

STANOVENÍ STOPOVÝCH PRVKŮ V BENZINOVÝCH PALIVECH

Radek Kupka

Robert Bosch, s. r. o., Č. Budějovice

Velké Losiny, 1. června 2017

Agenda

Stanovení

- mědi
- zinku
- elementární síry

v benzinech obsahujících metanol nebo etanol.

Stanovení mědi a zinku v palivech

Proč nás tyto kovy zajímají?

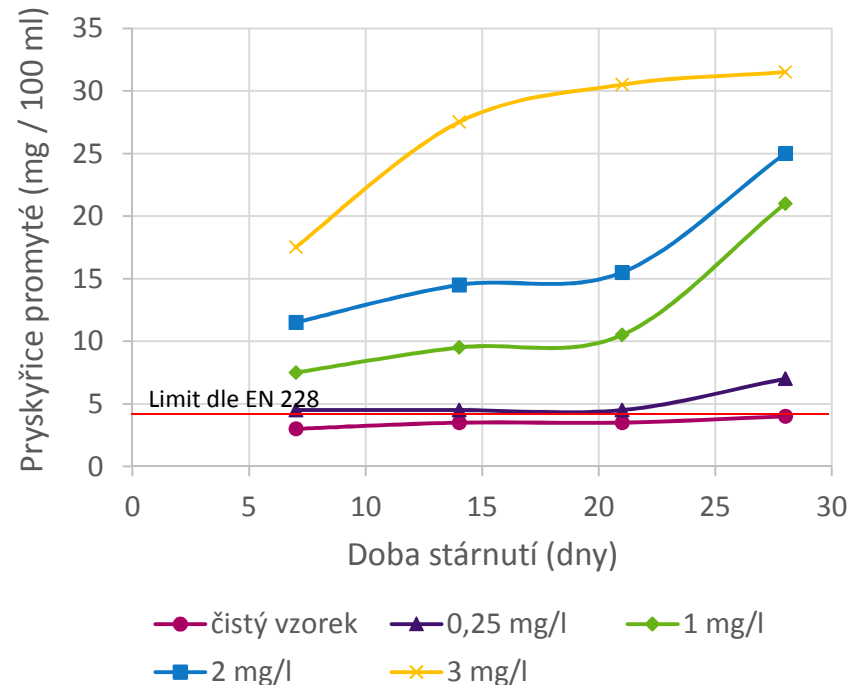
Následky přítomnosti těchto kovů v palivu ^{[1], [2]}:

- ▶ Usazování kovů na částech palivového systému a tím i snížení jeho výkonnosti a rychlejší opotřebení.
- ▶ Snížení účinnosti katalyzátoru a tím i větší znečištění ovzduší.
- ▶ Degradace paliva, tvorba pryskyřic a tím i snížení výkonnosti motoru nebo jeho možné poškození (zejména měď, také železo).

[1] Denilson S. S. Santos; Maria Graças A. Korn; Mauro A. B. Guida; Gabriel L. dos Santos; Valfredo A. Lemos; Leonardo S. G. Teixeira: Determination of copper, iron, lead and zinc in gasoline by sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction

[2] Leonardo S.G. Teixeira, Jurema C. Souza, Hilda C. dos Santos, Luiz A.M. Pontes, Paulo R.B. Guimarães, Eledir V. Sobrinho, Regina F. Vianna: The influence of Cu, Fe, Ni, Pb and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline

Pryskyřice promyté v palivu s mědí
(benzin, 20-25 % etanol) ^[2]



300 ml paliva při teplotě 25 °C se nechalo stárnout.

Článek neudává obsah mědi ani pryskyřic v čistém vzorku.

Stanovení mědi a zinku v palivech

Možnosti stanovení

► Optická emisní spektroskopie (ICP OES), hmotnostní spektrometrie (ICP MS)

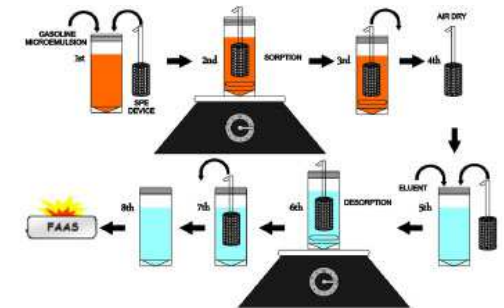
- citlivost až desítky $\mu\text{g/l}$
- nejběžnější metody

► Atomová absorpční spektrometrie (FS-FAAS)

- menší citlivost, je možné vyřešit pouze komplikovanou přípravou vzorku [1]

► Polarografie

- velmi vysoká citlivost, až jednotky $\mu\text{g/l}$
- vzorek není třeba upravovat, pouze se nadávkuje do měřicího elektrolytu



Stanovení elementární síry v palivech

Proč nás síra zajímá?

► Elementární síra ^[3]

- způsobuje korozi stříbrných slitin a ve vlhkém prostředí i korozi oceli
- může zreagovat na jiné sloučeniny a způsobovat tak další problémy

► Následky přítomnosti síry v palivu obecně ^[4]:

- koroze součástí palivového systému: při nízkých teplotách vlhkost kondenzuje a tvoří se sírou kyseliny způsobující korozi
- degradace paliva a tím zvýšení možnosti poškození systému
- znečištění ovzduší: spalováním paliva se sírou vznikají nebezpečné oxidy síry způsobující vznik ozónové díry, kyselých dešťů, nemocí dýchacích cest
- snížení efektivity katalyzátoru: další jedovaté látky se uvolňují do ovzduší

► Omezení množství celkové síry v palivech legislativou (dle EN 228: 10 mg/kg).

[3] Haitao Fang, David Young and Srdjan Nešić: Elemental Sulfur Corrosion of Mild Steel at High Concentrations of Sodium Chloride

[4] Renata S. Amais, Joaquim A. Nóbrega, George L. Donati: Sulfur Determination in Fuels by ICP-OES and ICP-MS to Meet Increasingly Stricter Legislation Requirements

Stanovení elementární síry v palivech

Možnosti stanovení

- ▶ Rentgenová difraktometrie (XRD)
- ▶ Disperzní rentgenová analýza (EDX)
 - běžně užívané metody

- ▶ Hmotnostní spektrometrie (GC-MS)
 - vyžaduje menší množství vzorku

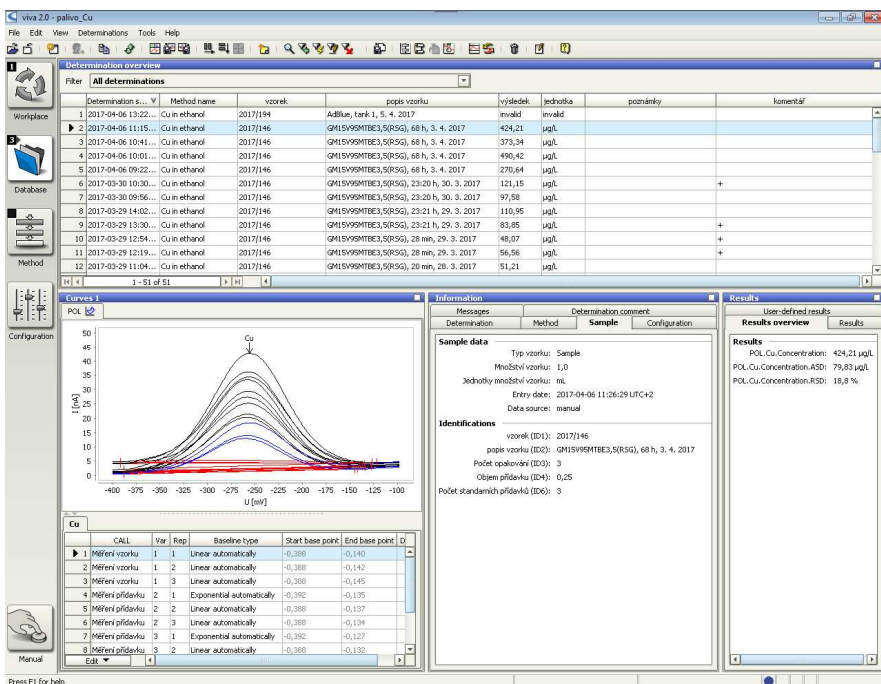
- ▶ Polarografie
 - měřicí rozsah srovnatelný s předchozími metodami, přístroj je ale poměrně levný

[5] Kimberly S. Bradley: Determination of Elemental Sulfur in Explosives and Explosive Residues by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

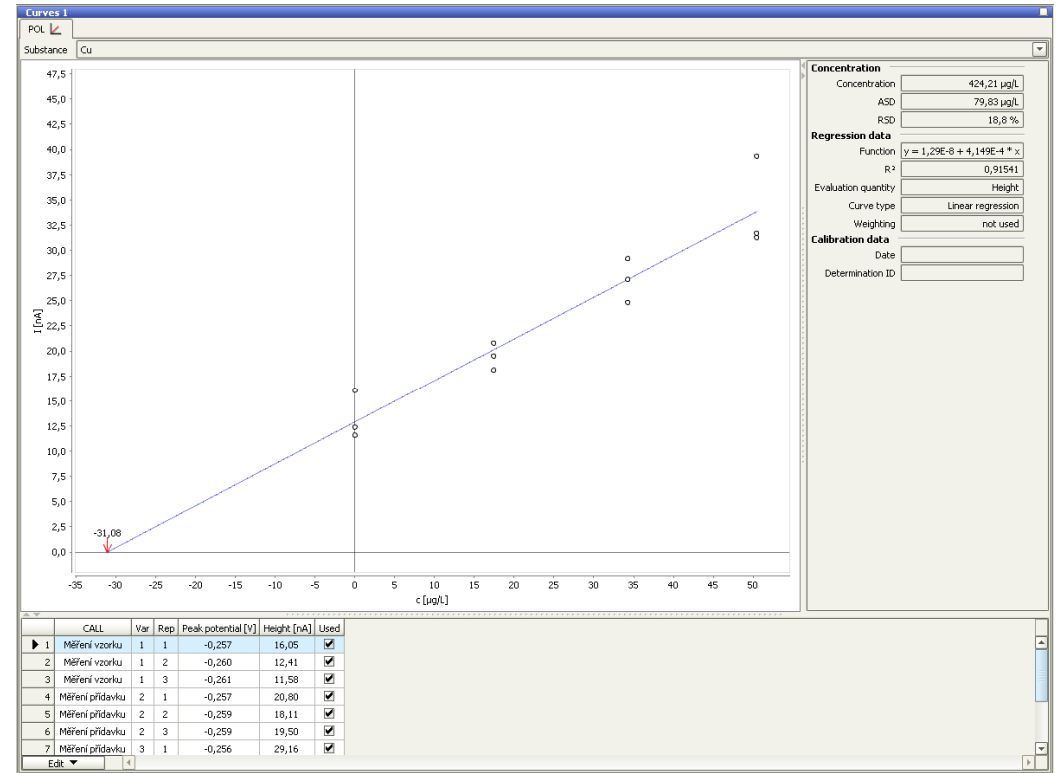
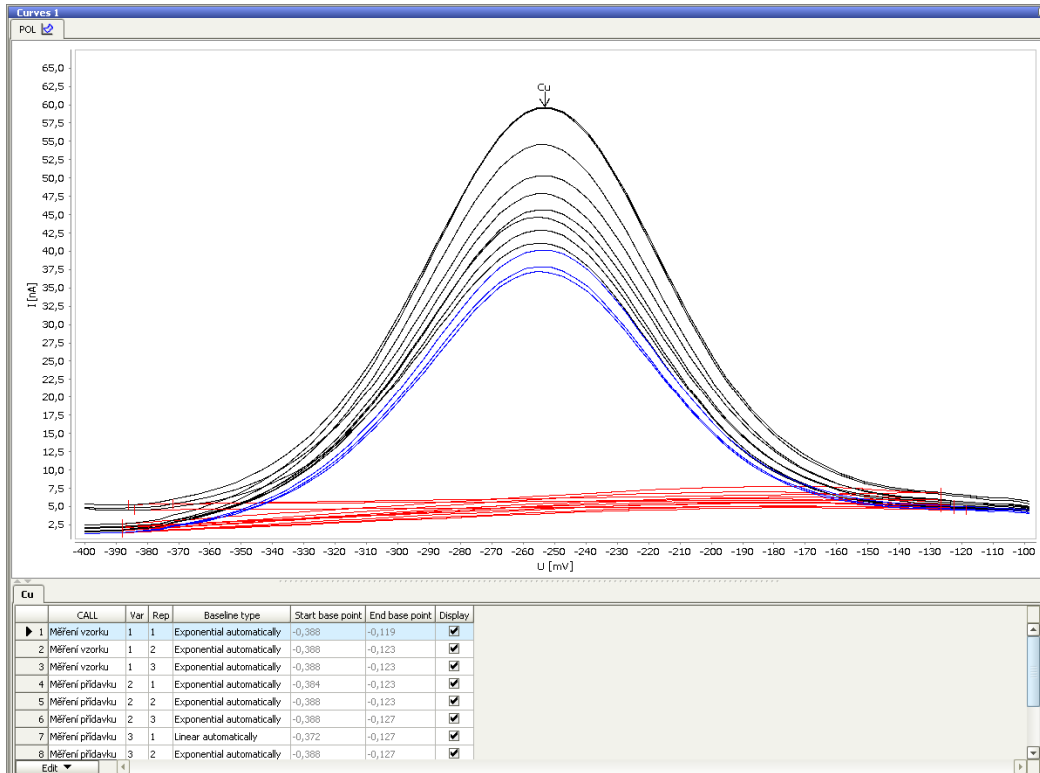
Jak měříme u nás?

884 Professional VA

- Polarograf od firmy Metrohm včetně ovládacího programu viva



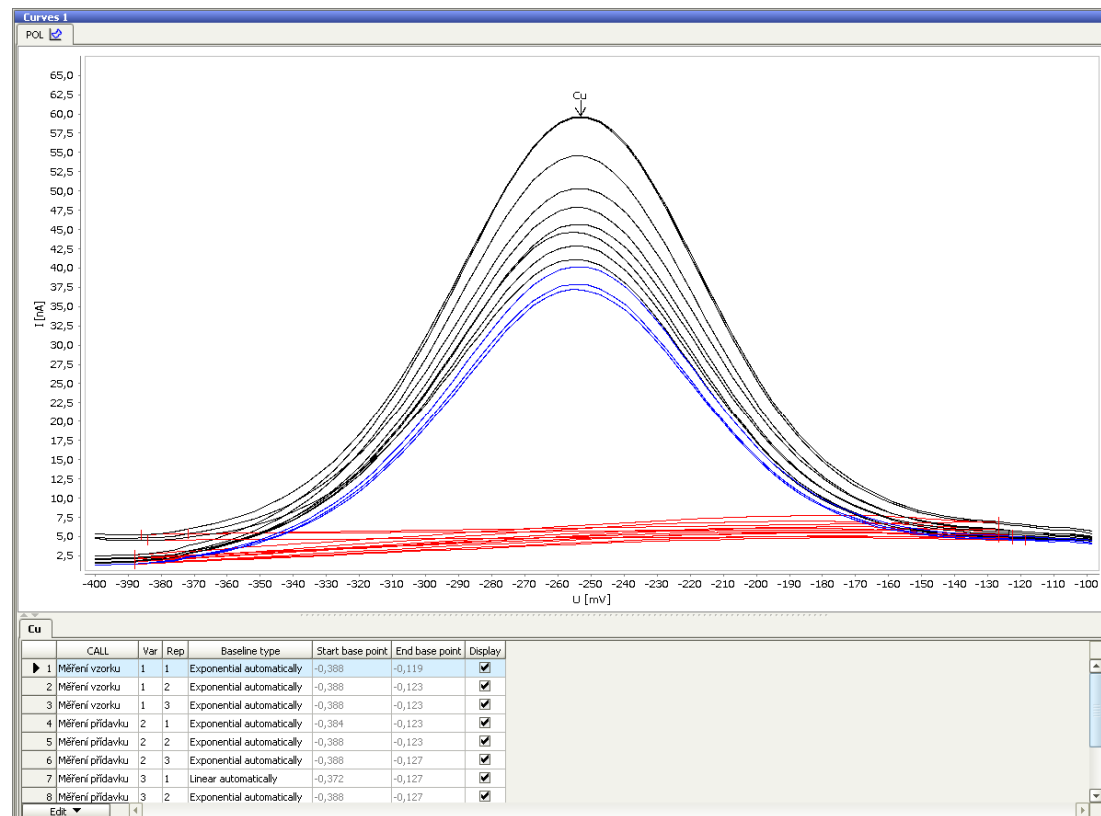
Princip polarografie voltametrická křivka a metoda standardního přídávku



Stanovení mědi a zinku v palivech

Měřicí metoda

- ▶ Založena na aplikačním listu Metrohm V-194.
- ▶ Rtuťová elektroda s visící kapkou ([HDME](#)).
- ▶ Vyzkoušeno na palivech:
 - benzín, 15 % metanol
 - benzín, 5 % etanol
 - čistý etanol
- ▶ Běžné hodnoty výsledků 0,05 – 3 mg/l.
- ▶ Mez detekce odhadována na tisíce mg/l.



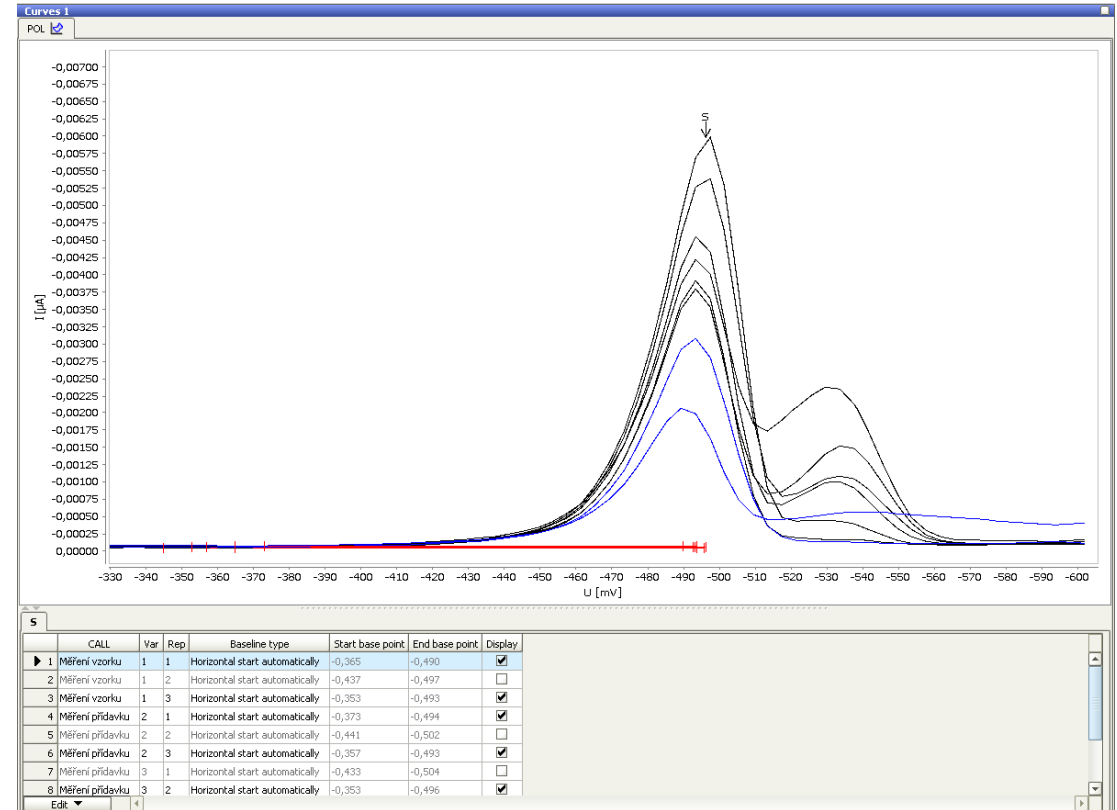
Stanovení elementární síry v palivech

Měřicí metoda

- ▶ Založena na aplikačním listu Metrohm V-85.
- ▶ Kapající rtuťová elektroda ([DME](#)).
- ▶ Tutéž metodu používá firma SGS (M2094).

- ▶ Vyzkoušeno na palivech:
 - benzín, 15 % metanol
 - benzín, 15 % metanol s uměle přidanou sírou
 - benzín, 10 % etanol s uměle přidanou sírou

- ▶ Hodnoty výsledků 0,1 – 4 mg/l.
- ▶ Mez detekce odhadována na setiny mg/l.



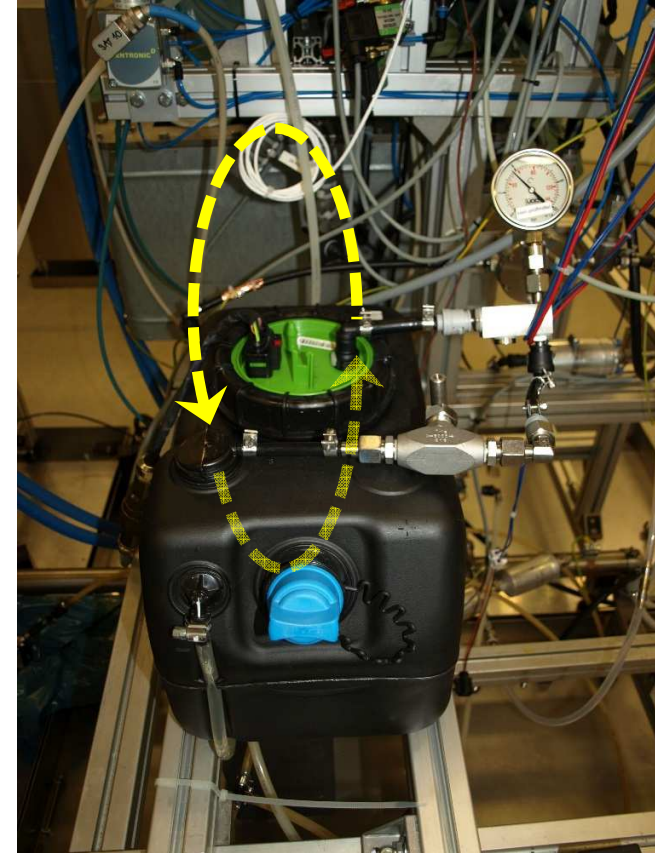
Příklad užití v praxi – stanovení mědi v palivu

Popis pokusu

- ▶ Zátěžový test čerpacího modulu obsahujícího měděný komutátor.
- ▶ Testováno 1000 hodin v PE nádrži při teplotě kolem 40 °C.
- ▶ Palivo RSG-M15D2013 (benzin, 15 % metanol), 8 litrů v nádrži.
- ▶ Palivo cirkulovalo systémem a měnilo se po týdnu.

Co sledujeme:

- ▶ Kolik mědi se dostane do paliva?



Příklad užití v praxi – stanovení mědi v palivu

Výsledky pokusu

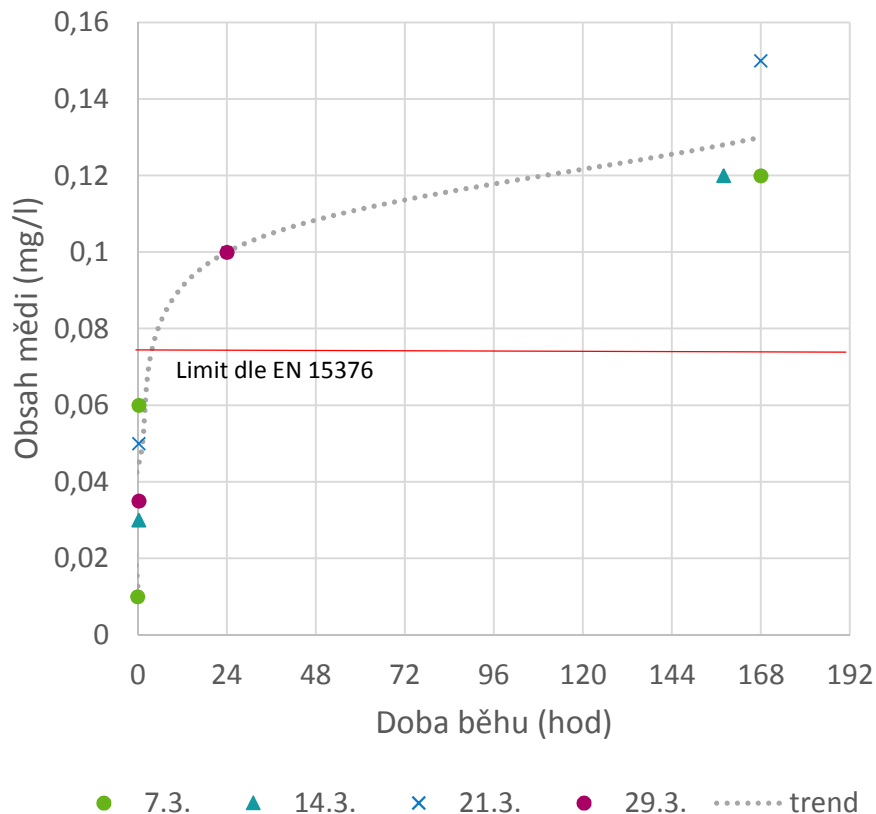
► Obsah mědi

- v novém palivu : 0,01 mg/l
- po 20 min běhu: cca 0,05 mg/l
- po 1 dni běhu: cca 0,1 mg/l
- po 1 týdnu běhu: cca 0,13 mg/l

► Během zkoušky se ostatní sledované parametry nezměnily, čili nárůst obsahu mědi neměla na funkčnost systému vliv.

► Limit obsahu mědi podle norem pro paliva s etanolem:

- EN 15 376: 0,1 mg/kg (0,075 mg/l)
- ASTM D5798: 0,012 mg/kg (0,009 mg/l)



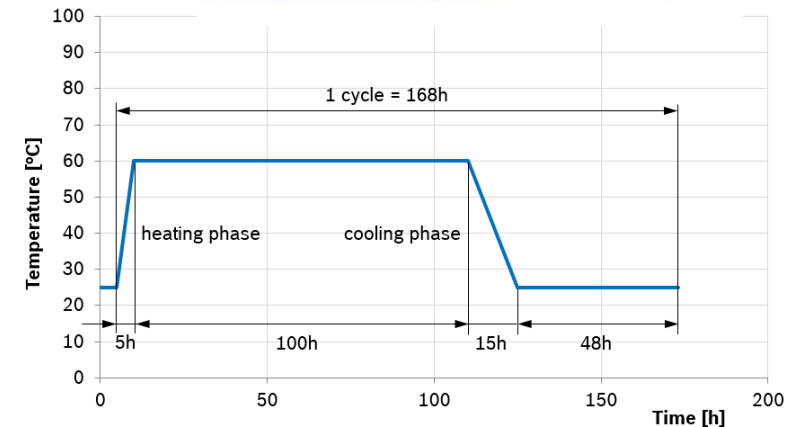
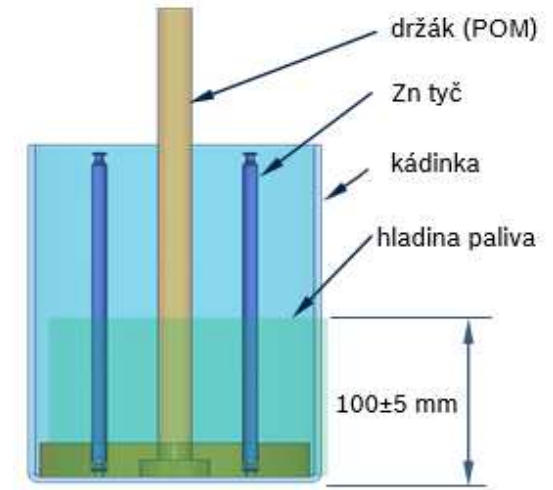
EN 15 376: Automotive Fuels – Ethanol as a Blending Component of Petrol – Requirements

ASTM D5798: Ethanol Fuel Blends for Flexible-Fuel Automotive Spark-Ignition Engines

Příklad užití v praxi – stanovení zinku a elementární síry v palivu

Popis pokusu

- ▶ Zn tyče (6x250 mm) ponořené do paliva na 6 týdnů.
- ▶ Testováno v tlakové nádobě, teplotní profil 20 až 60 °C.
- ▶ Palivo RSG-M15 (benzin, 15 % metanol) s korozivními přísadami (dle zkušební předpisu VDA 203-207):
 - NaCl (6,6 mg/kg)
 - HCOOH (7 mg/kg)
 - elementární síra (5 mg/kg)
- ▶ Výměna paliva po dvou týdnech.



Ze zkušební předpisu VDA 203-207

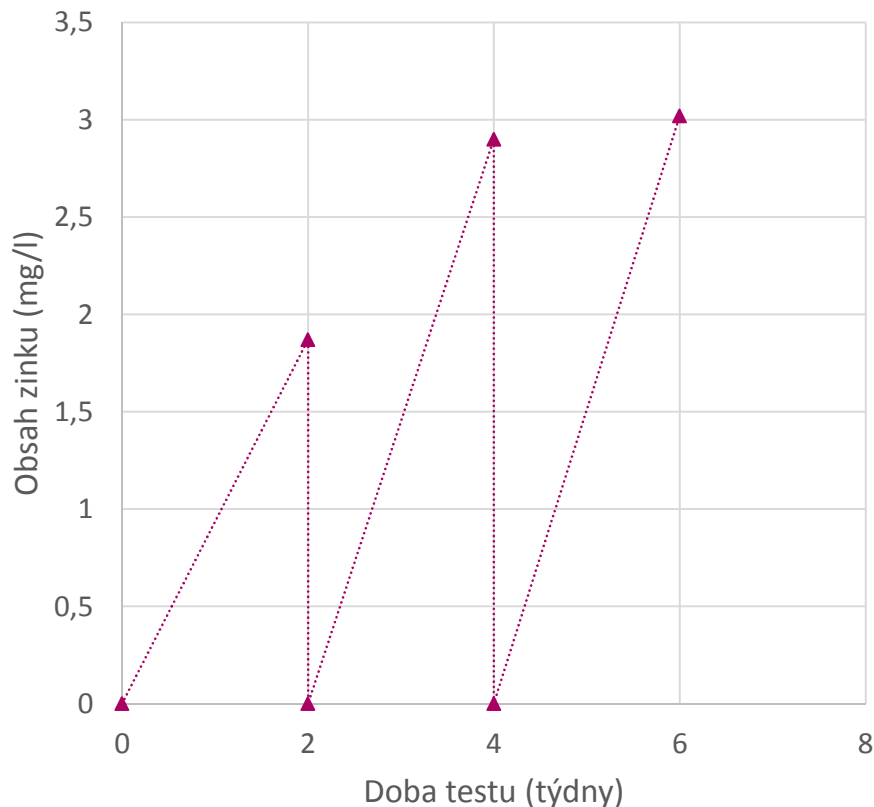
Co sledujeme:

- ▶ Kontrola přítomnosti elementární síry v novém palivu.
- ▶ Kolik zinku se dostane do paliva během zkoušky?

Příklad užití v praxi – stanovení zinku a elementární síry v palivu

Výsledky pokusu

- ▶ Obsah síry v novém palivu 4,8 mg/kg.
- ▶ Obsah zinku v novém palivu menší než 0,01 mg/l.
- ▶ Obsah zinku po výměně 2 – 3 mg/l.
- ▶ Do paliva se během dvou týdnů vyloučilo cca 4 mg Zn z 1 cm² tyče.
- ▶ Mírný náznak nárůstu rychlosti vylučování zinku s dobou ponoření tyče, koroze tyčí urychluje jejich rozpouštění.



Stanovení stopových prvků v benzinových palivech

Shrnutí

- ▶ Měď, zinek a elementární síra jsou příčinou:
 - degradace paliv
 - snížení účinnosti a omezení životnosti některých částí palivového systému
- ▶ Pro jejich stanovení se v praxi osvědčila polarografie.
 - velmi citlivá, snadná příprava i obsluha, relativně levný přístroj
- ▶ Výhody stanovení těchto prvků pro naši firmu:
 - zajištění bezproblémového a správného průběhu dlouhodobých zkoušek
 - prevence poškození našich zkušebních zařízení a tím i ztrát způsobených díky nevydařené dlouhodobé zkoušce