

Sprawdzenie możliwości wykorzystania potencjału mikroskopii IR w branży naftowej

Checking the possibility of using the potential of IR microscopy in the petroleum industry

Agnieszka Wieczorek, Dagmara Sroczyńska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Mikroskopia w podczerwieni z transformacją fourierowską (FT-IR) wykorzystuje dwie techniki badawcze: mikroskopię i spektrometrię FT-IR. Pozwala to na analizę materiału pod kątem występowania charakterystycznych grup funkcyjnych oraz na przedstawienie jego topograficznego rozkładu. Daje to możliwość analizy związków chemicznych w mikroobszarach badanego materiału. Przegląd literatury wskazuje na szerokie zastosowanie tych połączonych technik, m.in. w diagnostyce medycznej, kryminalistyce czy w badaniu jednorodności analitów. Analizie poddawane są tkanki, a także pojedyncze komórki. Wśród zalet połączonych technik jako narzędzia diagnostycznego należy wymienić możliwość rejestracji anomalii składu chemicznego z mikrometrową rozdzielczością przy minimalnej preparatyce, próbki nie wymagają dodatkowego utrwalania materiału do badań ani stosowania żadnych markerów. Niniejszy artykuł ma na celu przedstawienie przykładowych możliwości zastosowania mikroskopii IR w pracy laboratorium naftowego, podczas badania próbek ciekłych oraz stałych w postaci zawiesin czy osadów wytrąconych na elementach zbiorników, silników i różnych urządzeń. Wskazano na konieczność właściwego przygotowania próbek w zależności od ich charakteru oraz rodzaju zastosowanej techniki. Pokazano też możliwości związane z posiadanymi bibliotekami widm oraz mapowania po wybranym obszarze widm. Należy jeszcze raz wskazać na istotną rolę, jaką pełni mikroskopia FT-IR w badaniu próbek niejednorodnych, głównie ze względu na możliwość wytypowania konkretnych punktów pomiarowych o większej koncentracji substancji organicznych w stosunku do obszarów z dużą koncentracją, np. wody. Dzięki temu można w prostszy sposób określać, czy dana substancja lub produkt występujący w miejscu poboru wpływa na powstawanie osadów lub emulsji. Mikroskopia IR umożliwia przede wszystkim prowadzenie analizy niewielkiej ilości próbki, co jest szczególnie ważne w badaniu pobranych substancji w śladowych ilościach.

Słowa kluczowe: mikroskopia IR, spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), mikroskopia, produkty naftowe.

ABSTRACT: Fourier transform infrared microscopy (FTIR) uses two research techniques: microscopy and FTIR spectrometry. This allows to analyze fragments in terms of specific functional groups and the presentation of its topographic distribution. It enables the analysis of test results in the micro-areas of the tested material. IR microscopy is a technique that brings many advantages, mainly when it comes to examining samples with heterogeneous composition and surface. Thanks to it, it is possible not only to analyze small sample areas, but also to distinguish individual substances or groups of bonds present in them. During the test, the analyst can check both the homogeneity of the sample and the specific areas in which its composition changes. Due to this variety of applications, this technique is widely used in medicine, as well as in environmental research, forensics, and the research in the oil industry discussed in this article. The aim of the article is to present examples of the possibilities of applying the described technique in the work of an oil laboratory. It should be pointed out once again that this is of great importance, especially in FTIR microscopy when sampling heterogeneous samples, due to the possibility of selecting measurement point results for additional concentrations of organic compounds compared to areas with, for example, water. This makes it easier to determine whether a given substance or product is initially affecting the sediment or emulsion. Above all, IR microscopy allows a small amount of sample to be analyzed, which is particularly important when examining the collected substances in trace amounts.

Key words: IR microscopy, Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), microscopy, petroleum products.

Wstęp

Mikroskopia IR to technika niosąca wiele korzyści, głównie jeśli chodzi o badania próbek o niejednorodnym składzie i powierzchni. Dzięki niej możliwa jest analiza niewielkiej ilości

próbki oraz rozróżnianie poszczególnych substancji lub grup wiązań w nich występujących. Analityk może podczas badania sprawdzać zarówno jednorodność próbki, jak i konkretne obszary, w których następuje zmiana jej składu. Mikroskopia FT-IR używana jest w różnych gałęziach przemysłu w badaniach nad

Autor do korespondencji: A. Wieczorek, e-mail: agnieszka.wieczorek@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 30.04.2021 r. Zatwierdzono do druku: 01.09.2021 r.

strukturą próbek, jak np. ocena właściwości drewna (Mueller, 2008), nad mechanizmami uszkodzeń materiałowych, np. rur z tworzyw sztucznych (Schuster, 2014), czy nad jakością wytwarzania włókien liocelowych (Özçelik Kayseri et al., 2010). Kolejne zastosowanie mikroskopii IR to badanie prowadzone w kierunku obecności mikroplastiku w wodach (Käppler, 2018). Technika ta pozwala także na identyfikację rodzaju zastosowanego polimeru.

Zastosowanie spektrometrii FT-IR do oceny stanu zanieczyszczeń gleb jest znane i praktykowane od lat (Gajec et al., 2016). Także w przemyśle naftowym stosuje się znormalizowane metody wykorzystujące tę technikę (Kopydłowski et al., 2018). Połączenie spektrometrii FT-IR z mikroskopią stwarza nowe możliwości analityczne. Technik tych używa się z powodzeniem w badaniach kontaktu wody z substancjami ropopochodnymi (Cao et al., 2006). Mikroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera jest obecnie jedną z częściej stosowanych technik w badaniach ropy naftowej w tym zakresie, mimo że sama woda utrudnia interpretację widm IR. Dzięki mapowaniu powierzchni wraz z wykorzystaniem techniki refleksyjnej możliwe są badania właściwości smarnych określonych substancji (Molenda et al., 1998a, 1998b) przez analizę odkładających się depozytów na badanych powierzchniach, co daje możliwość precyzyjnego określenia obszarów tarcia.

Zastosowane obrazowanie spektroskopowe w podczerwieni jest nieniszczącą techniką analityczną wymagającą minimalnego przygotowania próbki i co najważniejsze – jest w stanie dostarczyć zarówno przestrzennych, jak i chemicznych informacji o próbce, można więc badać powierzchnię próbki bez większej w nią ingerencji. Warto jeszcze wspomnieć o zastosowaniu mikroskopii FT-IR w badaniach osadów na wymiennikach ciepła, pozwalających na określanie skupisk różnych związków chemicznych, takich jak asfalteny, węglany, siarczany, sulfotlenki szczawiany, koks (Tay i Kazarian, 2009), końcowych produktów koksowania oraz jakości węgla (Chen et al., 2020).

Zakład Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego pozyskał zestaw mikroskopu FT-IR ze spektrometrem fourierowskim w podczerwieni wraz z wyposażeniem pozwalającym na rejestrację widm próbek stałych, proszkowych, ciekłych i gazowych. Stanowi on moduł badawczo-analityczny, będący częścią stanowiska do badań nowych proekologicznych paliw, i służyć będzie do monitorowania i badania zjawisk zachodzących w module silnikowym.

Spektrometr **IR INVENIO R** (rys. 1) posiada zainstalowany detektor DLaTGS, pokrywający zakres 350–8000 cm^{-1} , dodatkowo wyposażony jest w wewnętrzną platformę na detektory umożliwiającą zainstalowanie i automatyczny wybór minimum 5 detektorów. Przystawka ATR wyposażona jest

w monolityczny kryształ diamentowy, wprasowany w płytkę oraz klamrę dociskową wyposażoną w wymienne końcówki dociskowe. Przystawka z kryształem diamentowym umożliwia pracę w zakresie minimum 10–10 000 cm^{-1} . Przystawka ma wymienną płytkę z kryształem germanowym umożliwiającą pracę w zakresie minimum 550–5500 cm^{-1} . Spektrometr wyposażony jest także w przystawkę ATR z kryształem wykonanym z selenku cynku.



Rys. 1. Spektrometr IR INVENIO R

Fig. 1. Spectrometer IR INVENIO R

HYPERION 2000 (rys. 2) to w pełni zautomatyzowany mikroskop wyposażony w detektor wysokoczuły MCT, pracujący w zakresie minimum 600–12 000 cm^{-1} . Posiada obiektyw do pomiarów w trybie odbiciowym (powiększenie 36-krotne), transmisyjnym (15-krotne), obiektyw szklany do podglądu próbki (powiększenie 4-krotne). Mikroskop umożliwia podgląd próbki poprzez oprogramowanie, binokular oraz wbudowany w obudowę mikroskopu ekran LCD. Automatyczny stolik mikroskopu jest sterowany z poziomu oprogramowania w pozycjach XYZ o kroku 0,1 μm oraz powtarzalności 1 μm , zapewniając przy tym dużą precyzję i powtarzalność pomiarów.

Hyperion 2000 (Bruker) jest wysoce zaawansowanym urządzeniem do mikroobrazowania spektralnego. System optyczny mikroskopu umożliwia obserwację obszarów powierzchni od 20 μm do 250 μm , pozwalając na przeprowadzenie pomiarów punktowych oraz mapowania chemicznego w zakresie spektralnym 7000–450 cm^{-1} . Mikroskop umożliwia jednoczesny pomiar i obserwację próbki w dwóch trybach: odbicia i transmisji. Dużą precyzję i powtarzalność pomiarów zapewnia komputerowe sterowanie stolikiem mikroskopu w płaszczyźnie x i y (przesuw 50 × 75 mm, dokładność pozycjonowania 0,1 μm). Pozyskanie obrazu widzialnego próbki, wybór obszaru do pomiaru oraz pomiar realizowane są z wykorzystaniem pakietu oprogramowania OPUS/Video.



Rys. 2. Mikroskop Hyperion 2000

Fig. 2. IR-Microscope Hyperion 2000

Analiza próbek pozostałości zabezpieczonej w zbiorniku ze składnikami organicznymi i nieorganicznymi

Wykonano analizę próbki pozostałości wewnątrzbiornikowej, której zasadniczą część stanowią substancje nieorganiczne. W celu identyfikacji pozostałej części próbki dla porównania wybrano substancję organiczną mającą postać parafiny, która potencjalnie może stanowić zanieczyszczenie próbki wewnątrzbiornikowej.

Na wymienionych próbkach wykonano analizę mikroskopową. Analiza ta pozwala na rejestrację próbek nawet z dużą zawartością wody. Na rysunku 3 przedstawiono zdjęcie mikroskopowe płytki, na której dla porównania umieszczono zarówno analizowaną pozostałość wewnątrzbiornikową, jak

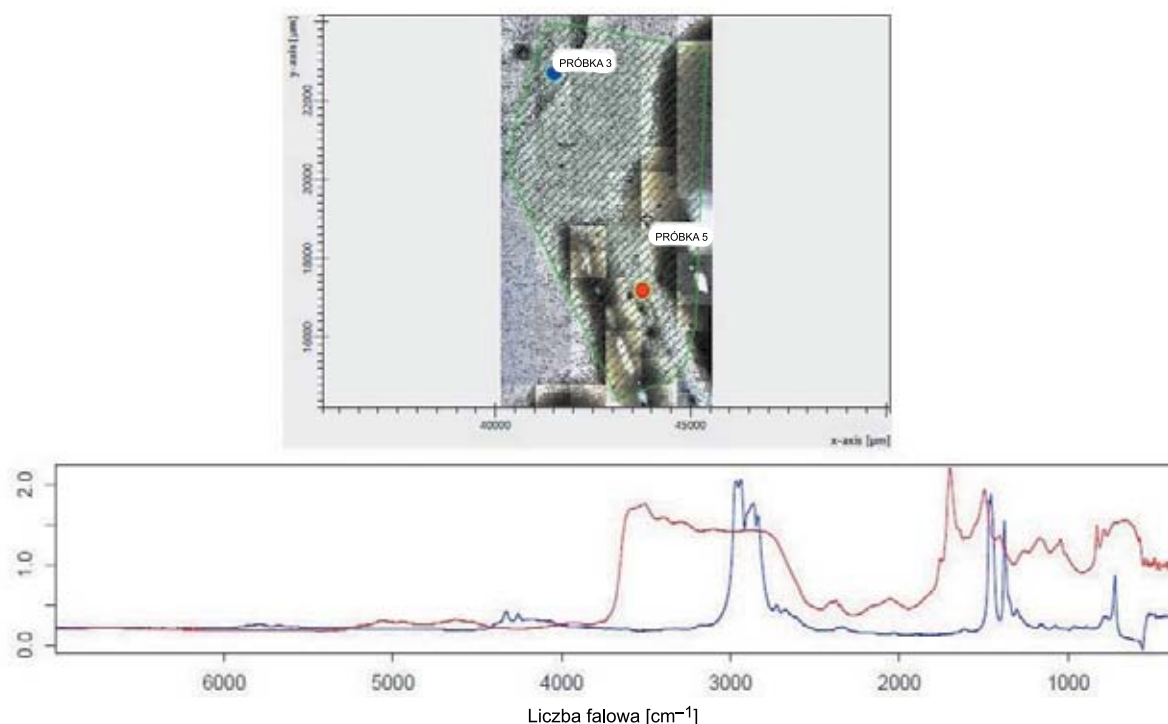
i próbkę parafiny, będącą odnośnikiem. Przebieg widm próbek 3 i 5 w podczerwieni zaprezentowany na rysunku 4 wskazuje na znaczące różnice pomiędzy porównywanymi próbkami. Wyklucza to obecność w dużych ilościach parafiny w zanieczyszczeniu wewnątrzbiornikowym. W widmie pozostałości widoczne jest szerokie pasmo powyżej 3000 cm^{-1} , wskazujące na dużą zawartość wody.

W przypadku badanej próbki wykonano dalszą identyfikację za pomocą biblioteki widm IR (rys. 5), która wskazała na obecność ditlenku tytanu. Na widmie tlenku tytanu (IV) (kolor szary) widoczne jest pasmo o dużej intensywności przy długości fali około 700 cm^{-1} oraz pasma o mniejszej intensywności przy długości fali około 1630 cm^{-1} oraz 3500 cm^{-1} . Obecność związków tytanu potwierdzona została techniką WD-XRF (rys. 6).



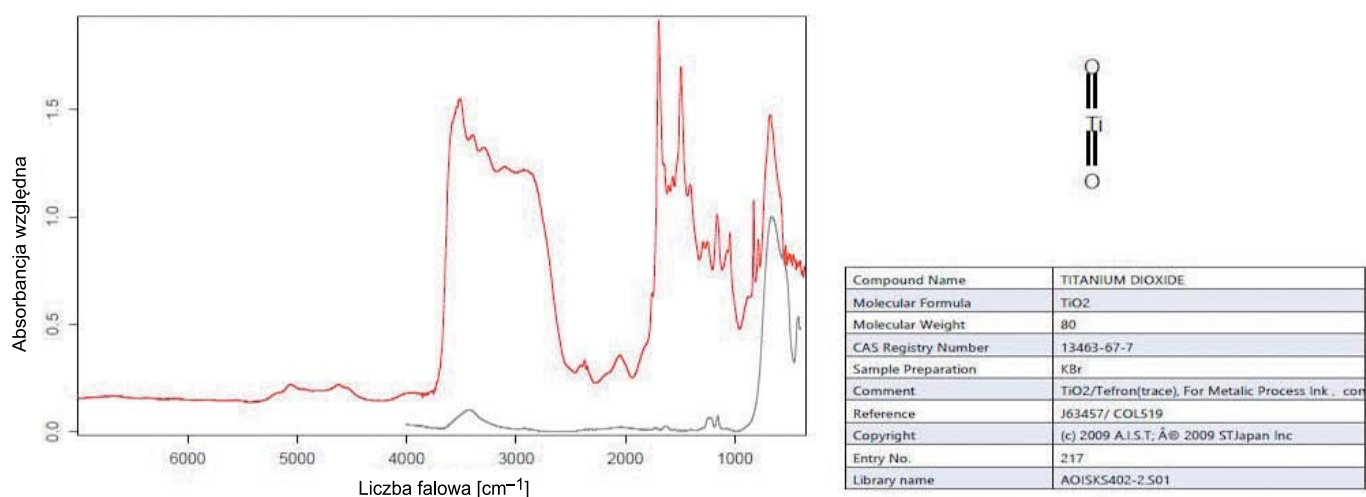
Rys. 3. Zdjęcie mikroskopowe próbki pozostałości wewnątrzbiornikowej (lewy dolny róg) oraz próbki parafiny (prawy górny róg)

Fig. 3. Microscopic image a sample of the residue from inside the tank (lower left corner) and a paraffin sample (upper right corner)



Rys. 4. Widmo IR próbek w punktach zaznaczonych na zdjęciu mikroskopowym, wykonane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej (kolor czerwony – próbka 5 – pozostałość, kolor niebieski – próbka 3 – parafina)

Fig. 4. IR spectrum of samples at points marked in the microscope image, made using microscopic reflection spectroscopy (red color – sample 5 – residue, blue color – sample 3 – paraffin sample)

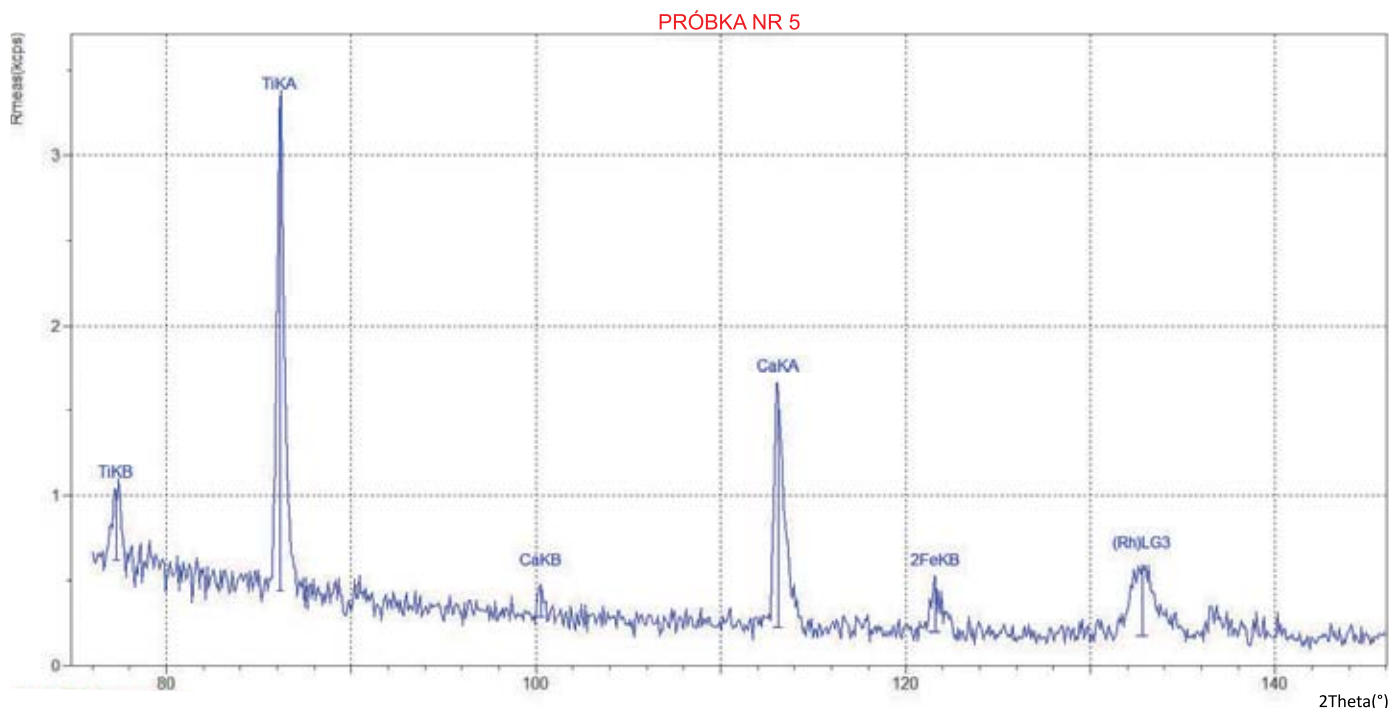


| Color | Hit Quality | Compound name | CAS Number | Molecular formula | Molecular weight |
|-------|-------------|------------------|------------|-------------------|------------------|
| | 280 | TITANIUM DIOXIDE | 13463-67-7 | TiO2 | 80 |

| Color | File | Path | Spectrum Type |
|-------|-------------------|---|----------------|
| | EXTRACT_Probka5.0 | C:\Users\Administrator\Desktop\ds AGNIESZKA\Probka3i5 | Query Spectrum |

Rys. 5. Wynik wyszukiwania pasm charakterystycznych w bibliotece widm IR

Fig. 5. Result of searching for characteristic bands in the IR spectra library



Rys. 6. Widmo WD-XRF dla próbki pozostałościowej

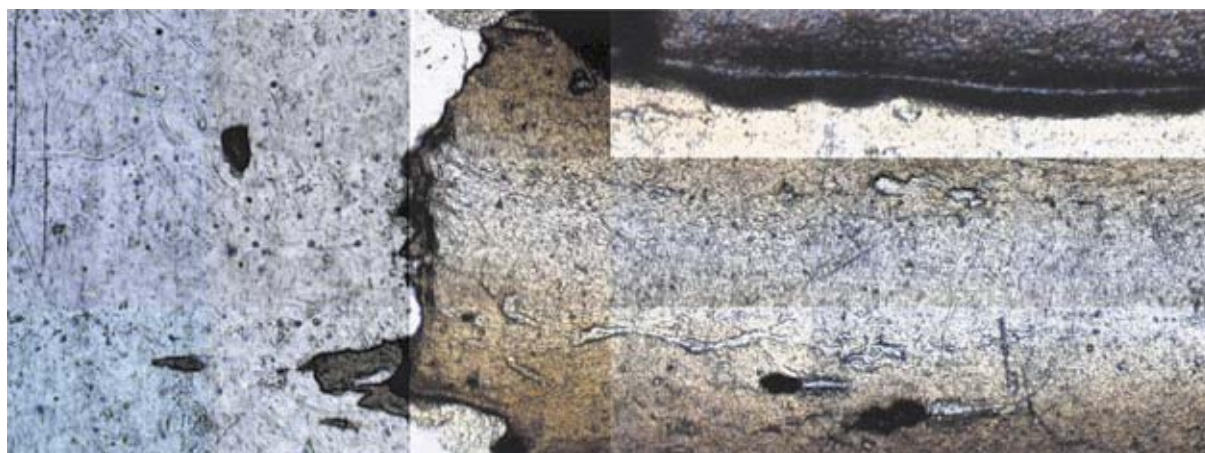
Fig. 6. WD-XRF spectrum for the residual sample

Przygotowanie próbki do dalszych badań

Przeprowadzono ekstrakcję próbki eterem naftowym, oddzielając następnie fazę wodną i odparowując użyty eter naftowy. Wykonano wielopunktową analizę mikroskopową dla „części organicznej”. Dokonując wyboru punktów pomiarowych (rys. 7 i 8), przyjęto jako kryterium grubość warstwy oraz kąt refleksji. Widma o zbyt grubej lub zbyt cienkiej warstwie, a także te, w przypadku których kąt refleksji powodował powstawanie

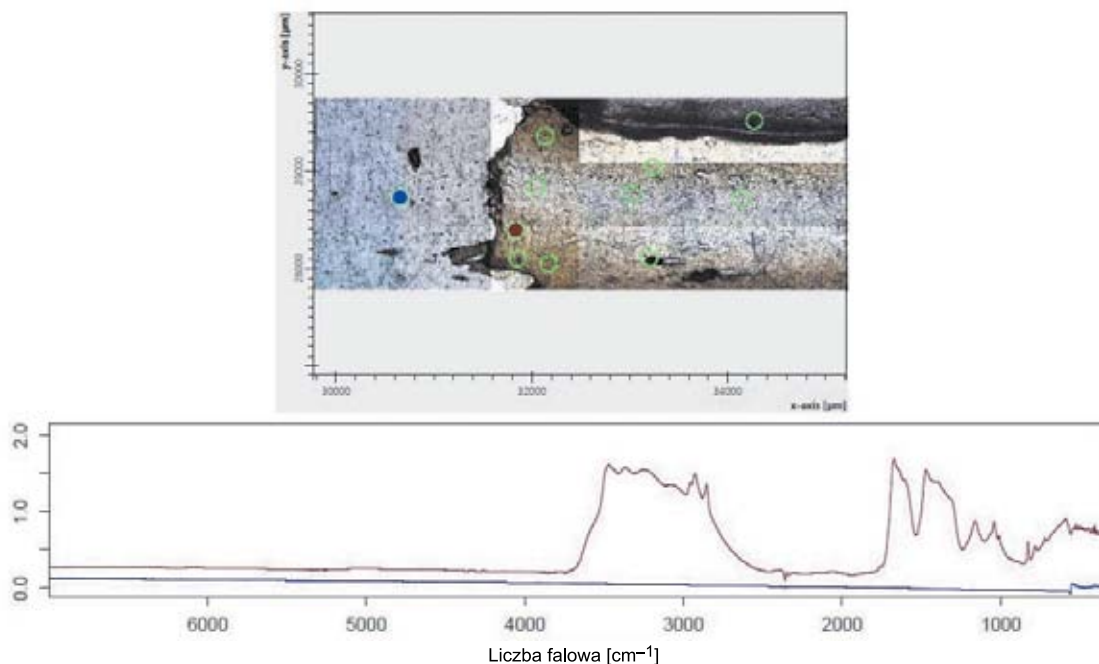
na widmie efektu fali, zostały usunięte z obrazu, aby zapewnić czytelność widma oraz właściwą interpretację.

Przeprowadzona ekstrakcja eterem naftowym potwierdziła występowanie substancji organicznej w pozostałości wewnątrzbiornikowej. Na widmie (rys. 9) widoczne są piki przy długości fali około 3000 cm^{-1} oraz około 1500 cm^{-1} , wskazujące na obecność grup $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$, $\equiv\text{CH}$. Przeprowadzona analiza nie wyklucza udziału badanej próbki parafiny w zawieszynie wewnątrzbiornikowej.



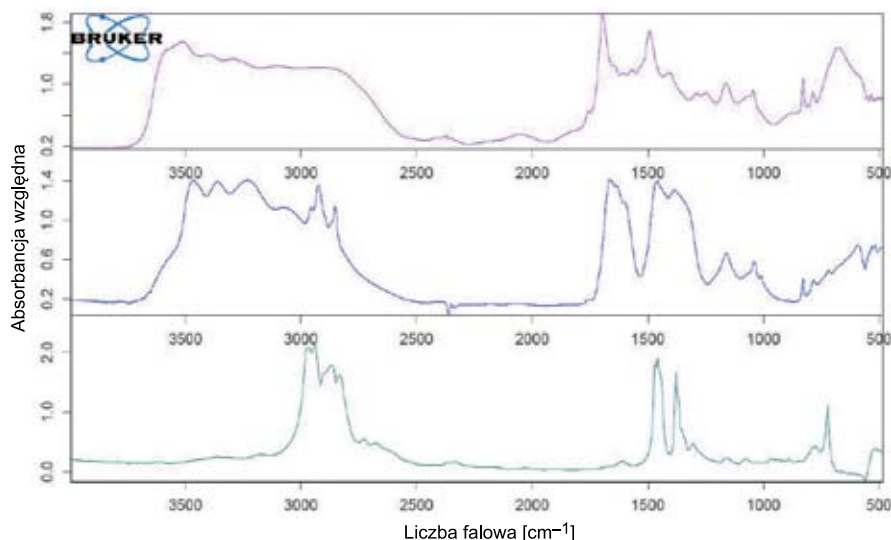
Rys. 7. Zdjęcie mikroskopowe próbki po ekstrakcji eterem naftowym (powiększenie 36-krotne)

Fig. 7. Microscopic image of the sample after extraction with petroleum ether (at a magnification of 36x)



Rys. 8. Widmo IR uzyskane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej dla próbki po ekstrakcji eterem naftowym (kolor brązowy – próbka po ekstrakcji, kolor niebieski – widmo dla czystej płytki metalowej)

Fig. 8. IR spectrum obtained using microscopic reflection spectroscopy for a sample after extraction with petroleum ether (brown color – sample after extraction, blue color – spectrum for a pure metal plate)



Rys. 9. Widmo IR uzyskane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej (kolor różowy – próbka pozostałości, kolor niebieski – próbka po ekstrakcji, kolor zielony – próbka parafiny)

Fig. 9. IR spectrum obtained using microscopic reflection spectroscopy (pink color – residue sample, blue color – extracted sample, green color – paraffin sample)

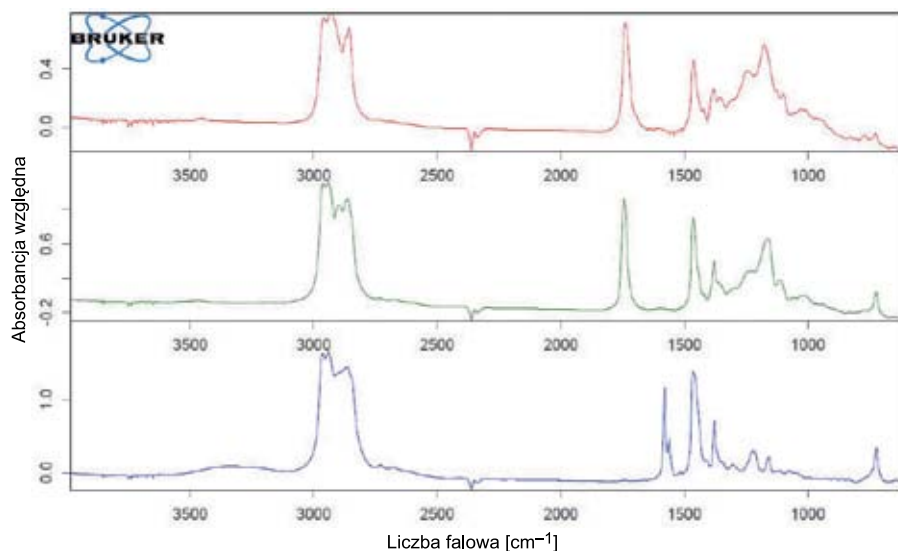
Analiza osadów wmytych z elementów silniczka

Z dostarczonego elementu wmyto osad, a następnie zarejestrowano za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej widma wskazanych substancji (rys. 10 i 11). Przebieg widm wskazuje, że składnikiem wmytego osadu może być olej z łożyska (rys. 12).

Problematyczne okazało się potwierdzenie obecności smaru na elementach silnika przez występowanie intensywnego pasma w zakresie liczby falowej około 1600 cm^{-1} – jest to zakres widma, w którym drgają wiązania związane ze strukturami aromatycznymi. W wyjściowej próbce będącej ekstraktem

osadu z elementów silniczka pasmo to nie jest widoczne. Powodem tego może być fakt użycia do ekstrakcji rozpuszczalników niepolarnych, które niestety nie wmyły składników aromatycznych z badanego elementu. Dalszy przebieg widma może jednak potwierdzać także udział smaru w zabezpieczonym osadzie.

Wykorzystanie techniki mikroskopii odbiciowej po odpowiednim przygotowaniu próbek zawiesin i osadów pozwala na otrzymanie widm IR umożliwiających ich interpretację (także na podstawie baz widm IR) nawet w przypadku posiadania bardzo niewielkich ilości materiału badawczego, jak i w przypadku próbek niejednorodnych.

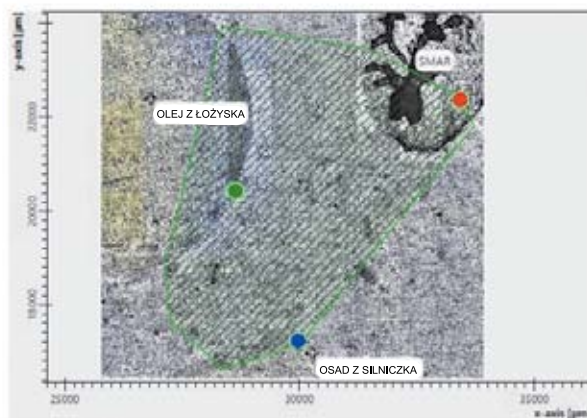
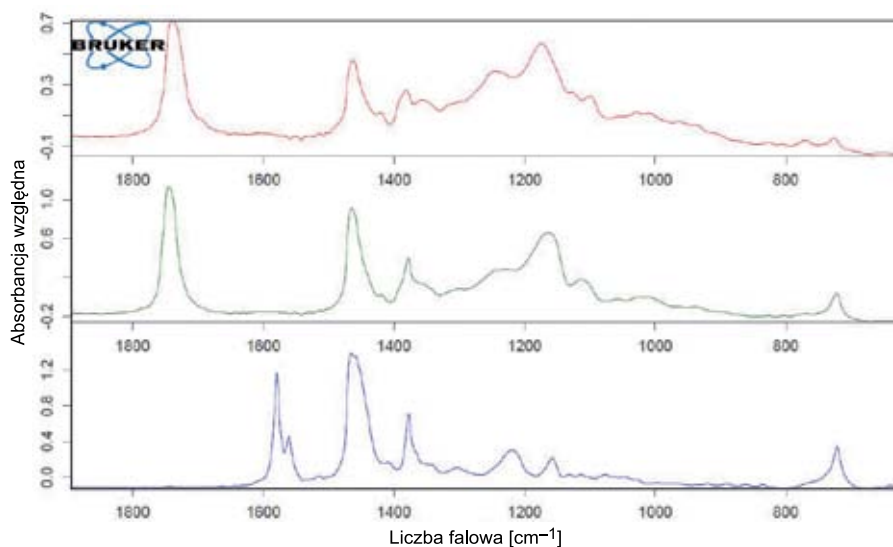


Rys. 10. Widmo IR uzyskane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej (kolor czerwony – olej z łożyska, kolor zielony – osad z silniczka, kolor niebieski – smar)

Fig. 10. IR spectrum obtained using microscopic reflection spectroscopy (red color – bearing oil, green color – motor sediment, blue color – grease)

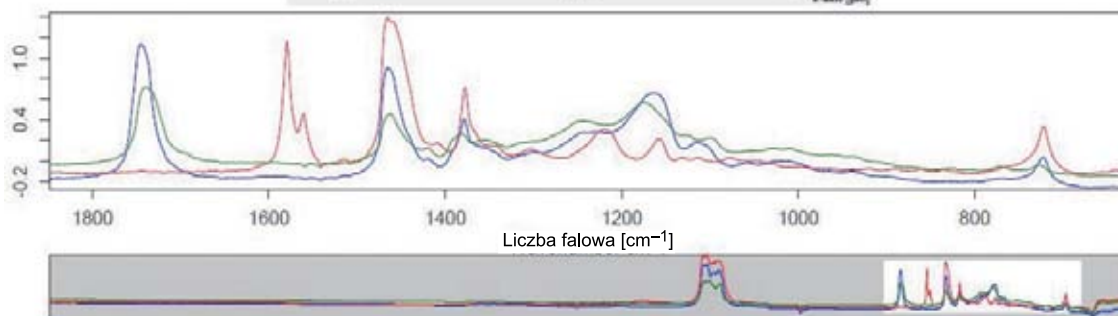
Rys. 11. Widmo IR uzyskane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej – węższy zakres (kolor czerwony – olej z łożyska, kolor zielony – osad, kolor niebieski – smar)

Fig. 11. IR spectrum obtained using microscopic reflection spectroscopy – narrower range (red color – bearing oil, green color – sediment, blue color – grease)



Rys. 12. Widmo IR uzyskane za pomocą mikroskopowej spektroskopii refleksyjnej (kolor czerwony – smar, kolor niebieski – osad, kolor zielony – olej z łożyska)

Fig. 12. IR spectrum obtained using microscopic reflection spectroscopy (red color – grease, blue color – sediment, green color – bearing oil)



Artykuł powstał na podstawie pracy pt. *Wykorzystanie potencjału techniki mikroskopii IR w branży naftowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0043/TA/2020, nr archiwalny: DK-4100-0031/2020.

Literatura

- Cao J., Yao S., Hu W., Zhang Y., Wang X., Zhang Y., Tang Y., 2006. Detection of water in petroleum inclusions and its implications. *Chinese Science Bulletin*, 51(12): 1501–1507. DOI: 10.1007/s11434-006-1501-x.
- Chen Y., Lee S., Tahmasebi A., Bai J., Vongsvivut J., Yu J., 2020. Chemical structure transformation during the later stage of plastic layers during coking using Synchrotron infrared micro-spectroscopy technique. *Fuel*, 273: 117764. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117764.
- Gajec M., Holewa-Rataj J., Wiśniecka M., 2016. Zastosowanie techniki spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) do oceny stanu zanieczyszczenia gleb węglowodorami. *Nafta-Gaz*, 9: 729–735. DOI: 10.18668/NG.2016.09.07.
- Käppler A., 2018. Charakterisierung von Mikroplastik in marinen Proben: Möglichkeiten und Grenzen der FTIR- und Raman-Spektroskopie. Dissertation. *Technische Universität Dresden*. <<https://tud.qucosa.de/api/qucosa%3A33193/attachment/ATT-0/>> (dostęp: 21.07.2021).
- Kopydłowski A., Nowak D., Wieczorek A., 2018. Use of FAME from selected vegetable oils and proper evaluation of their content in diesel fuel. *Nafta-Gaz*, 8: 613–618. DOI: 10.18668/NG.2018.08.07.
- Molenda J., Grądkowski M., Makowska M., Kajdas C., 1998a. Triboaktywność nienasyconych związków tlenoorganicznych. *Tribologia*, 3: 339. <<http://www.tribologia.org/ptt-old/kaj/kaj35.htm>> (dostęp: 21.07.2021).
- Molenda J., Grądkowski M., Makowska M., Kajdas C., 1998b. Tribochemiczna charakterystyka wybranych związków winylo-wych w aspekcie oddziaływań przeciwwzrostowych, *Tribologia*, 3: 318. <<http://www.tribologia.org/ptt-old/kaj/kaj34.htm>> (dostęp: 21.07.2021).
- Mueller G., 2008. FTIR-ATR spectroscopic and FTIR-FPA micro-spectroscopic investigations on panel board production processes using Grand fir (*Abies grandis* (Douglas ex D. Don) Lindl.) and European beech (*Fagus sylvatica* L.). *PhD Dissertation, Faculty of Forest Sciences and Forest Ecology of the Georg-August University of Göttingen, Germany*. <https://ediss.uni-goettingen.de/bitstream/handle/11858/00-1735-0000-0006-B10E-4/mueller_gs.pdf?sequence=1> (dostęp: 21.07.2021).
- Özçelik Kayseri G., Bozdoğan F., Tiyek I., 2010. Farklı fiziksel özelliklere sahip lycell liflerinde içyapı değişimleri ile lif fiziksel özellikleri arasındaki ilişkinin araştırılması üzerine bir çalışma. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2: 87–92. ISSN: 1300-3356/2602-3075. <<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/218150>> (dostęp: 21.07.2021).
- Schuster T., 2014. Dreidimensionale Charakterisierung von beta-nukleierten Polypropylen-Rohren mit Bildgebungsverfahren. *Technischen Universität Darmstadt, Dissertation*. <<https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/4046/1/Dissertation%20Tobias%20Schuster.pdf>> (dostęp: 21.07.2021).
- Tay F.H., Kazarian S.G., 2009. Study of Petroleum Heat-exchanger Deposits with ATR-FTIR Spectroscopic Imaging. *Energy Fuels*, 23(8): 4059–4067. DOI: 10.1021/ef900304v.



Mgr inż. Agnieszka WIECZOREK
Specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie
Analiz Naftowych, kierownik Pracowni Analiz
Instrumentalnych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: agnieszka.wieczorek@inig.pl



Mgr inż. Dagmara SROCZYŃSKA
Specjalista inżynierjno-techniczny w Zakładzie
Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków
E-mail: dagmara.sroczynska@inig.pl