

Agnieszka Wieczorek, Aleksander Kopydłowski
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Obowiązek znakowania i barwienia paliw a wynikające stąd problemy

Wstęp

Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 20 sierpnia 2010 roku [3] nakazuje barwienie i znakowanie olejów opałowych oraz olejów napędowych do celów grzewczych {barwnik Solvent Red 164 (SR164) w ilości nie mniejszej niż 6,6 mg/l lub Solvent Red 19 (SR19) w ilości nie mniejszej niż 6,3 mg/l} oraz do celów żeglugi {barwnik Solvent Blue 35 (SB35) w ilości nie mniejszej niż 6,0 mg/l}. Różnorodność dostępnych na rynku produktów

oraz pakietów służących do ich znakowania i barwienia powoduje jednak, że zarówno producent, jak i jednostka wykonująca oznaczenia napotyka na różnorakie trudności. Powodują one, że nie zawsze w sposób prosty można określić, czy dane paliwo spełnia wymagania dotyczące jego prawidłowego znakowania i barwienia. W artykule przedstawione zostały zaobserwowane problemy dotyczące oznaczania znacznika i barwników.

Rozporządzenie a rodzaj barwników

Rozporządzenie Ministra Finansów [3] wskazuje, że do barwienia olejów opałowych i napędowych przeznaczonych do celów opałowych należy stosować barwniki koloru czerwonego: SR164 lub SR19.

Aby stwierdzić, czy dany produkt jest prawidłowo zabarwiony, należy znać rodzaj zastosowanego barwnika, tak więc podstawowym problemem z punktu widzenia analityki jest jego właściwa identyfikacja. Na rysunku 1 przedstawiono próbki lekkiego oleju opałowego zawierające wymienione barwniki. Ocena wizualna próbek nie pozwala na określenie, jaka substancja została użyta do ich zabarwienia.

Laboratorium w większości przypadków bazuje na deklaracji zleceniodawcy. Problem nie występuje, gdy badany olej pochodzi od producenta znającego rodzaj substancji używanej do znakowania i barwienia własnego wyrobu, jednak zazwyczaj zleceniodawca nie posiada wystarczających informacji w tym zakresie. Wiedza ta jest szczególnie ważna w przypadku postępowań prawnych, gdzie od złej deklaracji substancji barwiącej może zależeć zakwalifikowanie paliwa jako spełniającego lub niespeł-

niającego rozporządzenie, a co za tym idzie – skutkować sankcjami prawnymi.

Laboratorium może samo identyfikować rodzaj barwnika (metoda chromatograficzna), jednak analiza taka generuje dodatkowe koszty i wydłuża czas wykonywania oznaczenia. W sytuacji, gdy ani rozporządzenie, ani normy przedmiotowe (DIN 51426 [1], projekt Polskiej Normy prPN-C-04426 [2]) nie zmuszają do identyfikacji barwnika



Rys. 1. Lekki olej opałowy zabarwiony czerwonym barwnikiem. Od lewej: Solvent Red 164 i Solvent Red 19

przed jego oznaczeniem, laboratorium dobiera odpowiednią metodykę oraz wzorce odniesienia na podstawie informacji od zleceńodawcy. Generuje to następujące problemy:

- błędne określenie rodzaju zastosowanego barwnika ma wpływ na dobór substancji wzorcowej, co skutkuje zaniżaniem lub zawyżaniem wyniku oznaczenia,
- błędne określenie rodzaju zastosowanego barwnika ma wpływ na dobór metodyki, co może skutkować zmniejszonym jego odzyskiem podczas analizy techniką chromatografii elucyjnej (DIN 51426 [1]),
- podczas gdy w analizie techniką chromatografii elucyjnej można obserwować zmiany w przebiegu oznaczenia w zależności od zastosowanego barwnika, nie

jest to możliwe w analizie polegającej na bezpośredniej rejestracji widma VIS próbki (prPN-C-04426 [2] – oznaczanie SR164). W takim wypadku analityk nie jest w stanie stwierdzić, czy oznacza prawidłowy barwnik lub czy w próbce nie znajduje się mieszanina różnych barwników.

Dodatkowo pojawia się pytanie: czy do barwienia próbki użyte zostały barwniki SR19 i SR164 (Rozporządzenie z 2010 r. [3]), czy barwniki typu SR19 i typu SR164 – których użycie nakazywało Rozporządzenie z 2005 r. [4]? Intensywność barwy substancji typu SR19 jest różna od SR19 i może znacząco wpływać na wynik końcowy oznaczenia (różnice ok. 2÷3 mg/l).

Pakiet czy substancja krystaliczna?

Cytowane wcześniej rozporządzenie, oprócz wymagań dotyczących barwników, nakazuje znakowanie wyrobu znacznikiem fiskalnym Solvent Yellow 124 (SY124) w zakresie od 6,0 mg/l do 9,0 mg/l. Producent zazwyczaj używa do tego celu gotowych pakietów barwnika i znacznika. Jest to podyktowane brakiem konieczności odmierzenia osobno dwóch substancji, poza tym – pakiety takie są sprzedawane w postaci ciekłej, co ułatwia ich równomierne mieszanie z paliwem. Poza wspomnianymi korzyściami, pakiety takie mogą powodować następujące problemy:

- podawane przez producenta różnice w ilości barwnika i znacznika w pakiecie mogą dochodzić nawet do 5%. Tak więc, jeśli producent deklaruje, że w jego pakiecie znajduje się 65÷70% barwnika, to trudno jest ocenić, ile należy dodać pakietu, by spełnić wymagania rozporządzenia,
- zazwyczaj dostępne na rynku pakiety zawierają barwniki typu SR19, a nie barwnik SR19. Ponieważ wyniki oznaczenia zawartości takich barwników (w przeliczeniu na SR19) będą niższe od wartości podawanych w certyfikacie, konieczne jest uwzględnienie tego w momencie znakowania i barwienia wyrobu,
- jeśli używany jest pakiet barwnika i znacznika, to dodanie większej jego ilości spowoduje przekroczenie do-

puszczalnej maksymalnej granicy zawartości znacznika fiskalnego SY124.

Podsumowując, producent paliwa musi dodać taką ilość pakietu, by z jednej strony – być pewnym spełnienia wymagań dotyczących minimalnej zawartości barwnika, a z drugiej – by nie przedozować znacznika fiskalnego. Do roku 2010 [1] problem ten nie występował, nie było bowiem górnego limitu zawartości znacznika SY124.

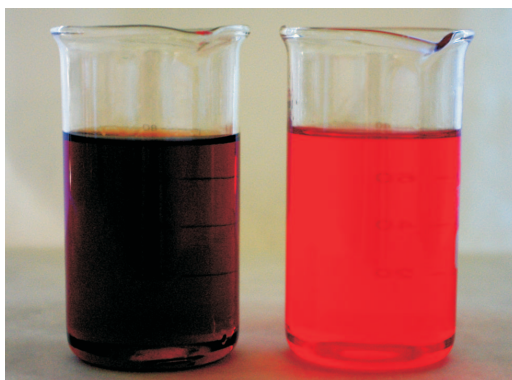
Od strony laboratorium sytuacja przedstawia się inaczej. Metody oznaczania barwników i znacznika fiskalnego wymagają do wzorcowania poszczególnych substancji o jak najwyższym stopniu czystości (barwniki najczęściej występują w postaci krystalicznej, znacznik – w postaci ciekłej). Są to materiały droższe od pakietów, dlatego używanie ich przez producentów paliw nie jest opłacalne ekonomicznie (choć zapewniałoby im dokładniejsze barwienie i znakowanie wyrobu). Dla laboratorium pakiety nie stanowią dobrego materiału odniesienia, przede wszystkim ze względu na brak możliwości zapewnienia przez ich producentów dokładności w ocenie zawartości poszczególnych składników na poziomie potrzebnym do opracowania precyzyjnej metody pomiaru (niepewność ta miałaby znaczący wpływ na niepewność otrzymywanych wyników oznaczeń).

Czy barwić oleje inne niż lekki olej opałowy?

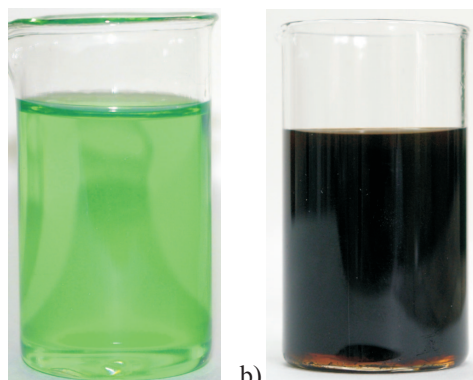
Rozważając barwienie paliwa, mamy głównie na myśli paliwo o jasnej barwie – lekki olej opałowy. W przypadku, gdy mamy do czynienia z paliwem o ciemnej barwie, oznaczenie zawartości barwnika i znacznika staje się problematyczne. Dla takich próbek nie ma możliwości oceny wizualnej ich zabarwienia. Na rysunku 2 pokazano

paliwo barwione preparatem SR19, a na rysunku 3 – olej żeglugowy barwiony preparatem Solvent Blue 35 (SB35).

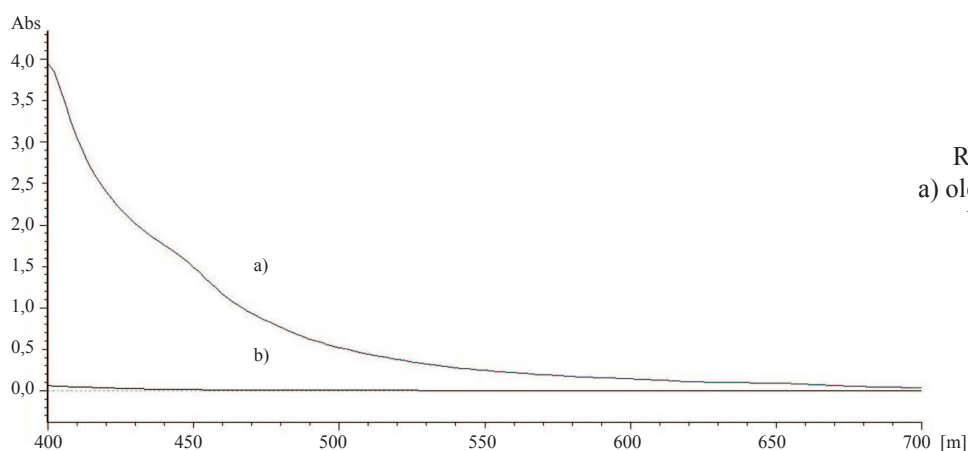
Przy takich paliwach wszystkie metody polegające na pomiarze „wprost”, czyli pomiarze intensywności barwy bezpośrednio w próbce, nie nadają się do ich badania. Matryca powoduje bowiem podniesienie się tła wid-



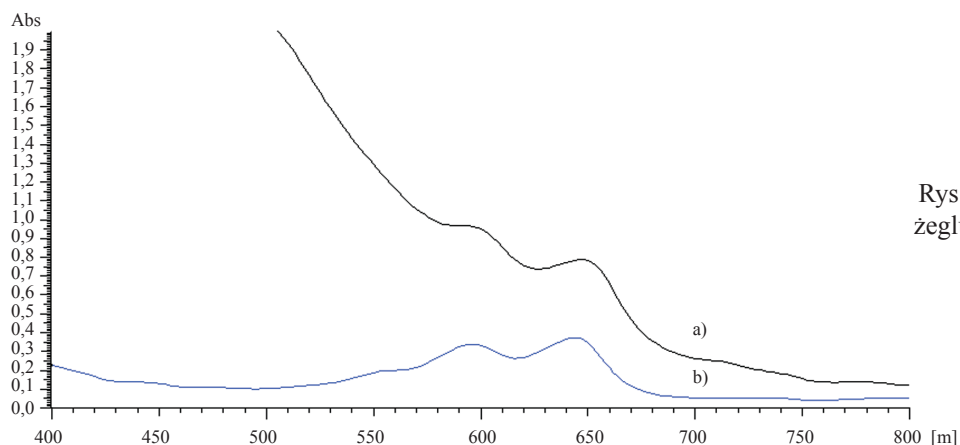
Rys. 2. Oleje opałowe zabarwione taką samą ilością barwnika Solvent Red 19 (po prawej lekki olej opałowy, po lewej olej opałowy o ciemnej barwie)



Rys. 3. Olej żeglugowy: a) destylatowy, b) pozostałościowy



Rys. 4. Porównanie widm VIS: a) oleju opałowego o ciemnej barwie, b) lekkiego oleju opałowego



Rys. 5. Porównanie widm VIS oleju żeglugowego: a) pozostałościowego, b) destylatowego

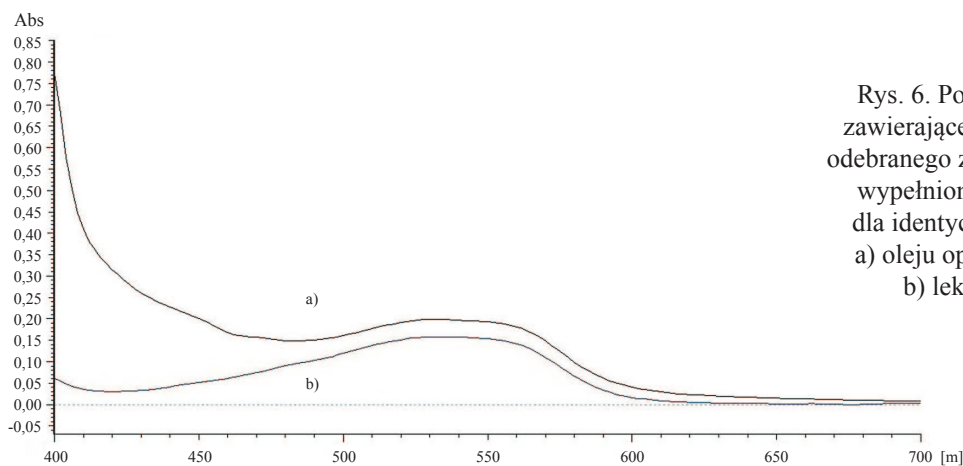
ma i znaczne zawyżanie wyników, a w skrajnych przypadkach nie pozwala na ocenę, czy barwnik w paliwie w ogóle się znajduje. Porównanie widm odpowiednich próbek w świetle widzialnym (VIS) przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Jeśli wykonuje się oznaczenie techniką chromatografii elucyjnej, bardzo trudno jest dokonać prawidłowego oddzielenia barwnika od matrycy próbki, co nie nastręcza żadnych problemów, gdy badamy oleje o jasnej barwie (rysunki 6 i 7).

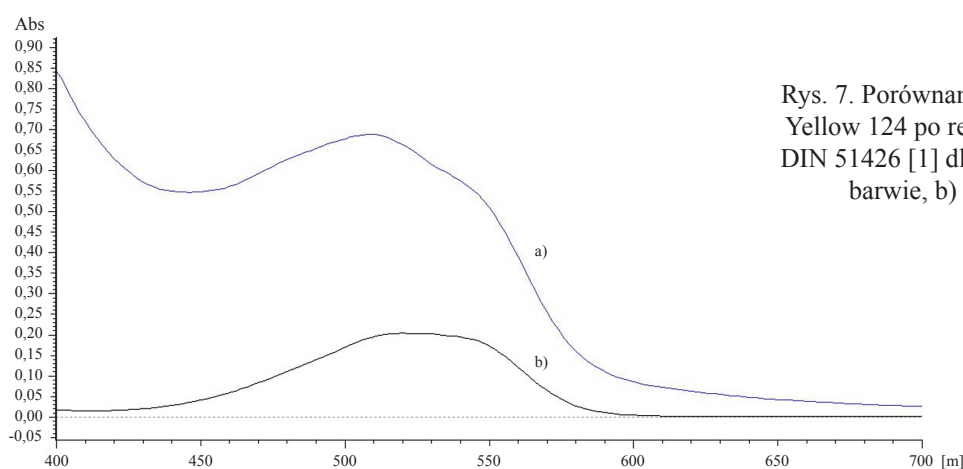
Jak widać na rysunkach 8 i 9, przy olejach o ciemnej

barwie nie ma wyraźnego rozgraniczenia między substancją oznaczaną a matrycą próbki, co powoduje odbieranie z kolumny eluatu zawierającego barwnik lub znacznik oraz część matrycy próbki. Istnieje możliwość oznaczenia zawartości barwnika i znacznika dla takich paliw, jednak trudno jest oszacować precyzję otrzymywanych wyników. W takim przypadku prawidłowa ocena ich zabarwienia i oznakowania jest znacznie utrudniona.

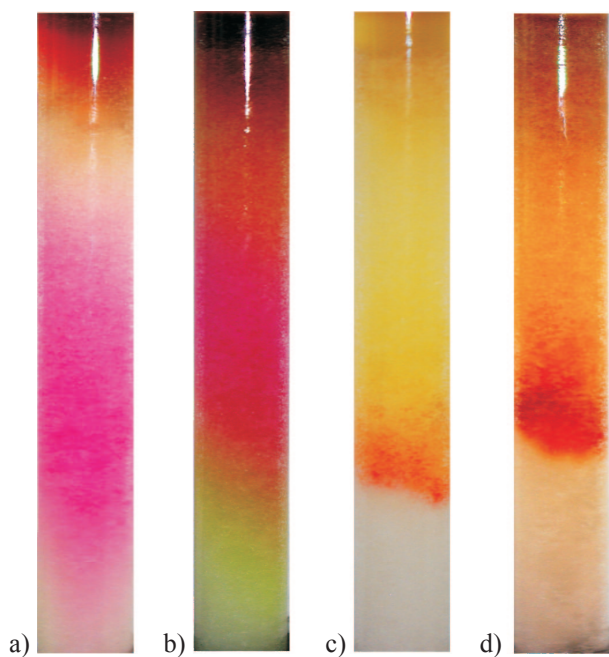
Dodatkowo, brak jest informacji, czy paliwa takie nie wpływają na trwałość ich znakowania i barwienia (czy nie wystąpi np. zanikanie barwy).



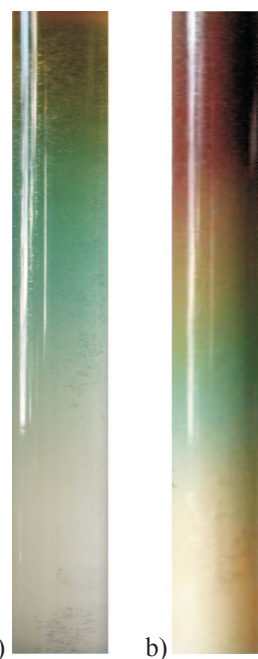
Rys. 6. Porównanie widm VIS eluatu zawierającego barwnik Solvent Red 19, odebranego z kolumny chromatograficznej wypełnionej żelem krzemionkowym, dla identycznie zabarwionych próbek: a) oleju opałowego o ciemnej barwie, b) lekkiego oleju opałowego



Rys. 7. Porównanie widm VIS znacznika Solvent Yellow 124 po reakcji z kwasem solnym według DIN 51426 [1] dla: a) oleju opałowego o ciemnej barwie, b) lekkiego oleju opałowego



Rys. 8. Rozdział na kolumnie: a) barwnik SR19 w lekkim oleju opałowym, b) barwnik SR19 w oleju opałowym o ciemnej barwie, c) znacznik SY124 w lekkim oleju opałowym, b) znacznik SY124 w oleju opałowym o ciemnej barwie



Rys. 9. Rozdział na kolumnie: a) barwnik SB35 w oleju żeglugowym destylatowym, b) barwnik SB35 w oleju żeglugowym pozostałościowym

Wnioski

Potrzeba barwienia oraz znakowania oleju opałowego i żeglugowego jest uzasadniona. Jednak pojawia się pytanie, czy ograniczenia wprowadzone przez rozporządzenie Ministra Finansów muszą być aż tak restrykcyjne?

Dużym ułatwieniem, zarówno dla producentów, jak i laboratoriów, byłoby ograniczenie się do jednego barwnika czerwonego jako substancji odniesienia i podawanie zawartości barwnika w przeliczeniu na tę substancję (bez konieczności stosowania konkretnych barwników). W takiej sytuacji zniknąłby problem jego identyfikacji. Przy-

wołanie w odpowiednim rozporządzeniu konkretnej metody badania spowodowałoby otrzymywanie wyników odzwierciedlających w różnych laboratoriach.

Wartą uwagi jest także opcja wprowadzenia jedynie limitów intensywności barwy czerwonej i niebieskiej w świetle widzialnym, jak również opcja nie wprowadzania wymagań dotyczących barwienia olejów o ciemnej barwie. W końcu barwienie paliwa ma na celu wstępną jego identyfikację, co przy ciemnych paliwach nie zdaje egzaminu.

Literatura

- [1] DIN 51426 *Spektralphotometrische Bestimmung des. Rotfarbstoff- und des Markierstoff-2-Gehaltes im leichten Heizöl*, marz 2002.
- [2] prPN-C-04426 *Ciekłe przetwory naftowe – Oznaczanie zawartości znacznika oraz czerwonego i niebieskiego barwnika w lekkich olejach opałowych i olejach napędowych*, maj 2012.
- [3] *Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 20 sierpnia 2010 roku w sprawie znakowania i barwienia wyrobów energetycznych* (Dz.U. z 2010 roku nr 157, poz. 1054).
- [4] *Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 30 maja 2005 roku w sprawie znakowania i barwienia paliw silnikowych oraz olejów opałowych dla celów kontroli obrotu* (Dz.U. z 2005 roku nr 96, poz. 815).



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK – ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, kierownik Laboratorium Analiz Instrumentalnych.



Mgr inż. Aleksander KOPYDŁOWSKI – ukończył studia na wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Specjalista inżynierjo-techniczny w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalność: analityka spektralna produktów naftowych.

ZAKŁAD ANALIZ NAFTOWYCH

Zakres działania:

- kompleksowa analiza rop naftowych;
- badanie składu chemicznego i ocena jakości produktów naftowych, biokomponentów, biopaliw, paliw alternatywnych;
- ocena potencjalnej kancerogenności produktów naftowych, w tym test DAB-10;
- oznaczanie metali ciężkich w produktach naftowych świeżych i zużytych oraz w odpadach;
- identyfikacja substancji pochodzących z degradacji produktów naftowych;
- usługi: monitorowania jakości paliw ciekłych i biopaliw, monitorowania jakości LPG, monitorowania stopnia zużycia olejów silnikowych w pojazdach;
- opracowywanie nowych metod analitycznych dla produktów naftowych i pokrewnych: świeżych, w eksploatacji i zużytych;
- identyfikacja i oznaczanie toksycznych związków emitowanych z silników wysokoprężnych (WWA w cząstkach stałych PM);
- usługi eksperckie i rzeczoznawcze w zakresie: orzecznictwa o jakości paliw silnikowych, analityki produktów naftowych, problemów związanych z eksploatacją produktów naftowych i produktów pokrewnych;
- badania i doradztwo w zakresie klasyfikacji surowców i produktów naftowych w odniesieniu do Nomenklatury Scalonej (CN).

Kierownik: dr inż. Beata Altkorn

Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

Telefon: 12 617-76-00

Faks: 12 617-76-80, 12 617-75-22

E-mail: beata.altkorn@inig.pl