

Porównanie metod oznaczania chloru w aromatach metodą WDXRF i metodą mikrokulometryczną

Procesy przeróbki ropy w ciągu wielu ostatnich lat ewoluowały w kierunku uzyskania jak największej ilości jak najbardziej wartościowych przetworów i produktów. Jednym z kierunków tej ewolucji jest dynamiczny wzrost produkcji aromatów wynikający z prognoz zapotrzebowania. W 2018 roku IEA (Międzynarodowa Agencja Energii) prognozowała, że do roku 2030 zapotrzebowanie na aromaty wzrośnie o 30%, a do 2050, aż o 50%.

Przemysł rafineryjny zaczyna odpowiadać na te prognozy poprzez liczne, nowe inwestycje (wg raportu "Hydrocarbon Processing 2019 Industry Outlook"). Wzrost produkcji musi skutkować przyspieszeniem wykonywania testów i zwiększeniem możliwości metod testowych do kontroli jakości. Aktualnie, standardowe metody stosowane do kontroli jakości w przeróbce ropy, są też stosowane do monitoringu jakości aromatów, jak benzen czy ksylen. Jednym z wyznawców jest pomiar zawartości chloru, który występuje na bardzo niskim poziomie (ppm) w postaci chloru organicznego i chlorków. Parametr ten jest krytyczny.

Istnieje szereg metod oznaczania śladowych stężeń chloru, niemniej dla analityka istotne są takie czynniki jak, czas wykonania analizy, czas i sposób przygotowania próbki oraz precyzja i dokładność metody. Czynniki te są również decydujące dla działów kontroli jakości, jednak dodatkowo istotne jest spełnienie metod podanych w specyfikacji produktu. Nie bez znaczenia jest też szeroki zakres zastosowań danej metody i urządzenia.

Popularne i często stosowane są następujące dwie metody:

- ✓ **ASTM D7536**, Chlorine in Aromatics by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (MWDXRF)
- ✓ **ASTM D5808**, Organic Chloride in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Microcoulometry

Niniejsze opracowanie powstało w celu pokazania różnic pomiędzy metodami oraz otrzymanymi wynikami analiz z wykorzystaniem wyników pochodzących z badań biegłości programu **ASTM Aromatic Hydrocarbons Proficiency Testing (PTP)**.

Mikrokulometria wg ASTM D5808

Metoda ASTM D5808 wymaga wstrzykiwania próbki do rury kwarcowej, w której następuje spalanie. Rura pracuje w temperaturze ok. 900°C, przepływa przez nią argon, jako gaz nośny i tlen niezbędny dla procesu spalania. Powstający gaz spalinowy, który zawiera jony halogenkowe jest suszony i oczyszczany, a następnie kierowany do celi miareczkowej o kontrolowanej temperaturze, gdzie jony halogenkowe reagują z jonami srebra obecnymi w celi miareczkowej. Ilość ładunku użyta do regeneracji utraconych jonów srebra jest bezpośrednio związana z zawartością całkowitego chloru (TX) w próbce.

Mikrokulometria, zatem przebiega w kilku etapach: wstrzyknięcie próbki, spalanie w piecu pirolitycznym, reakcja chemiczna i pomiar pracy elektrycznej. Istotną funkcję pełni precyzyjnie sterowane mieszadło magnetyczne w celce miareczkującej oraz regulacja przepływu gazów. Dodatkowym kosztem eksploatacyjnym jest konsumpcja dwóch gazów, tlenu i argonu.

Monochromatyczna Fluorescencja Rentgenowska z dyspersją fali (MWDXRF) – ASTM D7536

Metoda ASTM D7536 wymaga jedynie podania próbki pipetą do naczynka pomiarowego, które przykrywa się folią i po odpowietrzeniu, umieszcza w aparacie. Użytkownik wybiera parametry pomiaru, takie jak czas i/lub liczbę powtórzeń oraz krzywą kalibracji z menu. W metodzie MWDXRF wykorzystuje się wiązkę promieniowania X o dużej intensywności. Naświetlana próbka emituje charakterystyczne promieniowanie, właściwe dla każdego wzbudzonego pierwiastka obecnego w próbce. Dla wyizolowania promieniowania charakterystycznego dla chloru stosuje się odpowiedni system filtrów, kolimacji i dyfrakcji na kryształach. W technice MWDXRF mają również zastosowanie dodatkowe układy monochromatyzacji promieniowania w celu zmniejszenia szumów, podniesienia stosunku sygnału do szumu, co prowadzi do uzyskania doskonałej precyzji pomiarów.

Badania biegłości organizowane przez komitet ASTM

Komitet ASTM prowadzi badania między-laboratoryjne w obszarze węglowodorów aromatycznych Proficiency Testing Program (PTP) dwa razy w roku. W każdej rundzie badań PTP próbki węglowodorów aromatycznych lub surowców są rozsyłane do uczestników badań. Wyniki oznaczeń chloru w ramach PTP obiema metodami przedstawiono poniżej.

Analiza wyników

Wyniki przedstawione poniżej zostały zebrane z czterech rund PTP przeprowadzonych w latach 2016 - 2018. Badane próbki były albo nieznanne albo z precyzyjnie zadaniem stężeniem chloru, nieznanym dla uczestnika. Wszystkie próbki zawierały chlor na poziomie wykrywalnym przez obie metody.

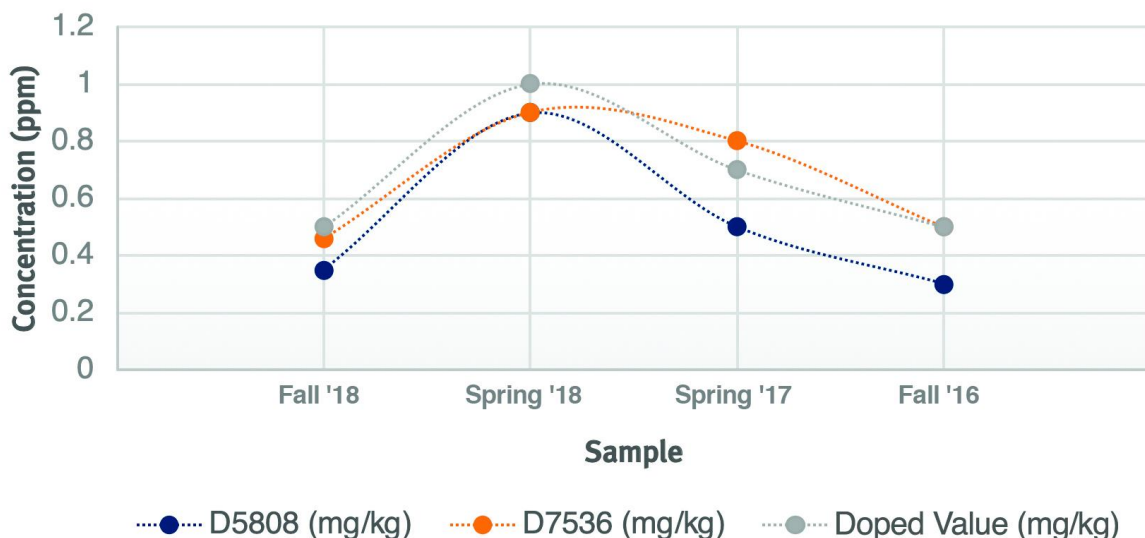
Jak widać z Tabeli 1, próbki badane metodą MWDXRF ASTM D7536 uzyskały we wszystkich przypadkach wyniki stężeń chloru bliższe rzeczywistości, w porównaniu z wynikami otrzymanymi metodą mikrokulometrii ASTM D5808. Tylko w jednym przypadku metodą ASTM D7536 oznaczono dokładnie wartość zadaną, w dwóch innych przypadkach różnica wynosiła 0,1 ppm.

Tabela 1 – dane ASTM PTP

	D5808 (mg/kg)	D7536 (mg/kg)	Stężenie (mg/kg)
Jesień 2018	0,35 (± 0,20)	0,46 (± 0,17)	0,5
Wiosna 2018	0,9 (± 0,30)	0,9 (± 0,30)	1
Wiosna 2017	0,5 (± 0,30)	0,8 (± 0,20)	0,7
Jesień 2016	0,3 (± 0,20)	0,5 (± 0,20)	0,5

Trend ten możemy lepiej zobaczyć przedstawiając wyniki w formie graficznej. Krzywa pomarańczowa to wyniki uzyskane metodą MWDXRF wg ASTM D7536. Jak wyraźnie widać dobrze korelują one z danymi na szarej krzywej wartości zadanych. Krzywa granatowa reprezentuje wyniki uzyskane metodą mikrokulometrii wg ASTM D5808 i jak widać znacznie odbiega ona od wartości na szarej krzywej wartości zadanych.

XRF vs. Microcoulometry



Wyniki przedstawiane, jako uzyskane metodą MWDXRF wg ASTM D7536, otrzymano z pomiarów aparatem **Clora firmy XOS**. Analizator ten gwarantuje najwyższą jakość pomiarów. Na jakość patrzymy przez pryzmat dokładności i precyzji oraz szybkości i łatwości wykonania pomiarów.

Co o precyzji mówią przywołane normy?

Kryteria dotyczące precyzji obu metod podano w punktach 16. norm ASTM D5808 i D7536. W Tabelach 2 i 3 poniżej, przedstawiono wyliczone wartości precyzji dla obu metod. Jak widać z Tabel poniżej w zakresie niskich stężeń zarówno powtarzalność jak i odtwarzalność dla metody ASTM D7536 jest lepsza, niż dla metody ASTM D5808.

Tabela 2 – Wartości precyzji dla metody ASTM D5808

Stężenie chloru (mg/kg)	Powtarzalność (mg/kg)	Odtwarzalność (mg/kg)
0,7	0,7	1,3
1	0,7	1,3
2	0,7	1,3
5	0,7	1,3
7	0,7	1,3
10	0,7	1,3

Tabela 3 – Wartości precyzji dla metody ASTM D7536

Stężenie chloru (mg/kg)	Powtarzalność (mg/kg)	Odtwarzalność (mg/kg)
0,66	0,26	0,41
0,75	0,28	0,43
1,00	0,30	0,50
2,00	0,39	0,71
5,00	0,49	1,12
7,00	0,54	1,32
0,07	0,60	1,59

Z analizy całości dostępnych wyników, można wnioskować, że metoda XRF (ASTM D7536) jest znacznie bardziej dokładna i charakteryzuje się lepszą precyzją.

Wnioski

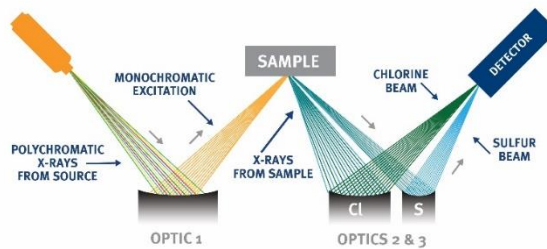
W pomiarach zawartości chloru w aromatach w zakresie niskich stężeń (ppm) dokładność i precyzja metody oraz aparatu są parametrami krytycznymi. Z danych zebranych w rundach badań biegłości komitetu ASTM wyraźnie widać, że aparat **Clora** wykazuje doskonałą precyzję i dokładność. Możliwość pomiaru chloru całkowitego przy minimalnym wkładzie w przygotowanie próbki oraz sposób wykonania samego pomiaru, w porównaniu z mikrokulometrią (ASTM D5808), przemawia na korzyść metody fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali (ASTM D7536).

Clora[®] jest analizatorem bardzo kompaktowym, przeznaczonym do postawienia na stole laboratoryjnym. Aparat dedykowany jest do pomiaru zawartości chloru w ciekłych węglowodorach, w tym w ropie i aromatach, lekkich i ciężkich destylatach oraz w roztworach wodnych. Gwarantuje bezkonkurencyjną dokładność pomiaru, precyzję, szybkość i prostotę pomiarów we wszystkich wymienionych typach próbek. Aparat jest gotowy do pracy po kilku minutach od załączenia do zasilania, nie wymaga do pracy żadnych gazów, a wynik uzyskuje się automatycznie po czasie 300-600 s.

17 35.45
Clora
Chlorine Analyzer



Technika Monochromatic Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (MWDXRF) to najnowszy stan wiedzy odnośnie optyki monochromatyzacji w celu zwiększenia intensywności wiązki i podniesienia stosunku sygnału do szumu w porównaniu do tradycyjnych rozwiązań WDXRF. Osiągnięto zdecydowaną poprawę poziomu wykrywalności i precyzji oraz obniżono wpływ efektów matrycy. Pierwotna wiązka promieniowania wzbudzającego jest monochromatyzowana i ogniskowana. Monochromatyzowane jest również promieniowanie charakterystyczne dla chloru, przed skierowaniem promieniowania do detektora. Analizator **Clora** jest prosty w obsłudze, szybki, precyzyjny i dokładny.



Uwaga 1: Firma XOS na swojej stronie opublikowała i zarejestrowała XOS webinar nt. najlepszej praktyki przygotowania próbek. Webinar został wyprodukowany w odniesieniu do pomiarów siarki, niemniej te same zalecenia i uwagi dotyczą analizy chloru: [xos.com/SindieBestPractices](https://www.xos.com/SindieBestPractices)

Uwaga 2: Należy nadmienić, że w specyfikacji dla ksylenu i innych aromatów mowa jest o chlorkach a nie chlorze całkowitym. Chlor w próbkach rafineryjnych i petrochemicznych, o których jest mowa a niniejszej pracy występuje w postaci chlorków. Niemniej Clora mierzy chlor całkowity, co jest wielką zaletą tego aparatu z uwagi na liczne zastosowania.

Referencje:

<https://www.iea.org/newsroom/news/2018/october/petrochemicals-set-to-be-the-largest-driver-of-world-oil-demand-latest-iea-analy.html>

<https://www.hydrocarbonprocessing.com/resources/webcasts>

ASTM D5808 – 18, Standard Test Method for Determining Chloride in Aromatic Hydrocarbons and Related Chemicals by Microcoulometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018
(<https://www.astm.org/Standards/D5805.htm>)

ASTM D7536 – 16, Standard Test Method for Chlorine in Aromatics by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016
(<https://www.astm.org/Standards/D7536.htm>)