

Optimalizacja analizy elementarnej cieczy o wysokiej lotności

Optimization of elemental analysis of highly volatile liquids

Aleksandra Duda

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Analiza elementarna jest jedną z powszechnie wykonywanych analiz w laboratoriach. Pozwala ona na określenie składu pierwiastkowego badanej próbki. Szerokie spektrum dostępnych technik analitycznych powoduje, że można oznaczyć bardzo wiele pierwiastków. Dużą popularnością cieszą się analizatory elementarne CHNS, w różnej konfiguracji, w których dokonuje się analizy kilku wybranych pierwiastków w zależności od potrzeb danego laboratorium. W laboratorium Geochemii Nafty i Gazu bada się różne próbki pod kątem analizy elementarnej. Są to przede wszystkim skały, kerogen oraz ropy. Wyzwaniem jest oznaczanie próbek o znacznie wyższej lotności niż ropa. Bardzo lotne próbki sprawiają trudności w oznaczaniu składu elementarnego, ze względu na ubytek ich masy w czasie. Uzyskanie jak najbardziej miarodajnych wyników wymaga wielu powtórzeń. W celu poprawy wyników takich próbek poszukiwano sposobów przygotowania próbki, które umożliwią pozbycie się tego problemu. Jednym ze znalezionych rozwiązań jest przygotowanie próbki z zastosowaniem adsorbentu. Adsorbent nie wchodzi w reakcję z próbką i nie wpływa na końcowy wynik. W celu optymalizacji metodyki oznaczania próbek lotnych dokonano porównania między dwoma sposobami przygotowania próbki. Do badań wykorzystano metanol i toluen. Są to ciecze o wysokiej lotności, które są szeroko stosowane w przemyśle. Porównano wyniki badań uzyskane po klasycznym przygotowaniu próbek ciekłych i z zastosowaniem adsorbentu. Wykonano dziesięć powtórzeń dla każdego ze sposobów i substancji. Obliczone zostały parametry – m.in. średnia arytmetyczna, względne odchylenie standardowe, współczynnik zmienności. Wyniki badań wskazują na znacznie lepsze rezultaty dla metodyki z użyciem adsorbentu. Względne odchylenie standardowe dla sposobu z użyciem adsorbentu wynosi 0,01. Użycie adsorbentu pozwoliło na optymalizację analizy elementarnej próbek charakteryzujących się wysoką lotnością.

Słowa kluczowe: analiza elementarna, adsorbent, ciecze o wysokiej lotności.

ABSTRACT: Elemental analysis is one of the most common analyses performed in various laboratories, allowing to determine the elemental composition of the tested sample. The wide spectrum of available analytical techniques enables the determination of numerous elements. CHNS elemental analyzers are widely used in various configurations, analyzing depending on the needs of a given laboratory. In the Petroleum and Gas Geochemistry Laboratory, various samples are tested for elemental analysis. These are primarily rocks, kerogen, and crude oil. The challenge is to determine samples that are much more volatile than crude oil. Highly volatile samples present difficulties in determining the elemental composition due to mass loss over time, requiring multiple repetitions to obtain the most reliable results. To improve the accuracy of such analyses, methods of sample preparation were explored to mitigate this issue. One established method involves preparing the sample using an adsorbent, which does not react with the sample or affect the final result. To optimize the methodology for determining volatile samples, a comparison was made between two sample preparation methods. The tests used methanol and toluene, highly volatile liquids widely used in industry. The results obtained from conventional liquid sample preparation were compared with those using an adsorbent. Ten repetitions were performed for each method and substance. Parameters such as the mean, relative standard deviation, and coefficient of variation were calculated. The test results indicate significantly better results when an adsorbent is used. The relative standard deviation for the adsorbent method is 0.01. The use of an adsorbent allowed for the optimization of elemental analysis for highly volatile samples.

Key words: elemental analysis, adsorbent, highly volatile liquids.

Wprowadzenie

Analiza elementarna jest jednym z podstawowych badań wykonywanych w laboratoriach analitycznych i badawczych. Ma ona zastosowanie do praktycznie każdego rodzaju próbki.

Istnieje bardzo wiele metod analitycznych pozwalających określić skład pierwiastkowy badanej próbki. Najczęściej wykorzystywane są metody spektroskopowe, m.in. ICP-MS, HR-ToF-AMS, XRF, AAS. Metody te pozwalają na badanie wielu pierwiastków – metali, jak i niemetalów – w próbkach

Autor do korespondencji: A. Duda, e-mail: duda@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 03.12.2024 r. Zatwierdzono do druku: 22.01.2025 r.

organicznych oraz nieorganicznych, co jest sporą zaletą. Szeroki wachlarz możliwości stanowi przyczynę ich powszechnego stosowania. Analiza elementarna jest wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki, m.in. w analityce środowiskowej, biotechnologii, geologii czy geochemii. Przykładowo w geologii często stosowaną praktyką jest badanie rdzeni wiertniczych w celu szybkiej i dokładnej oceny składu chemicznego skał. Wykonuje się badanie nieniszczące z wykorzystaniem przenośnego spektrometru XRF. Metoda ta ma wiele zalet, takich jak szybkość pomiaru, możliwość pracy w terenie, nie niszczy próbki, co pozwala na użycie jej do dalszych badań. Wadą tej metody jest brak możliwości zbadania zawartości wszystkich pierwiastków (Skupio, 2014; Skupio et al., 2020). Inną spotykaną techniką jest spalanie próbki i detekcja gazowych produktów spalania z wykorzystaniem różnych detektorów, np. TCD lub IR. Analizatory takie są wyposażone w specjalny reaktor, w którym zachodzi spalanie w wysokiej temperaturze. Następnie produkty spalania są oczyszczane i gazem nośnym są transportowane do detektora. Każdy producent takiego sprzętu ma swoje technologie, dlatego układy te mogą się różnić między poszczególnymi analizatorami. W sposób szczególny różnią się układy do oznaczania kilku pierwiastków, np. CHNS, od układu do oznaczania pojedynczych pierwiastków, np. C lub S. Wykorzystując odpowiednią technikę analityczną oraz specjalistyczny sprzęt, można analizować daną próbkę na określony skład pierwiastkowy. Analiza taka pozwala na określenie zanieczyszczenia próbki metalami ciężkimi, takimi jak: ołów, kadm, rtęć, czy na badanie pierwiastków biogennych, takich jak: węgiel, wodór, azot, fosfor czy tlen. Bardzo często analizatory takie są stosowane do oznaczeń siarki, która jest badana w geochemii (Baranov i in., 2002; Aiken i in., 2007; Bieleń i in., 2012; El-Taher i in., 2014; Helaluddin i in., 2016; Matyasik i in., 2020; Wencel, 2022; Wencel i Bieleń, 2023).

Różnorodność badanych próbek

Analizie elementarnej poddaje się bardzo wiele próbek o różnej charakterystyce. W geochemii bada się zawartość siarki w ropie w celu oceny jej stopnia zasiarczenia lub oznacza zawartość azotu, węgla, wodoru, siarki i tlenu w kerogenie w celu obliczenia wskaźników, które dają informację o jego typie. Można zauważyć, że ropa jest innym rodzajem próbki niż kerogen czy skała. Ropa to substancja organiczna składająca się z węglowodorów. Jest ciekła i w zależności od swojej charakterystyki może być mniej lub bardziej lotna. Jej parowanie zależy od zawartości lekkich węglowodorów, tj. metanu, etanu, propanu. Ropa ma mniejszą gęstość od wody ($0,7\text{--}0,9\text{ g/cm}^3$), a zatem nie miesza się z nią. Z kolei kerogen

jest substancją organiczną zawartą w skałe i ma stały stan skupienia o postaci drobnego czarnego proszku (Bieleń i in., 2012; Matyasik i in., 2020; Wencel, 2022; Wencel i Bieleń, 2023). Ze względu na taką charakterystykę przedstawionych próbek badanie wymaga innego podejścia do każdej z nich. W każdej z wymienionych sytuacji konieczne jest specjalne przygotowanie próbek do analizy, tak aby wyniki były jak najbardziej miarodajne. W przypadku próbek o wysokiej lotności, które są znacznie bardziej lotne w porównaniu z ropą, wymagane jest użycie innej metody ich przygotowania. Przykładem takich substancji mogą być alkohole lub rozpuszczalniki.

Analizator elementarny Thermo Scientific Flash Smart 2000

Analiza CHNS/O przeprowadzana jest w analizatorze elementarnym ThermoScientific Flash Smart 2000. Analizę tę można zastosować do próbek organicznych i nieorganicznych oraz substancji o różnym charakterze i pochodzeniu, niezależnie od tego, czy są to próbki stałe, czy ciekłe. Oznaczanie węgla, wodoru, azotu i siarki wykonuje się w pojedynczej analizie próbki na przystosowanym do tego lewym kanale, podczas gdy oznaczanie tlenu wykonuje się oddzielnie na kanale prawym. Lewy kanał ma specjalny reaktor, który umieszczony jest w piecu w temperaturze 950°C . Wypełnienie reaktora lewego obejmuje (od dołu): spodnią warstwę waty szklanej, tlenek miedzi(II), watę szklaną, miedź elektrolityczną i wierzchnią warstwę waty szklanej. Cykl analizy rozpoczyna się po ustawieniu startu w programie komputerowym. W ciągu pierwszych czterech sekund dozowany jest tlen do reaktora, a później przywracany jest przepływ gazu nośnego, czyli helu. Po kilku sekundach próbka, zważona w pojemniku cynowym i przechowywana w autosamplerze, jest podawana do reaktora spalania. Cyna, wchodząc w kontakt z ekstremalnie utleniającym środowiskiem, wywołuje silną reakcję egzotermiczną. Temperatura osiąga około 1800°C , natychmiast powodując spalanie próbki. Produkty spalania są transportowane przez reaktor, gdzie utlenianie jest zakończone. Tlenki azotu i tlenek siarki(VI), które mogą powstać, są redukowane do pierwiastkowego azotu i tlenku siarki(IV), a nadmiar tlenu jest zatrzymywany. Następnie mieszanina gazów (N_2 , CO_2 , H_2O i SO_2) przepływa do kolumny chromatograficznej, o długości 2 m i średnicy $6 \times 5\text{ mm}$, wypełnionej sitem molekularnym typu 5Å, utrzymanej w stałej temperaturze 65°C . W kolumnie następuje rozdzielanie gazowych produktów spalania. Eluowane gazy są transportowane do detektora. System detekcji składa się z detektora przewodnictwa cieplnego (TCD), który jest wrażliwy na każdą substancję o przewodności cieplnej innej niż przewodność cieplna gazu nośnego. Detektor jest umieszczony

w izolowanym termicznie bloku metalowym (piecu detektora) i utrzymywany w stałej temperaturze. Sygnały elektryczne generowane przez detektor są odpowiednio przetwarzane przez oprogramowanie EagerSmart, które podaje procentowe zawartości azotu, węgla, wodoru i siarki w próbce. Obliczenia ilościowe składu elementarnego przeprowadza się na podstawie kalibracji bezwzględnej, porównując powierzchnie pików badanej próbki z powierzchnią pików substancji wzorcowej. Substancją wzorcową używaną do kalibracji aparatu jest 2,5-Bis(5-tert-butylo-benzoksazol-2-ilo)tiofen (BBOT) (Thermo Fisher Scientific Inc., 2020).

Możliwości badania próbek ciekłych w analizatorze elementarnym

W analizowanej problematyce badawczej starano się tak dobrać parametry eksperymentu, aby znaleźć możliwie najlepsze rozwiązanie dla oznaczania próbek ciekłych o wysokiej lotności na analizatorze elementarnym. Aparat ten został szczegółowo przedstawiony w części teoretycznej niniejszej pracy. Możliwości oznaczeń próbek ciekłych jest kilka. Producent posiada dwa rodzaje autosamplerów przeznaczonych do analizatora tego typu. Pierwszy jest do próbek stałych, umieszcza się w nim tygielek z próbką. Na jednej karuzeli znajduje się 30 pozycji, w których mogą zostać umieszczone próbki przygotowane do badań. Przygotowanie próbki polega na jej odważeniu w specjalnym tygielku cynowym. Dostępne są tygielki miękkie i twarde w różnych rozmiarach, co ułatwia wybranie odpowiedniego rodzaju tygielka do badanej próbki. W tygielku miękkim umieszcza się próbki stałe, zmielone i wysuszone lub też o wysokiej lepkości, np. smary. Do tygielka miękkiego waży się badaną próbkę, następnie szczelnie zamyka się tygielek poprzez ugniatanie i zawijanie pęsetą. W ten sposób usuwa się powietrze z próbki. Na koniec stawia się ją na wadze i program pobiera z wagi wynik ważenia. Przygotowaną próbkę umieszcza się w autosamplerze. W przypadku próbek ciekłych można je naważać do tygielka twardego. Do tygielka dodaje się jedną lub dwie krople badanej próbki, szczelnie zamyka specjalnym przyrządem do zamykania tygielków twardych i stawia na wadze. Wagę próbki zapisuje się w programie, a próbkę przenosi się do autosamplera. Jednym z możliwych sposobów badania ciekłych próbek jest używanie tygielków twardych z przeznaczeniem do autosamplera pierwszego typu. Inną możliwością jest wykorzystanie drugiego rodzaju autosamplera, przeznaczonego do próbek ciekłych. Jego specjalna budowa umożliwia dokładne odmierzanie określonej objętości próbki ze specjalnych pojemników. W budowie posiada strzykawkę o pojemności 10 µl lub 250 µl, która automatycznie pobiera próbkę i dozuje ją bezpośrednio do

reaktora. Nie jest możliwe badanie próbek o wysokiej lepkości, ponieważ taka próbka zatkałaby igłę. Umożliwia to badanie różnych próbek ciekłych, jednak nie ma możliwości jednocześnie badania próbek stałych. W obecnym układzie aparatu wymagałoby to deinstalacji autosamplera do próbek stałych i zamocowania przeznaczonego do próbek ciekłych (Thermo Fisher Scientific Inc., 2020). W aktualnym układzie aparatu zainstalowany jest autosampler do próbek stałych. Wynika to ze specyfiki pracy laboratorium, w którym bada się głównie próbki stałe. Próbki ciekłe należą do mniejszości, więc nie jest zasadne przebudowanie aparatu na tylko jeden rodzaj próbek. Ponadto taka zmiana wymagałaby poniesienia dodatkowych nakładów finansowych. Dlatego nie zmieniono dotychczasowego układu aparatu, jednak próbowano podnieść skuteczność analiz ciekłych próbek o wysokiej lotności. W przypadku tego typu cieczy największym problemem jest szybki ubytek ich masy w czasie, co powoduje trudności w analizie. Uzyskanie jak najbardziej miarodajnych wyników wymaga wielu powtórzeń. Poszukiwano techniki przygotowania próbki, która umożliwiłaby pozbycie się tego problemu. Jednym ze sposobów jest przygotowanie próbki z zastosowaniem adsorbentu. Adsorbent ten nie wpływa na badaną próbkę (nie wchodzi z nią w reakcję) i nie zawiera w sobie badanych pierwiastków, przez co nie wpływa na wynik (Thermo Fisher Scientific Inc., 2020).

Metodyka wykonywanych badań

Do badań użyto alkoholu metylowego oraz toluenu. Metanol jest alkoholem o charakterystycznym zapachu. Ta bezbarwna ciecz bardzo dobrze miesza się z wodą, jest lotna i wysoce łatwopalna. Metanol jest trucizną dla człowieka, jednak ma bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle. Jest używany m.in. do produkcji formaldehydu, kwasu octowego czy też paliw (Śmigiera i in., 2013; Portal produktowy Grupy PCC. Metanol i etanol). Toluen zaś jest węglowodorem aromatycznym o mocnym i specyficznym zapachu. To bezbarwna, łatwopalna ciecz, która nie miesza się z wodą, ale dobrze rozpuszcza się w acetonie i disiarczku węgla. Toluen jest przede wszystkim stosowany przy produkcji farb, lakierów i barwników, a ponadto do produkcji materiałów wybuchowych (Portal produktowy Grupy PCC. Toluen). Związki te ze względu na szerokie zastosowanie w przemyśle zostały użyte do badań. W celu optymalizacji metodyki oznaczania próbek ciekłych o wysokiej lotności dokonano porównania dwóch sposobów przygotowania próbek. Pierwszy sposób polegał na klasycznym przygotowaniu próbki z użyciem tygielka twardego i jego szczelnym zamknięciu, natomiast w drugim sposobie używano tygielka twardego, dodawano niewielką ilość adsorbentu (ok. 1 mg) i szczelnie zamykano tygielek. Aby ocenić,

który ze sposobów przygotowania próbki jest optymalny, wykonano dziesięć powtórzeń dla każdej substancji i sposobu przygotowania. Badana została zawartość węgla i wodoru, ze względu na brak azotu i siarki w badanych związkach. Metanol i toluen posiadały czystość analityczną (czysty do analiz). Wartość oczekiwaną przyjęto jako stechiometryczną zawartość pierwiastka w badanej substancji.

Wyniki badań

Wyniki przeprowadzonych badań zebrano w tabelach 1–4. Porównanie wyników dla obu sposobów przygotowania próbki wskazuje, że użycie adsorbentu daje lepsze rezultaty.

Zawartość stechiometryczna węgla w metanolu wynosi 37,48%, a wodoru 12,58%. Można zauważyć, że rozrzut wyników metanolu badanego w samym tygielku twardym jest spory i wynosi 7,01, a współczynnik zmienności to 7,01%. Średnia arytmetyczna uzyskanych wyników znajduje się poniżej oczekiwanej wartości wzorcowej o ponad 3%. Podobnie wygląda to dla zawartości wodoru badanej taką samą metodą. Rozstęp wynosi 2,60, a współczynnik zmienności 6,98%. Z kolei wyniki badań z użyciem adsorbentu dla węgla pokazują rozstęp 1,80, a współczynnik zmienności wynosi 1,48%. Dla zawartości wodoru badanego z użyciem adsorbentu uzyskane wyniki są bardzo podobne, rozstęp wynosi 0,58, zaś współczynnik zmienności to 1,30%. Drugim badanym związkiem był toluen i w tym przypadku wyniki badań są zadowalające

Tabela 1. Wyniki oznaczania węgla oraz wodoru w metanolu w samym tygielku twardym

Table 1. Results of the determination of carbon and hydrogen in methanol in a hard crucible

Metanol w tygielku twardym					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (37,48 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (12,58 – x)
	31,06	6,42		11,12	1,46
	34,97	2,51		12,40	0,18
	29,23	8,25		9,80	2,78
	36,15	1,33		12,30	0,28
	34,48	3,00		11,83	0,75
	34,74	2,74		11,86	0,72
	35,25	2,23		12,10	0,48
	36,24	1,24		12,34	0,24
	31,55	5,93		10,96	1,62
	33,33	4,15		11,39	1,19
Wartość minimalna	29,23		Wartość minimalna	9,80	
Wartość maksymalna	36,24		Wartość maksymalna	12,40	
Rozstęp	7,01		Rozstęp	2,60	
Średnia arytmetyczna	33,70		Średnia arytmetyczna	11,61	
Odchylenie standardowe	2,35		Odchylenie standardowe	0,81	
RSD	0,07		RSD	0,07	
CV [%]	7,01		CV [%]	6,98	

Tabela 2. Wyniki oznaczania węgla i wodoru w metanolu z użyciem adsorbentu w tygielku twardym

Table 2. Results of the determination of carbon and hydrogen in methanol using an adsorbent in a hard crucible

Metanol w tygielku twardym z użyciem adsorbentu					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (37,48 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (12,58 – x)
	37,05	0,43		12,57	0,01
	37,52	0,04		12,70	0,12
	37,43	0,05		12,50	0,08
	35,72	1,76		12,17	0,41
	36,81	0,67		12,54	0,04
	37,08	0,40		12,75	0,17
	37,28	0,20		12,65	0,07

cd. Tabela 2/cont. Table 2

Metanol w tygielku twardym z użyciem adsorbentu					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (37,48 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (12,58 – x)
	36,54	0,94		12,48	0,10
	37,44	0,04		12,66	0,08
Wartość minimalna	35,72		Wartość minimalna	12,17	
Wartość maksymalna	37,52		Wartość maksymalna	12,75	
Rozstęp	1,80		Rozstęp	0,58	
Średnia arytmetyczna	37,02		Średnia arytmetyczna	12,56	
Odchylenie standardowe	0,55		Odchylenie standardowe	0,16	
RSD	0,01		RSD	0,01	
CV [%]	1,48		CV [%]	1,30	

Tabela 3. Wyniki oznaczania węgla i wodoru w toluenie w tygielku twardym

Table 3. Results of the determination of carbon and hydrogen in toluene in a hard crucible

Toluen w tygielku twardym					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (91,25 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (8,75 – x)
	87,57	3,68		8,58	0,17
	88,19	3,06		8,29	0,46
	88,89	2,36		8,75	0,00
	88,48	2,77		8,63	0,12
	90,65	0,60		8,89	0,14
	91,29	0,04		9,00	0,25
	86,95	4,30		8,52	0,23
	87,65	3,60		8,19	0,56
	90,87	0,38		8,97	0,22
	94,49	3,24		9,30	0,55
Wartość minimalna	86,95		Wartość minimalna	8,19	
Wartość maksymalna	94,49		Wartość maksymalna	9,30	
Rozstęp	7,54		Rozstęp	1,11	
Średnia arytmetyczna	89,50		Średnia arytmetyczna	8,71	
Odchylenie standardowe	2,31		Odchylenie standardowe	0,34	
RSD	0,03		RSD	0,04	
CV [%]	2,58		CV [%]	3,92	

Tabela 4. Wyniki oznaczania węgla i wodoru w toluenie z użyciem adsorbentu w tygielku twardym

Table 4. Results of the determination of carbon and hydrogen in toluene using an adsorbent in a hard crucible

Toluen w tygielku twardym z użyciem adsorbentu					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (91,25 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (8,75 – x)
	89,24	2,01		8,79	0,04
	89,98	1,27		8,85	0,10
	91,59	0,34		9,03	0,28
	90,69	0,56		8,94	0,19
	89,70	1,55		8,86	0,11
	92,26	1,01		8,99	0,24
	92,09	0,84		8,98	0,23
	91,72	0,47		9,02	0,27

cd. Tabela 4/cont. Table 4

Toluen w tygielku twardym z użyciem adsorbentu					
	Zawartość węgla C [%]	Błąd bezwzględny (91,25 – x)		Zawartość wodoru H [%]	Błąd bezwzględny (8,75 – x)
	89,64	1,61		8,81	0,06
	92,03	0,78		9,03	0,28
Wartość minimalna	89,24		Wartość minimalna	8,79	
Wartość maksymalna	92,26		Wartość maksymalna	9,03	
Rozstęp	3,03		Rozstęp	0,24	
Średnia arytmetyczna	90,89		Średnia arytmetyczna	8,93	
Odchylenie standardowe	1,17		Odchylenie standardowe	0,09	
RSD	0,01		RSD	0,01	
CV [%]	1,29		CV [%]	1,06	

dla obu sposobów, jednak z korzyścią dla sposobu z użyciem adsorbentu. Zawartość stechiometryczna węgla w toluenie wynosi 91,25%, a wodoru 8,75%. Wyniki dla oznaczania węgla z wykorzystaniem samego tygielka pokazują współczynnik zmienności na poziomie 2,58%, a dla wodoru 3,92%. Co prawda średnia wyników zawartości wodoru w samym tygielku wykazuje niewielką różnicę w stosunku do wartości oczekiwanej, jednak rozstęp i współczynnik zmienności mają wyższe wartości niż wyniki uzyskane metodyką z użyciem adsorbentu. Pokazuje to, że rozrzut uzyskanych wyników jest wyższy i błąd takiego pomiaru też jest większy. Wyniki badań z użyciem adsorbentu dla oznaczania węgla i wodoru w toluenie dają bardzo podobny współczynnik zmienności oraz nieduży rozstęp uzyskanych wyników. Współczynnik zmienności dla węgla wynosi 1,29%, a wodoru 1,06%. Trzeba zwrócić uwagę, że metanol jest bardziej lotnym związkiem niż toluen i stąd wynika spora różnica między otrzymanymi wynikami dla obu związków. Ponadto względne odchylenie standardowe dla metody z adsorbentem wynosi tyle samo, tj. 0,01. Wskaźnik ten jest niski i zadowalający. Współczynnik zmienności w przypadku badań z wykorzystaniem adsorbentu waha się w przedziale 1–1,48%. Świadczy to o dobrej powtarzalności wyników dla badanych związków.

Podsumowanie

Badanie składu elementarnego jest jedną z podstawowych analiz wykonywanych w laboratoriach. W geochemii badana jest zawartość C, H, N, S w próbkach bituminów, rop czy kerogenu. Problematiczne jest badanie próbek ciekłych o wysokiej lotności, które cechuje spadek masy w krótkim czasie. W celu optymalizacji metody, poszukiwano rozwiązania, które zlikwiduje problemy wynikające z charakterystyki takich próbek. Wykonano badania porównawcze dla dotychczas

stosowanego sposobu oraz z użyciem adsorbentu. Metoda z zastosowaniem adsorbentu pozwoliła na uzyskanie lepszych wyników badań cieczy o wysokiej lotności. Wykorzystanie tego sposobu przygotowania próbki, pozwala na ograniczenie wielokrotnego powtarzania analizy w celu uzyskania miarodajnych wyników. Dodatkowo stosowanie tej metody, pozwala na zaoszczędzenie zużywalnych materiałów eksploatacyjnych, takich jak tygielki czy reaktor.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Metodyka oznaczania składu elementarnego próbek ciekłych o wysokiej lotności (analyzer ThermoScientific Flash Smart)*, praca INiG – PIB; nr zlecenia 0041/SG/2024, nr archiwalny: DK-5100-0027/2024.

Literatura

- Aiken A.C., DeCarlon P.F., Jimenez J.L., 2007. Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(21): 8350–8358. DOI: 10.1021/ac071150w.
- Baranov V.I., Quinn Z.A., Bandura D.R., Tanner S.D., 2002. The potential for elemental analysis in biotechnology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17: 1148–1152.
- Bieleń W., Matyasik I., Janiga M., Jankowski L., 2012. Geochemiczna charakterystyka naturalnych powierzchniowych wycieków węglowodorowych na podstawie badań GC oraz GC-MS. *Nafta-Gaz*, 68(11): 788–779.
- El-Taher A., Abdelhalim M.A.K., 2014. Elemental analysis of limestone by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299(3): 1949–1953. DOI: 10.1007/s10967-014-2925-4.
- Helaluddin A.B.M., Khalid R.S., Alaama M., Abbas S.A., 2016. Main Analytical Techniques Used for Elemental Analysis in Various Matrices. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 15: 427–434. DOI: 10.4314/tjpr.v15i2.29.
- Matyasik I., Zapala M., Wcislak A., 2020. Analiza porównawcza metod badania zawartości siarki w rdzeniach wiertniczych, węgłu i ropach naftowych. *Nafta-Gaz*, 76(7): 449–456. DOI: 10.18668/NG.2020.07.03.
- Portal produktowy Grupy PCC. Metanol i etanol <<https://www.products.pcc.eu/pl/blog/wlasciwosci-metanolu-i-etanolu-czym-sie-roznia/>> (dostęp: 24.11.2024).

- Portal produktowy Grupy PCC. Toluen <<https://www.products.pcc.eu/pl/blog/toluen-zastosowanie-i-wlasciwosci/>> (dostęp: 24.11.2024).
- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Skupio R., Zagórska U., Kowalska K., 2020. Kalibracja wyników analiz chemicznych piaskowców czerwonego spągowca wykonanych przenośnym spektrometrem XRF. *Nafta-Gaz*, 76(1): 12–17. DOI: 10.18668/NG.2020.01.02.
- Śmigiera E., Kijęński J., Osawaru O., Zgudka A., Migdał A.R., 2013. Metanol jako donor wodoru w syntezie paliw alternatywnych. *Chemicz*, 67(6): 502–513.
- Thermo Fisher Scientific Inc., 2020. FlashSmart Elemental Analyzer Organic Elemental Analyzers Operating Manual.
- Wencel K., 2022. Siarka organiczna i pirytoła: metody wydzielania i oceny ilościowej. Wpływ zawartości siarki organicznej na energię aktywacji kerogenu. *Nafta-Gaz*, 78(2): 97–109. DOI: 10.18668/NG.2022.02.02.
- Wencel K., Bieleń W., 2023. Ilościowa ocena i wydzielenie różnych form siarki w próbkach geologicznych wraz z zastosowaniem do badań pochodzenia związków siarki w systemach naftowych. *Nafta-Gaz*, 79(6): 371–384. DOI: 10.18668/NG.2023.06.01.



Mgr inż. Aleksandra DUDA
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: duda@inig.pl

OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjału węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, fałdalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odsłoneń powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
Telefon: 12 617 76 87 Faks: 12 430 38 85 E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl



INSTYTUT NAFTY I GAZU
– Państwowy Instytut Badawczy