



Szakmai gyakorlat beszámoló

Név: Szalai László

Neptun kód: L1JCDX

Konzulens: Király Zsolt

Terület: MOL PTK Zrt

Dátum: 2021.07.13.

MOL Petrolkémia minőségellenőrzés

Bevezetés

A szakmai gyakorlatot a MOL Petrolkémia Zrt.-nél töltöttem a Tiszaújvárosi Minőségellenőrzés olajos laborban. Ezen épületben történik a MOLGROUP több országból beérkező, különböző mintáinak az ellenőrzése. Motor benzint, vegyipari benzint, gázolajat, vegyipari gázolajat, kőolajat, kvencsolajat, FAME-t, C8 és C9+ frakciókat, MTBE-t, metanolt és fázisolajat mérnek, naponta akár több ezer mintát.

A szakmai gyakorlat ideje alatt alkalmunk volt megismerkedni a sűrűség-, kéntartalom-, zavarodási pont-, folyáspont-, hidegszűrhetőség-, biotartalom-, gőznyomás-, gyantatartalom-, víztartalom-, viszkozitás-, lobbanáspont-, brómszám- és MTBE tartalommérő szerkezetekkel és mérési folyamataikkal. A munkánk túlnyomó többségét a Hazen színméressel és kéntartalom vizsgálattal töltöttük, amelyet bővebben kifejtek később.

Tevékenység

Az első héten a céges papírokat írtuk alá és a MOL-nál kötelező vérvételre, antigéntesztre mentünk valamint üzemorvosnál és a konzulensünknél voltunk. Megkaptuk a belépőkártyánkat és bemutatták a technikusok és műszakosok a laborépületet, amely négy részből áll. Ezek a Műszeres laborok közül az Olefin labor, a Vízanalitikai labor és a Poliol labor, valamint ezen kívül a Műanyagipari részlegnél a Polimer labor. Az Olefin labor két részből áll, a Gáz kromatográf laborból és az Olajos laborból, utóbbiban dolgoztunk túlnyomó többséggel az elmúlt 6 hét alatt.



Az első héten ismertették a feladatainkat a Hazen szín és a Kéntartalom mérés területén és bemutatókon vettünk részt az összes labor és a közöttük lévő munkaköri összefonódások megismerése érdekében. A konzulensünkkel átnéztük az Olefin-1 üzem működésének tervrajzait és kezelési felületét, azonban mintákat nem tudtunk megtekinteni mivel üzemkiesés volt, amit a több tíz méteres fáklya tornyok lángjai jeleztek.

A következő napokat az Olajos labor Fehérárú laborjában töltöttük, ahol lobbanáspontot, sűrűséget, víztartalmat, gyantásodást és brómindexet mértünk Metil-Terc-Butil-Éter, C8, vegyipari benzin és kvencsolaj mintákon.

A második héten megnézhattuk egy 20 éves Herzog HAD 627-es és egy OptiDist desztillációs folyamatát, valamint az előbbinek a fűtőszál cseréjét és javítását. A fűtőszál amit ki kellett cserélni, egy hiba miatt elkezdett leolvadni, ezért új fűtőszálat kellett szerezni, amit viszont nem gyártanak már. Ezért egy régi leselejtezett gép még működő fűtőszálára cserélték le.

Megnéztük, ahogy az előző egy éves kvencsolaj mintákat elküldik elemzésre, mivel a kvencsolaj mintákból megállapítható az üzem éves CO₂ kibocsátása és ez fontos a MOL környezettudatos működése felé tartó lépésben.

Kisebb belelátást nyertünk a cég finansziális működésébe is, megtudtuk, hogy a MOL Petrolkémiaán belül két évre előre szükséges jelezni a gépekre, javításokra és egyéb költségekre vonatkozó keretigényt.

EBK azaz Egészségvédelem, Biztonságtechnika és Környezetvédelem oktatáson vettünk részt és tettünk vizsgát belőle. Mielőtt komolyabb feladatokat bízna a szakmai gyakorlatosokra, kötelező ezt a vizsgát letenni.

Megtanultuk, hogy a laborban milyen egy reggeli nagy ellenőrzés. Minden műszeren el kell végezni a megfelelő elsődleges vagy használati etalon méréseket, amelyeknek lejárt az érvényességük. Amennyiben az etalon mérése megfelel, meghosszabbítható a műszer lejárat dátuma.

Mértünk lobbanáspontot egy zártterű lobbanáspontmérővel, amelyre a lobbanáspont értékek 204 és 216 Celsius lett. Az egyik legfontosabb kérdés a műszereknél a reprodukálhatóság. Nagy vonalakban a különböző műszereken különböző emberek azonos mérései mekkora eltérést eredményezhetnek, ez alapján mekkora eltérés számít elfogadhatónak az adott körülmények között. A zárt lobbanáspont mérők esetében egy egyszerű egyenlet adja meg a határokat. $R = B * X$ ahol R a maximális eltérés reprodukálhatóság szempontjából, B a reprodukálhatósági együttható és X a mért eredmények közül a legalacsonyabb.

A következő napokban elkezdünk foglalkozni a Hazen színmérés alapjaival, megismertük a régi mérési módszert. Feladatunk az volt, hogy egy új, emberi faktort kikerülő módszert alkalmazzunk és vezessünk be, mivel egyre nagyobb körben van szükség pontos Hazen szín mérésre. Eddig csupán megadott határok között lehetett Hazen színt mérni, mivel a régi módszerek legtöbbször 100 de maximum 500-as Hazen színig mértek.



Anyagot gyűjtöttünk az új spektrofotométeres módszer használatáról és elméleti működéséről. Miután elkészültünk, elkezdhattunk mérő és kalibráló oldatokat készíteni, 5, 10, 15, 20, 25 Hazen értékű oldatokat mértünk ki automata pipettákkal. Ezután elkezdtük lemérni a kalibráló oldatokat egyesével és az eltérésük alapján faktort állítottunk a műszeren. Sajnálatos módon a mérések a PROVE 600-as spektrofotométer amely eredetileg erre a feladatra volt beüzemelve, a fotométer belső hibája miatt nem tudott reprodukálhatóan jó eredményeket képezni, úgyhogy a Poliol labor Hunterlab Vista mérő műszerét használtuk, amivel sikerült 5%-os maximum eltérésű eredményeket mérni.

A harmadik héten átlátogattunk a Gáz kromatográf laborba, ahol elmagyarázták a kromatográfok működését. Ezután látogatást tettünk az Olefin, a PP és a HDP üzemekbe, ahol ismertették az üzem legfőbb működési elveit.

Új használati etalonokat iktattunk be, amely több műszer esetében új hitelesítést igényelt. Több nyomtatványt kellett újra nyomtatni és befűzni a műszer hitelesítései közé. Ugyanakkor rendezni kellett a vegyipari benzin mintákat is, mivel szükségünk volt a bizonylatok és a minták összekapcsolására, hogy a kémérésnél kis pontossággal kéntartalom alapján sorba lehessen rendezni a mintákat.

Lehetőségünk volt vízártéket és bróminindexet mérni. A vízártékmérésnél elsődleges etalont használtunk, aminek az értékétől kicsit eltért a vízártékmérő, de még bőven határon belül volt. Ezt a mérést Hamilton-tűvel végeztük. A bróminindex mérésnél figyelni kellett, hogy nagyon alacsony mennyiségű, ennél a műszernél maximum 1 ml legyen a bemért minta, különben az oldat beopálosodik és ki kell szivattyúzni.

Ezek után elkezdtünk foglalkozni a kéntartalom méréssel nagyjából a negyedik héten. A kalibrálást mi végeztük el, izooktánban oldott DBS törzsoldatból hígított kalibráló oldatokkal. A vakot itt az izooktán jelentette, mivel nem vizes oldatot használtunk a hígításhoz, hanem izooktánt. A kalibráció elvégzése után futtattunk etalonokat a műszeren és faktoroztuk. Ehhez az egyik nemzetközi szabványban megadott módszert használtuk. Amikor elkészültünk a faktorozással, elkezdtük a minták mérését is, amik gyakran eltérnek a bizonylaton szereplő értékektől.

A kémérő kalibrálása közben kisebb akadályba ütköztünk, mivel az egyik koncentráció átszámítást nem megfelelő egyenlettel alakítottuk át, ezért a kalibráló görbe nem volt megfelelően lineáris, és a program nem fogadta el kalibráló görbeként.

A másik probléma amit meg kellett oldanunk az volt, hogy a fényforrás a kémérőben viszonylag újnak számított, így az intenzív fénye miatt kissé magasabb értéket adott meg mint amekkora a kéntartalom volt, ezért a faktoron további változtatások voltak szükségesek, mire sikerült a műszer tökéletes kalibrálását elérni. Egyedül a pontos kalibrálás után mért eredményeket használtam a kémérés folyamatának leírásánál.



Hazen színmérés

Bevezetés

A hazen szín meghatározása a világos folyadékok pontos oldott és szemcsés anyag koncentrációjának mérésére szolgál. A méréshez szükséges standardot eredetileg Allan Hazen definiálta és állította elő, amely alapján később az American Public Health Association az első standard vízmérés módszerrel előállt az 500 rész/millió színskálával, amely az eredeti ráta (Hazen 500). A mérés azon folyadékok esetében alkalmazható, melyek színe a platina-kobalt skálán helyezkedik el. Olajiparon kívül számos helyen használják, például vízminőség vizsgálatokban valamint a festékiparban is. Az Olajos laborban egyedül MTBE minták Hazen színét mértük, melyek alapesetben nem érheti el a 20-as Hazen értéket.

APHA/Pt-co/Hazen/ADMI színek

Az APHA szín skála volt az első ami definiálta és implementálta a platina-kobalt skála alapján alkotott mérést amely eredetileg a vízminőség mérésére szolgált. A platina-kobalt skála a stabil folyadékok látható színskálája, mely standardjait klór-platina oldatból készítik. Ezen skála 0-tól (desztillált víz) és 500 (ppm, parts per million) törzsoldat oldat tartalomig terjed és az ASTM D1209-es szabványban meghatározott hígítási folyamattal van lehetőség szabályos köztes standardok készítésére. A platina-kobalt skálát használja a Hazen skála is. Sokszor a folyadék színe meghaladja a Hazen 500-as értéket, ezért vannak magasabb, például Hazen 1500 színek is.

Tehát az APHA, a Platina-kobalt és a Hazen szín három különböző név, egy színskála meghatározására. A különböző megnevezéseket különböző területeken is használják. Sok gyártási folyamatban előírt a platina-kobalt skála alapján meghatározott Hazen szín megadása, míg vízminősítésnél inkább az APHA színt szokták használni, de univerzális használatra a platina-kobalt szín használata javallott. Manapság a három színskála együtt a víz, kemikáliák, az olaj, műanyagok és gyógyszeripari anyagok minőségének jellemzésére használják.



A színnek három jellemzője van, az árnyalat, a kroma és az érték. Az árnyalat a szín neve, mint a kék vagy a piros. A kroma a szín intenzitását jellemzi, mint a fényes vagy tompa. Az érték pedig azt írja le, hogy a szín mennyire világos vagy sötét. Az ADMI módszer, a skála és annak átszámolási képlete amelyet az American Dye Manufacturers Industry hozott létre, a szín értékén alapuló mérés, mely független az árnyalattól és a kromától, ezért 700-400nm-en is 1nm pontossággal használható. Az ADMI skála is a platina-kobalt skálán alapszik, így a sárga tartományon értelmezett minták vizsgálatára is tökéletesen alkalmas, akár csak az APHA és a Hazen szín, azonban az ADMI skálán más színek platina-kobalt értékei is megadhatók.

UV/VIS spektroszkópiás meghatározási metódus

Használt eszközök

- Üveg/műanyag küvetta (Hazen>50 esetén legalább 100mm jelmagasságú küvetta, Hazen<50 esetén legalább 150mm jelmagasságú 10x10mm, 10x50mm, 50x10mm és 50x50mm-es küvetták)
- PROVE 600, vagy Hunterlab Vista UV/VIS Spektrofotométer
- Automata pipetta
- Mérőlombik
- Mérőhenger

Használt anyagok

- Hazen 500 standard törzsoldat (berendelt, vagy helyben készített)
Amennyiben a törzsoldatot helyben kell elkészíteni, szükséges még
 - Kobalt-klorid-hexahidrát
 - Kálium-hexakloro-platina vagy
 - Klór-platinasav
 - Sósav
- Desztillált víz
- MTBE (Metil-tercbutil-éter) minta



Törzsoldat készítés (ha nincs berendelt Hazen 500 standard)

Az MLSZ 15981 szerint 1000 cm³-es mérőlombikba bemérünk 1,000 g kobalt-klorid-hexahidráttal és 1,245 g kálium-hexakloro-platinátot vagy 1,050 g klór-platinasavat, (illetve 0,500 g platinát). Hozzáadunk 100 cm³ sósavat, vízzel jelleg kiegészítjük és kevergetjük. Ha a sósav hozzáadása után az oldat zavaros marad, kitisztulásig melegíteni kell. Ezután az oldatot lehűtjük és jelleg kiegészítjük. Az oldat színe 500 HAZEN egységnek felel meg. A Hazen skála oldatait úgy kell elkészíteni, hogy egy 100cm³-es mérőlombikba 0.2ml Hazen 500-as törzsoldatot kell önteni a Hazen skála minden egész értékéhez, majd 100cm³-ig tölteni desztillált vízzel. Ezek alapján az alábbi táblázatban néhány értéket lehet látni.

Hazen 500 törzsoldat mennyisége (ml)	Hazen szín értéke
0.2	1
1	5
4	20
100	500

Vizuális ellenőrzés

Hazen szín vizsgálatokor előzetesen ellenőrizzük, hogy a minta a Hazen skálán helyezkedik el. Amennyiben nem feleltethető meg a színe a Hazen skáláéval, az anyag Hazen értékének az anyag színét adjuk meg. Ha a minta színe a Hazen skálán belül található, a minta mérése megkezdődhet.

Kalibráció és faktorozás

A Hazen 500 törzsoldat szavatossága 1 év, az ebből készült hígított Hazen mérőoldatoké 3 hónap. Kalibrációnál és alapjáraton a mérések előtt mindig fontos megbizonyosodni, hogy a mérőoldatok és a törzsoldat nem járt le. Kalibrációt a tényleges minta méréshez hasonlóan kell elvégezni. A nullpont beállítása (desztillált vizes küvetta mérése) után a mérőoldatos küvetta behelyezzük a spektrofotométerbe és lemérjük (ajánlott ehhez az ADMI 2518-as metódust választani, pontossága miatt). A kapott eredményt összevetjük az elméleti értékkel (az általunk használt mérőoldat névleges értékével) és ez adja meg a korrekt faktort. A számolás egyenlete a következő:



$$\frac{\text{Névleges érték (pt-co)}}{\text{Kapott érték (pt-co)}} \times \text{ADMI faktor} = \text{Korrektált ADMI faktor}$$

ADMI faktor: Az ADMI 2517 és 2518 metódus által használt faktor mely az abszorbancia érték (dimenziómentes) platina-kobalt értékre való átváltására szolgál. Eredetileg 1365 alapbeállításon

Korrektált ADMI faktor: Az abszorbancia értékből (dimenziómentes) platina-kobalt értéket ad meg, figyelembe véve a mérőoldatok névleges értékének a mért értékektől való eltérését.

Hazen szín mérés (Elmélet)

A törzsoldat és a hígított Hazen oldat elkészítése után desztillált vízzel nullpontméréses vagy zérózásos standardizálást kell alkalmazni a készüléken. Ez után a mintákat és a referenciaoldatot/oldatokat a PROVE 600-as Spektrofotométerrel a 2517 (10-600 pt-co) vagy a 2518 (2.0-100.0 pt-co) beépített metódussal, vagy a Hunterlab Vista spektrofotométerrel mérjük. A leolvasott értékeket excel táblázatba illesztjük majd kalibrációs görbét és R2 értéket adunk hozzá. A megmaradt mintát és standard oldatot a szlop tartályba öntjük, minden szennyeződést feltisztítunk és a mérésre használt eszközöket alaposan elmossuk.

Hazen szín mérés (Gyakorlat)

A gyakorlatban mind a PROVE 600 és a Hunterlab Vista spektrofotométereket használjuk, hogy ellenőrizni tudjuk a mérést és a lehető legjobb eredményt kapjuk. A két gép alapvetően két fontos részben különböznek.

PROVE 600

A PROVE 600 spektrofotométerben alapvető programként szerepel az ADMI 2017 és 2018 módszer, előbbi 10-600 pt-co között, utóbbi 2.0-100.0 pt-co közt mér. Mindkét esetben nullpontmérést kell alkalmazni, majd faktorozni kell. Ebben a szerkezetben a faktort manuálisan kell beállítani a standardok mérése alapján. A 2017 és 2018-as metódusok használata közben nem lehet más paramétert állítani, ha változtatni akarunk a metóduson, manuálisan kell új programot állítani.

Hunterlab Vista

A Hunterlab Vista egy modern spektrofotométer. Megfelelő standardizálás után, azonos küvettát használva a mérések során és megfelelő paraméterállítással az eltérés 5% alatt tartható (3. Ábra). A szerkezetben megtalálható mind az APHA mind az ADMI mérési módszer, azonban ezek megfelelő használatához néhány egyszerű paraméter beállítás szükséges. Lényeges lépése a mérésnek a standardizálás, ahol APHA és ADMI mérésnél RTRANS vagyis Reference Transmittance legyen beállítva, különben a mérés nem működik. Továbbá lényeges, hogy a felhasználó saját maga tudja állítani legfontosabb paramétereket, mint a fényforrásfajtája, megfigyelő eszköz mennyisége, a használt színskála és a kiírt értékek viszonyítása. ADMI és APHA módszernél a következő szabványok vannak érvényben:

Fényforrás	Megfigyelő	Színskála	Differencia számítás	Indexek	Nézetek
D65	2/10	CIE Lab	dL^*a^*b	ADMI	Átment/sikertelen
C	2/10	CIE LCh	dL^*C^*h	APHA(/Pt-Co/Hazen)	Tolerancia

Gyakorlat

A gyakorlatban a HAZEN színmerést 4 különböző eszközön végeztük. A legrégebben használt módszer két műanyag cső összeforrasztása melybe egy-egy hosszú üveghenger alakú kémcsövet lehet helyezni amelyekbe egyik oldalra a mintát, másik oldalra a Hazen skála alapján alkotott standardot kell önteni és összehasonlítani fehér, megvilágított háttérnél. Evvel a módszerrel az a baj, hogy nem mér teljes pontossággal, mivel a Hazen standardok idővel megváltoznak valamint emberi faktor is közrejátszik.

A második módszer a Filteres régi módszer (Pulfrich-fotométer és foto-kolorimetriás módszer), amely hasonló elven működik mint az előbbi, azonban a Hazen standard helyett desztillált vizet kell az egyik oldalon lévő csőbe tenni, és föltette egy Hazen filtert forgatva különböző Hazen színe lesz a desztillált víznek. Ezt nézve kell összehasonlítani a mintával. Ebben a módszerben hasonlóképp megjelenik az emberi faktor, azonban a mérés minden esetben pontos, mivel a filter nem folyadék, hanem egy szilárd, színezett felület, amely nem halványodik el. Ezt a mérést használtuk a fotométerek ellenőrzésére is.

Miután végeztünk a kalibrációval és zéróztuk a küvettát, a PROVE 600-as műszeren vizsgálva MTBE minták Hazen színét, észrevettük, hogy feltűnően magas értékek jönnek ki, ezért párhuzamosan ellenőriztük a Hunterlab Vista műszerrel és a filteres módszerrel is.

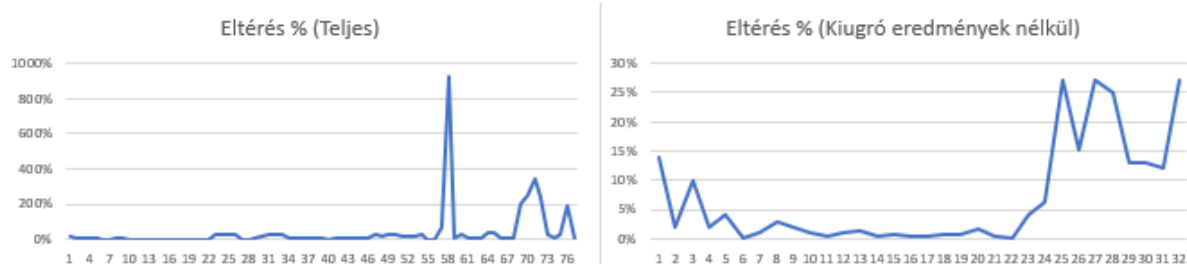


A Hunterlab Vista és a filteres módszer minden mérésnél hasonló értéket adott ki (filteres mérésnél 5-re kerekítve lehet megadni az értéket, tehát ami Hunterlab Vistával mérve 52 Hazen színű, az 50-es a filteres módszerrel). Éles helyzetben használva a PROVE 600-as spektrofotométer sajnos nagyon eltérő értékeket adott, általában több mint 2-3-szoros értéket mutatott mint Hunterlab Vista és a filteres. Mivel a műszeres vizsgálatok bevezetésének lényege az volt, hogy az emberi faktort elvetve lehessen mérni megfelelően és megbízhatóan Hazen szint, ezért a gyakorlatot sikeresen teljesítettük, a Hunterlab Vista mérésének eltérése maximum 5% volt.

Mérés száma	Mérendék	Metódus	Névéleges Érték	Tényleges Érték	Ehérés (pt-co)	Ehérés %	Használt Faktor	Korrektált Faktor	Küvetta	Küvetta Jelezésének Állása	Megjegyzés	Tisztaság
1	PROVE 600	2518	5,00	5,70	0,70	14%	1400	1228	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
2	PROVE 600	2518	5,00	5,10	0,10	2%	1228	1204	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
3	PROVE 600	2518	10,00	9,00	1,00	10%	1228	1364	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
4	PROVE 600	2518	10,00	9,80	0,20	2%	1364	1392	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
5	PROVE 600	2518	15,00	14,40	0,60	4%	1364	1421	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
6	PROVE 600	2518	15,00	15,00	0,00	0%	1420	1420	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
7	PROVE 600	2518	20,00	19,80	0,20	1%	1420	1434	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
8	PROVE 600	2518	20,00	20,60	0,60	3%	1435	1393	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
9	PROVE 600	2518	20,00	20,40	0,40	2%	1420	1392	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
10	PROVE 600	2518	20,00	20,20	0,20	1%	1420	1406	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
11	PROVE 600	2518	20,00	20,10	0,10	1%	1420	1413	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
12	PROVE 600	2518	20,00	20,20	0,20	1%	1420	1406	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
13	PROVE 600	2518	25,00	25,30	0,30	1%	1410	1393	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
14	PROVE 600	2518	25,00	25,10	0,10	0%	1410	1404	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
15	PROVE 600	2518	25,00	25,20	0,20	1%	1410	1399	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
16	PROVE 600	2518	25,00	25,10	0,10	0%	1410	1404	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
17	PROVE 600	2518	25,00	24,90	0,10	0%	1400	1406	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
18	PROVE 600	2518	25,00	24,80	0,20	1%	1400	1411	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
19	PROVE 600	2518	25,00	24,80	0,20	1%	1400	1411	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
20	PROVE 600	2518	25,00	24,60	0,40	2%	1400	1423	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
21	PROVE 600	2518	25,00	24,90	0,10	0%	1405	1411	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
22	PROVE 600	2518	25,00	25,00	0,00	0%	1405	1405	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
23	PROVE 600	2518	5,00	3,70	1,30	26%	1405	1899	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
24	PROVE 600	2518	5,00	3,70	1,30	26%	1405	1899	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
25	PROVE 600	2518	5,00	3,60	1,40	28%	1405	1951	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
26	PROVE 600	2518	5,00	3,70	1,30	26%	1405	1899	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
27	PROVE 600	2518	5,00	5,00	0,00	0%	1900	1900	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
28	PROVE 600	2518	5,00	5,00	0,00	0%	1900	1900	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
29	PROVE 600	2518	5,00	4,80	0,20	4%	1900	1979	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
30	PROVE 600	2518	10,00	8,20	1,80	18%	1900	2317	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
31	PROVE 600	2518	10,00	7,70	2,30	23%	1405	1825	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
32	PROVE 600	2518	10,00	7,70	2,30	23%	1405	1825	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
33	PROVE 600	2518	10,00	12,60	2,60	26%	1317	1839	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
34	PROVE 600	2518	10,00	10,40	0,40	4%	1824	1754	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
35	PROVE 600	2518	10,00	10,50	0,50	5%	1824	1737	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
36	PROVE 600	2518	25,00	26,40	1,40	6%	1405	1330	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
37	PROVE 600	2518	25,00	24,50	0,50	2%	1405	1434	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
38	PROVE 600	2518	25,00	23,80	1,20	5%	1405	1476	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
39	PROVE 600	2518	25,00	23,00	2,00	8%	1405	1527	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
40	PROVE 600	2518	25,00	24,80	0,20	1%	1405	1416	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
41	PROVE 600	2518	25,00	24,50	0,50	2%	1405	1434	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
42	PROVE 600	2518	25,00	24,10	0,90	4%	1405	1457	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
43	PROVE 600	2518	25,00	24,10	0,90	4%	1405	1457	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
44	PROVE 600	2518	25,00	23,30	1,70	7%	1405	1508	10x10mm	Fényforrás felé	Nagy mértékű porszemek	Enyhén szennyezett
45	PROVE 600	2518	25,00	24,00	1,00	4%	1405	1464	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
46	PROVE 600	2518	25,00	23,40	1,60	6%	1405	1501	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
47	PROVE 600	2518	10,00	7,30	2,70	27%	1405	1925	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
48	PROVE 600	2518	10,00	8,50	1,50	15%	1405	1653	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
49	PROVE 600	2518	10,00	7,30	2,70	27%	1405	1925	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
50	PROVE 600	2518	10,00	7,50	2,50	25%	1405	1873	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
51	PROVE 600	2518	10,00	8,70	1,30	13%	1405	1615	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
52	PROVE 600	2518	10,00	8,70	1,30	13%	1405	1615	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
53	PROVE 600	2518	10,00	8,80	1,20	12%	1405	1597	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
54	PROVE 600	2518	10,00	7,30	2,70	27%	1405	1925	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta

1. Ábra

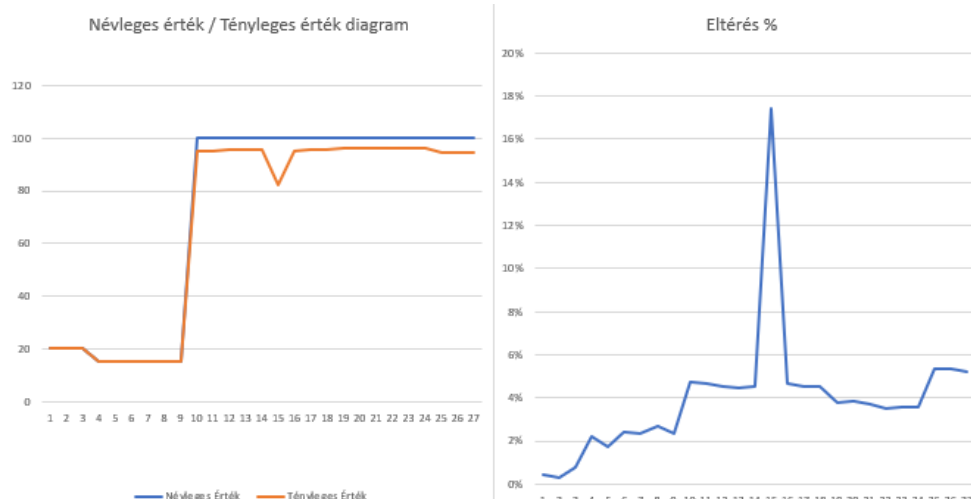
A PROVE 600-as spektrofotométerrel végzett mérések és eredményeik. Látható, hogy sem a faktorozással, sem a minták maximális tisztaságának elérésével nem sikerült megfelelő eredményeket elérni.



2. Ábra

A PROVE 600-as spektrofotométer eltérése a Hazen standard mérőoldatokhoz képest %-os arányban. Látható, hogy az eltérés elfogadhatatlanul magasán tér el, ezért a Hunterlab Vista műszeren folytattuk tovább munkálatainkat.

78	Hunterlab Vista	APHA C/2	20	20,09	0,09	0%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
79	Hunterlab Vista	APHA C/2	20	20,06	0,06	0%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
80	Hunterlab Vista	APHA C/2	20	20,16	0,16	1%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
81	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,33	0,33	2%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
82	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,26	0,26	2%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
83	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,36	0,36	2%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
84	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,35	0,35	2%	-	-	10x10mm	Fényforrás felé		Tiszta
85	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,4	0,4	3%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
86	Hunterlab Vista	APHA C/2	15	15,35	0,35	2%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
87	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,29	4,71	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
88	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,36	4,64	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
89	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,49	4,51	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
90	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,51	4,49	4%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
91	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,5	4,5	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
92	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	82,54	17,46	17%	-	-	10x50mm	Detektor felé	Nem Standardizált érték!!!	Tiszta
93	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,36	4,64	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
94	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,5	4,5	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
95	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	95,5	4,5	5%	-	-	10x10mm	Detektor felé		Tiszta
96	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,25	3,75	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
97	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,14	3,86	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
98	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,3	3,7	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
99	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,5	3,5	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
100	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,41	3,59	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
101	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	96,42	3,58	4%	-	-	10x50mm	Detektor felé		Tiszta
102	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	94,68	5,32	5%	-	-	50x50mm	Detektor felé		Tiszta
103	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	94,67	5,33	5%	-	-	50x50mm	Detektor felé		Tiszta
104	Hunterlab Vista	APHA C/2	100	94,76	5,24	5%	-	-	50x50mm	Detektor felé		Tiszta



3. Ábra

Ezen táblázatok a Hunterlab Vista spektrofotométerrel mért eredményeket és a valós értéktől való abszolút eltérését mutatja %-osan. Látható, hogy a kritikus értéktől eltekintve az összes mérés 5%-on belül található, amely megfelel az MTBE és egyéb olajos minták mérésére.

105	PROVE 600	2517	50	53	3	6%	1405	1325	10x10mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
106	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
107	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
108	PROVE 600	2517	50	53	3	6%	1405	1325	10x10mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
109	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
110	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
111	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
112	PROVE 600	2517	50	51	1	2%	1405	1377	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
113	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
114	PROVE 600	2517	50	51	1	2%	1405	1377	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
115	PROVE 600	2517	50	52	2	4%	1405	1351	10x10mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
116	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,61	2,61	5%			10x50mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
117	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,75	2,75	6%			10x50mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
118	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,71	2,71	5%			10x50mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
119	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,72	2,72	5%			10x50mm	Detektor felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
120	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,68	2,68	5%			10x50mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
121	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,61	2,61	5%			10x50mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
122	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,57	2,57	5%			10x50mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
123	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,61	2,61	5%			10x50mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta
124	Hunterlab Vista	APHA C/2	50	52,8	2,8	6%			10x50mm	Fényforrás felé	Vakka! zérózott érték!	Tiszta

4. Ábra

Ezen táblázatban láthatók az utolsó mérési adatok, amelyeket tesztelésként vakka! (desztillált vízzel) standardizáltunk zérózás (üres, tiszta küvetával) helyett. Az értékek csupán 2 százalékos romlást mutatnak az eredeti mérésekhez képest. Azonban ez megmutatta, hogy (főleg magas értékeknél) fontos, hogy a zérózást és nullázást nem szabad összecserélni.



5. Ábra

A 4. táblán ismertett eltérés adatok ábrázolása

Referenciák (Hazen szín mérés)

[ADMI Color Measurement](#) – Supelco Analytical Products leírás PDF

Standard Test Methods for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale) [D1209 nemzetközi szabvány](#)



Kéntartalom mérés

Bevezetés

Az Olajos laborban Analytik Jena által gyártott Multi EA 5000 Elemanalizáló műszerrel mérünk kéntartalmat. A gépezet fő moduljához tartozó kénmérő kiegészítő modullal együttesen lehet szilárd, folyékony és légnemű halmazállapotú anyagok (olajos laborban főleg vegyipari benzinek) kéntartalmának mérését végezni kulometrikus módszerrel.

Az organikus kéntartalmú anyagok a fő modulban elégnak, ezzel kén-dioxid, kén-trioxid, szén-dioxid és víz keletkeznek. A kén-dioxid tartalom így arányos lesz a teljes kéntartalommal. A létrehozott gáz egy szállító csövön át a kénmérő modulba kerül és a mérő cellában a kén-dioxid molekulák elektrolitban oldódnak és reagálnak jóddal, aminek következtében a cellapotenciál csökken. Egy bizonyos akkumulációs idő után a titrálás megkezdődik, a jód ionok jóddá oxidálódnak és ez növeli a mérő cella potenciált. Addig folytatódik ez, míg a cellapotenciál eléri az eredeti állapotát.

A detektor elküldi a jelet a számítógépre, amin az Analytik Jena szoftvere fut és egy bizonyos görbét vesz fel a cellapotenciál alapján. A mérés befejezésekor a görbét integrálja és az értéket több egyenleten átvezeti és végül megadja a kéntartalom mértékét mg/kg formában.

Használt eszközök

- Analytik Jena Multi EA 5000 fő, kénmérő és LPG modul
- 5 cm³ Üvegfiola és kupak
- 500cm³ mérőlombik
- üveg mintatároló
- műanyag pipetta
- elszívó fülke
- védőkesztyű
- szlop tartály
- tisztítószer
- főzőpohár
- védőruha

Használt anyagok

- Magyarországról, Romániából, Szlovákiából, Szerbiából, Horvátországból, Németországból és Bulgáriából beérkező vegyipari benzinek
- 7,6 mg/kg kéntartalmú használati (másodlagos) Etalon
- 1000 mg/kg kéntartalmú izooktán
- Tiszta izooktán
- C8 frakció

Multi EA 5000 Elemanalizáló használata - kalibrálás

A program elindítása után a kalibráláshoz rá kell kattintani a "calibration – start" gombra, ami behozza a kalibrációs menüt. A kalibrációs görbéhez 1 tisztítás és 10 mérés szükséges, az MSZ EN ISO 20846-os szabvány szerint az alábbi táblázatban leírtaknak megfelelően:

1.kalibrációs görbe kéntartalom mérése	2.kalibrációs görbe kéntartalom mérése	3.kalibrációs görbe kéntartalom mérése
0,5 mg/kg	5 mg/kg	50 mg/kg
2 mg/kg	10 mg/kg	150 mg/kg
5 mg/kg	30 mg/kg	350 mg/kg
10 mg/kg	60 mg/kg	500 mg/kg

A különböző görbéken lévő azonos kéntartalmú oldatokat egyszer is elég lemérni, így 10 mérés lesz szükséges a kalibrációhoz. A kalibrációs menüben megadjuk, hogy egy tisztítást szeretnénk végezni elsőként izooktánnal és 10 mérést különböző kéntartalommal. Minden mérést külön sorba osztunk, majd a sűrűségüket, a meghatározások darabszámát és az elméleti kéntartalmukat beírjuk. A fiolákat megjelöljük majd ezek alapján kiöntjük sorba a mintákat (körülbelül 3-4 ml minta fér egy fiolába) és a megfelelő helyekre beillesztjük a műszerbe. Ha minden készen áll, akkor elindítjuk a mérést.

A műszer egyesével felveszi a mintákat és kiszámolja az értéküket 2-3 alkalommal, ez nagyjából 15-20 perc mintánként. Amikor elkészült a mérés, megkapjuk a mért adatokat és ezeket a fentebb látható tábla alapján négyesével rendezzük a kalibrációs görbére. Ha a görbe lineáris és annak észleli a műszer is, akkor a kalibráció megfelelt és a "Link to method" gombbal beállítjuk a görbéhez tartozó tartományon. Ezt mind a három kalibrációs görbénél megcsináljuk. Évente valamint fényforráscserénél szükséges elvégezni a kalibrálást.



A kalibráció mérés szakasza után le kell mérni a megfelelő etalonnal a készüléket, hogy megbizonyosodjunk a kalibráció pontosságáról. Amennyiben az etalon lemérése után az eredmény kissé eltér (7,6-os etalonnál 2 egész eltérés megengedett), a műszert ajánlott faktorozni. A faktort az etalon névleges értékének és az etalon mért értékének hányadosa adja meg. Ha kiszámoltuk a faktort, meg kell nyomni a "Calibration – Edit" gombot és a megfelelő tartományon a faktort át kell írni. Fontos, hogy különböző tartományokhoz különböző etalont kell használni és külön faktor tartozik hozzá. Ha a kalibráció összes lépése megtörtént, csak akkor lehet elkezdeni a mérést.

Multi EA 5000 Elemanalizáló használata – analízis

Az analizálandó mintákat címkézett fiolákba kiöntjük és a műszerbe illesztjük. Ezután megnyitjuk az "Analysis – Start" menüt és beírjuk a megfelelő sorokba a minta jelét, nevét, sűrűségét és a meghatározások darabszámát. Amint ezeket elkészítettük és ellenőriztünk mindent, az "OK" majd a "Start measurement" gombra kattintva elindítjuk a mérést.

Multi EA 5000 Elemanalizáló használata – Elemzés

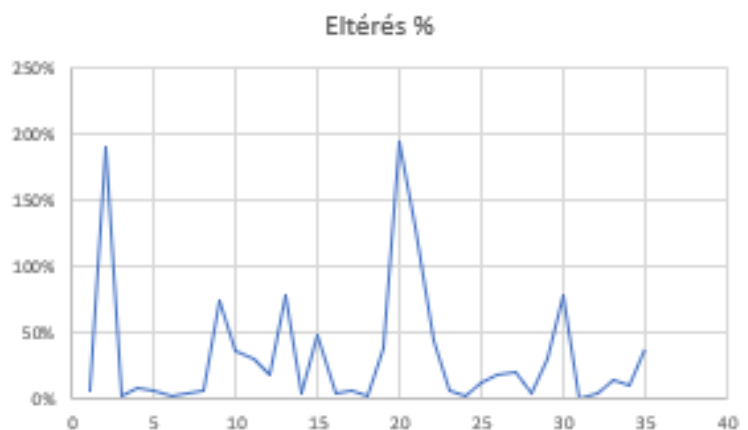
Amint végzett a műszer az analízissel, az "Analysis – Results" gombra kattintva megtekinthetjük az analízis eredményeit. Az eredményt mg/kg-ban adja meg legtöbbször, azonban amikor nem éri el az 1mg/kg értéket a kéntartalom, akkor µg/kg-ban fogja megadni. Ha több információ szükséges mint a mért érték, akkor kétszer az eredményre kattintva meg lehet tekinteni a mérést bővebben. Előfordul, hogy egy meghatározás egy mérésben nagy mértékben eltér a többitől, ilyenkor azt ki lehet venni a mérésből a pipák kivételével.

Néhány mérésnél magas az eltérés a mérési eredmények és a bizonylatokon szereplő adatok között. Ez sok esetben amiatt történik, mert a külföldi üzemekben van egy megadott határ, ami fölé nem mehet a kéntartalom értéke és ha ez teljesül, akkor a határértéket írják fel a bizonylatra és ráírják, hogy a megadott értéknél kisebb a kéntartalom. Eltérés abból is fakadhat, hogy több tíz azonos anyagot szállító tartálykocsikból mindössze egy mintát vesznek, emiatt a minta amely az egész tartálykocsi sor anyagtartalmának jellemzésére szolgálna, nem feltétlen egyezik meg az összes kocsi kéntartalmának átlagával. Az ilyen eltérések gyakran előfordulnak, emiatt nem a minták és bizonylatok összehasonlítása, hanem az etalonok mérése szolgál az eszköz pontosságának vizsgálatára.

Mérés száma	Műszer	Kocsiszám	Ország	Mérés időpontja	Mintavétel időpontja	Névleges érték (mg/kg)	Koncentráció (mg/kg)	Sűrűség	Eltérés mg/kg, mg/l	Eltérés %	2. mérés (mg/kg)
0	Multi EA 5000	7,6 mg/kg Etalon	Magyar	2021.08.02	2021.08.02	7,6		0,8284	0,490	6%	
1	Multi EA 5000	2154-6	Német	2021.08.02	2021.07.02	0,1	0,290	0,8781	0,190	190%	
2	Multi EA 5000	4208-0	Német	2021.08.02	2021.06.27	1,0	1,020	0,8779	0,020	2%	
3	Multi EA 5000	6273-9	Román	2021.08.02	2021.06.24	1,2	1,300	0,8885	0,100	8%	
4	Multi EA 5000	3612-9	Román	2021.08.02	2021.07.04	1,2	1,130	0,8898	0,070	6%	
5	Multi EA 5000	53077	Román	2021.08.02	2021.06.23	1,7	1,720	0,8848	0,020	1%	
6	Multi EA 5000	11620	Román	2021.08.02	2021.06.18	2,1	2,020	0,8845	0,080	4%	
7	Multi EA 5000	6526-3	Román	2021.08.02	2021.06.17	2,4	2,520	0,8894	0,120	5%	
8	Multi EA 5000	8294-7	Szerb	2021.08.02	2021.06.22	4,6	7,970	0,8651	3,370	73%	7,34
9	Multi EA 5000	0440-1	Román	2021.08.02	2021.07.06	5,2	3,380	0,8993	1,840	35%	3,28
10	Multi EA 5000	1066-4	Román	2021.08.02	2021.06.21	6,3	4,430	0,8962	1,870	30%	4,56
11	Multi EA 5000	7857-1	Román	2021.08.02	2021.06.17	7,1	5,910	0,8972	1,190	17%	
12	Multi EA 5000	8998-9	Román	2021.08.02	2021.07.11	11,6	2,490	0,8976	9,110	79%	2,48
13	Multi EA 5000	3867-2	Bolgár	2021.08.02	2021.06.30	47,0	48,440	0,8678	1,440	3%	
14	Multi EA 5000	0163-7	Horvát	2021.08.02	2021.07.04	100,0	51,320	0,866	48,680	49%	50,61
15	Multi EA 5000	5355-6	Szerb	2021.08.02	2021.06.13	553,0	574,070	0,7012	21,070	4%	
16	Multi EA 5000	8132-7	Szerb	2021.08.02	2021.06.28	612,0	648,610	0,7023	36,610	6%	
17	Multi EA 5000	5207-9	Szerb	2021.08.02	2021.06.21	639,0	622,300	0,7033	16,700	3%	
18	Multi EA 5000	7256-8	Szlovák	2021.08.02	2021.07.02	800,0	502,910	0,7568	297,090	37%	513,27
19	Multi EA 5000	9910-3	Német	2021.08.03	2021.07.25	0,1	0,295	0,8847	0,195	195%	
20	Multi EA 5000	2416-9	Német	2021.08.03	2021.07.15	0,1	0,231	0,8767	0,131	131%	
21	Multi EA 5000	9352-2	Német	2021.08.03	2021.06.01	0,7	1,000	0,8716	0,300	43%	
22	Multi EA 5000	6184-3	Német	2021.08.03	2021.07.28	0,8	0,846	0,8712	0,046	6%	
23	Multi EA 5000	2380-7	Német	2021.08.03	2021.07.20	0,9	0,922	0,8709	0,022	2%	
24	Multi EA 5000	9012-3	Német	2021.08.03	2021.07.22	0,9	1,010	0,8719	0,110	12%	
25	Multi EA 5000	6522-4	Román	2021.08.03	2021.07.21	1,4	1,650	0,8885	0,250	18%	
26	Multi EA 5000	6835-2	Román	2021.08.03	2021.07.14	1,7	1,370	0,889	0,330	19%	
27	Multi EA 5000	3634-3	Román	2021.08.03	2021.06.02	1,8	1,720	0,7015	0,080	4%	
28	Multi EA 5000	1186-9	Román	2021.08.03	2021.07.20	2,2	1,550	0,7008	0,650	30%	
29	Multi EA 5000	2133-0	Szerb	2021.08.03	2021.07.24	4,6	8,150	0,6695	3,550	77%	7,97
30	Multi EA 5000	9795-9	Szerb	2021.08.03	2021.07.20	571,0	574,900	0,7016	3,900	1%	
31	Multi EA 5000	5406-7	Szerb	2021.08.03	2021.07.30	594,0	567,180	0,7031	26,820	5%	
32	Multi EA 5000	2374-0	Szlovák	2021.08.03	2021.07.17	740,0	640,680	0,7547	99,320	13%	
33	Multi EA 5000	9128-1	Szlovák	2021.08.03	2021.07.23	880,0	973,920	0,7538	93,920	11%	ERROR
34	Multi EA 5000	24391	Román	2021.08.04	2021.08.03	9,3	5,86	0,6972	3,44	37%	

6. Ábra

A táblázat a Multi EA 5000-es gép összes mérését mutatja, amit a szakmai gyakorlat alatt elvégeztünk. A magasan kiugró eredményeket megpróbáltuk lemérni többször, azonban ezek nem mutattak eltérést, emiatt valószínűsíthető, hogy nem a műszer hibás, hanem a bizonylaton levő érték nem felel meg.



7. Ábra

A 6. Táblázatban leírt eredmények %-os eltérés diagramja

Referenciák

[Endress+hauser Analytik Jena multi EA 5000 Manuals | ManualsLib](#) – Analytik Jena Multi EA 5000 használati kézikönyv

MSZ EN ISO 20846 – Ásványolajtermékek, Gépjármű-hajtóanyagok kén tartalmának meghatározása Ultraibolya fluoreszcenciás módszerrel magyar nyelvű nemzetközi szabvány.