora korištena je ultra čista voda vodljivosti $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ iz sustava za pročišćavanje (TKA Smart2Pure System). Korišteno laboratorijsko posuđe bilo je namočeno u 5 % HNO_3 najmanje 24 h i isprano ultra čistom vodom prije upotrebe. Korišteno je stakleno posuđe A klase. Radni standardi priređeni su razrjeđenjem otopine arsena koncentracije 1000 mg/l (Fluka, NaAsO_2) s 0,5 % HNO_3 . Kao modifikator je korištena 2 g/l otopina $\text{Pd}(\text{NO}_3)$ (Merck) u 0,5 % HNO_3 .

Uzorci za analizu (sirovina za izomerizaciju) uzorkovani su u Rafineriji nafte Sisak. Uzorci su stabilizirani odmah nakon uzorkovanja.

Stabilizacija uzoraka

Uzorci su stabilizirani odmah nakon uzorkovanja miješanjem 3 ml uzorka s 6,4 ml propan-1-ola i 600 μl otopine nitratne kiseline (0,014 mol/l). Nakon miješanja dobivena je prozirna otopina (mikroemulzija).

Tablica 1: Temperaturni program za određivanje arsena u uzorcima sirovine za izomerizaciju stabiliziranim kao mikroemulzija

Korak	Temperatura / °C	Podizanje temperature / °C s ⁻¹	Vrijeme održavanja temperature / s
Sušenje	75	1	5
Sušenje	150	2	3
Piroliza	947	100	25
Nuliranje („auto-zero“)	947	0	5
Atomizacija	2400	1000	3
Čišćenje	2650	1000	3

Postupak određivanja arsena

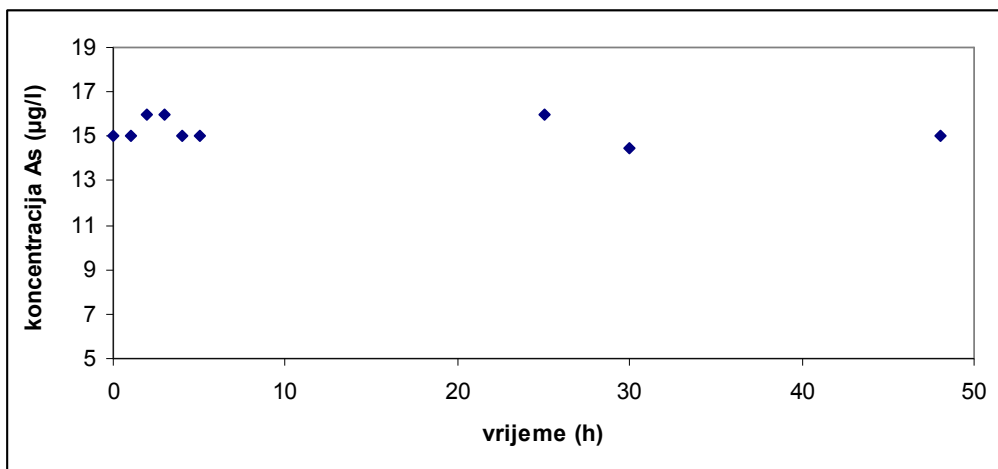
Za kalibraciju je korišten anorganski standard arsena. Priređena je otopina od 10 $\mu\text{g}/\text{l}$, a daljnja razrjeđenja provođena su instrumentom. Prema literaturnim podacima⁵, potrebno je minimalno 30 μl stabiliziranog uzorka (mikroemulzije) kako bi se postigla zadovoljavajuća osjetljivost.

Maksimalni volumen koji se može injektirati u atomizator je 40 μl , tako da je konačni omjer volumena uzorka i modifikatora korišten za analizu 35 μl : 5 μl (injektirana su tri alikvota). U tablici 1 prikazan je temperaturni program korišten za određivanje arsena u uzorcima sirovine za izomerizaciju.

Rezultati i rasprava

Stabilnost otopina

Metodom koju su opisali Becker i suradnici (stabilizacija uzorka mikroemulzijom)⁵ dobivena je bistra i prozirna otopina. Zbog minimalne pripreme uzorka smanjena je mogućnost gubitaka i kontaminacije, koji su mogući kod različitih priprema uzorka poput ekstrakcije, spaljivanja i kemijske mineralizacije. S obzirom na mali faktor razrjeđenja, priprema uzorka ne smanjuje značajno granicu detekcije. Promatrana je koncentracija analita u mikroemulziji u razdoblju od 3 dana. Na slici 1 prikazana je koncentracija dobivena za As tijekom 48 sati u uzorku benzina pripremljenom kao mikroemulzija u koji je dodan anorganski standard koncentracije 16 $\mu\text{g/l}$. Uočena je stabilnost tijekom 48 sati, što je dovoljno za rutinske svrhe.



Slika 1: Ispitivanje stabilnosti mikroemulzije: koncentracija anorganskog standarda As (16 $\mu\text{g/l}$) u mikroemulziji tijekom 48 sati.

Temperaturni parametri

U prvom stupnju (sušenje) polako je podizana temperatura kako bi se spriječio gubitak uzorka zbog prskanja i omogućilo adekvatno uklanjanje hlapljivih komponenti matrice. Injektirana su tri alikvota od 35 μl uzorka + 5 μl modifikatora. Zbog visoke hlapljivosti arsena, temperatura pirolize u GFAAS analizi trebala bi biti što je niža moguća kako bi se izbjegli gubici analita, ali ipak dovoljno visoka za potpuno uklanjanje matrice.

Prema literaturnim podacima, mjerenje analitičkog signala As u uzorku benzina moguće je jedino pri temperaturama pirolize višim od 900 °C zbog visokog pozadinskog zračenja uzrokovanog isparavanjem matrice pri nižim temperaturama pirolize. Postupnim optimiranjem uvjeta za temperaturu pirolize odabrana je temperatura od 947 °C, a za temperaturu atomizacije 2400 °C (tablica 1).

Arsen je poznat kao hlapljivi element, značajni gubici arsena zabilježeni su već pri niskim temperaturama (200 °C – 400 °C) ako se ne koristi modifikator, što znači da je kod određivanja arsena u naftnim proizvodima upotreba modifikatora obavezna. S obzirom da se za određivanje arsena u organskim matricama kao modifikator najčešće koristi paladij^{6,7}, u našem istraživanju korišten je Pd(NO₃)₂.

Validacija metode i određivanje arsena u uzorku lakog benzina

Za kalibraciju je korištena standardna otopina arsena. Postignuta je linearnost u koncentracijskom području do 20 µg/l (područje od interesa) s koeficijentom korelacije $r = 0,9995$. Granice detekcije (LOD) i kvantifikacije (LOQ) izračunate su iz 10 mjerenja slijepe probe (6,4 ml propan-1-ola + 600 µl 0,5 % HNO₃) i definirane su kao koncentracija arsena koja daje odziv ekvivalentan trima, odnosno deset standardnih devijacija srednje vrijednosti slijepih proba. Dobivene vrijednosti su 1,5 µg/l i 5,0 µg/l. Granice detekcije i kvantifikacije određene su i eksperimentalno, dobivene vrijednosti su 1 µg/l i 5,0 µg/l.

Prilikom određivanja As u uzorku lakog benzina (sirovine za izomerizaciju) nije detektiran arsen, što upućuje na to da arsena nema u ispitivanom uzorku ili je njegova koncentracija ispod granice detekcije.

S obzirom da u uzorku nije detektiran arsen, preciznost mjerenja (ponovljivost) izračunata je iz 10 uzastopnih mjerenja stabiliziranog realnog uzorka u koji je dodan anorganski standard arsena (10 µg/l). Preciznost mjerenja je definirana kao relativna standardna devijacija (RSD) mjerenja. Dobivena je vrijednost 9,0 %. Zbog nedostatka certificiranih materijala, točnost je provjerena određivanjem iskorištenja. Standardna otopina As koncentracije 16 µg/l dodana je u uzorak sirovine za izomerizaciju (n = 5) te je dobiveno iskorištenje od 94 %.

Zaključak

Određivanje arsena u naftnim derivatima grafitnom tehnikom AAS koristeći mikroemulzije može se smatrati zanimljivom alternativom za rutinske analize. Glavni cilj ovog rada, razvoj brze i pouzdane metode za određivanje arsena u sirovini za izomerizaciju, može se ostvariti priređivanjem mikroemulzije od uzorka i kalibracijom s anorganskim standardom u vodenoj otopini.

Postupak omogućuje određivanje s minimalnom pripremom uzorka i stabilizaciju uzorka na dovoljno dugačko vremensko razdoblje između pripreme uzorka i analize, smanjujući pogreške uzrokovane gubitkom analita. Upotreba kemijskog modifikatora je ključna za stabilizaciju analita. Upotreba anorganskih standarda u vodenim otopinama za kalibraciju uvelike smanjuje troškove i vrijeme analize.

Literatura

- ¹ Penex Process general operating manual, UOP LLC, 2009.
² Forzatti P., Lietti L., Catalysis Today **52**, 2, 165-181, 1999.
³ Dunleavy J. K., Platinum Metals Rev., **50**, 3, 156, 2006.
⁴ das Gracias Andrade Korn M., dos Santos D. S. S., Welz B., Vale M. G. R., Teixeira A. P., de Castro Lima D., Ferreira S. C., Talanta **73**, 1, 1–11, 2007.
⁵ E. Becker, R. T. Rampazzo, M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, M. M. da Silva, B. Welz, D. A. Katskov, Spectrochimica Acta Part B **66**, 5, 345-351, 2011.
⁶ Brandao G. P., de Campos R. C., Luna A. S., de Castro E. V. R., de Jesus H. D., Anal. Bioanal. Chem. **385**, 8, 1562-1569, 2006.
⁷ Reboucas M. V., Ferreira S. L. C., de Barros Neto B., Talanta **67**, 1, 195–204, 2005.

Autori

Mateja Djetelić Ibrahimpašić¹, Anita Štrkalj², Ana Vuković¹, Ivan Boras¹,
Ana Škrobica¹

¹INA d.d., Sektor Rafinerija nafte Sisak, Ante Kovačića 1, 44000 Sisak, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44000 Sisak, Hrvatska

mateja.djetelic@ina.hr, strkalj@simet.hr, ana.vukovic@ina.hr, ivan.boras@ina.hr,
ana.skrobica@ina.hr

Primljeno

2.10.2012.

Prihvaćeno

27.11.2012.