

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (ОБЗОР)

Г. Н. СУТЯГИНА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

В настоящее время с открытием в Западной Сибири нефтяных месторождений и строительством на их основе крупнейших нефтехимических комплексов в районе Тобольска и Томска вопросы, связанные с разработкой надежных и высокочувствительных методов определения металлосодержащих примесей в нефтях, а также нефтепродуктах, приобретают особо важное практическое значение.

Как известно, большие затруднения в производстве и использовании топлива вызывает наличие в нефтях металлов, изменяющих активность катализаторов при каталитическом крекинге и влияющих на качество нефтепродуктов [1]. Кроме того, исследование микроэлементов в нефтях позволяет получить сведения, которые могут в дальнейшем осветить некоторые вопросы генезиса нефтей [2]. Наиболее широкое применение в анализе нефтей и нефтепродуктов получили спектральные методы [3].

Преобладающими среди методов, используемых в последнее время при определении микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах, являются фотометрические методы анализа. Они имеют в ряде случаев высокую чувствительность, селективны, используют недорогое оборудование и сравнительно просты в употреблении.

При определении ванадия в золе нефтей и нефтепродуктов наиболее часто применяется фосфорновольфраматный метод, чувствительность которого — 0,1 мкг/мл [4]. Установлено, что на результаты количественного определения ванадия в нефтях этим методом большое влияние оказывают другие микроэлементы и, прежде всего, никель и железо, которые должны быть предварительно удалены [5].

Для фотометрического определения ванадия в нефти и нефтепродуктах, содержащегося в количестве $10^{-3} \div 10^{-5}\%$, используется *n*-метоксибензойная кислота [6].

Разработан фотометрический метод определения ванадия в нефтепродуктах в виде комплекса с *N*-бензоилфенилгидроксиламином. Железо, титан, молибден и вольфрам мешают определению [7].

При определении ванадия в жидком топливе и нефти используется ксиленовый оранжевый [8], который образует с пятивалентным ванадием в слабокислой среде оранжевый комплекс. Чувствительность определения — 0,16 мкг/мл. Метод позволяет определить $> 1 \cdot 10^{-4}\%$ ванадия. Не мешают определению никель (0,01 мкг), алюминий (0,1 мкг), медь, кобальт и хром (0,5 мкг), железо (1 мкг), цинк, свинец и титан.

Разработан метод фотометрического определения ванадия в золе

минеральных масел, основанный на измерении интенсивности окраски, возникающей в растворах HCl в присутствии $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COOH и метилсалицилата [9]. Цветные соединения при этом образуют также кобальт, молибден и вольфрам. Железо, алюминий, медь, хром, уран и кадмий не мешают определению ванадия. Метод также применим к определению ванадия в нефти.

Для обнаружения очень малых концентраций ванадия в нефтепродуктах применяется фотометрический метод определения ванадия с дифенилкарбазоном [10]. Чувствительность метода — $0,08 \text{ мкг/мл}$. Железо и хром должны быть предварительно удалены.

В качестве фотометрических реагентов при определении ванадия в золе нефти предлагается хематоксилин [11], солохром прочный серый [12], 3-3-диметилнафтидин [13], дифенил-бензидин [14]. Разработан спектрофотометрический метод определения ванадия с 4-(2-пиридил-азо)-резорцином [15]. Определению мешают вольфрам, ниобий, титан и др. Метод используется при определении ванадия, содержащегося в нефтяных фракциях в количестве от $1 \div 5 \cdot 10^{-4}\%$.

Для фотометрического определения меди, содержащейся в нефтепродуктах не менее $10^{-6}\%$, используется диэтилдитиокарбаминат натрия [16]. Свинец и железо не влияют на определение меди. В присутствии тяжелых металлов, а особенно никеля, кобальта, ванадия и железа, в качестве фотометрического реагента применяется 1 (-2-пиридил-азо)-2-нафтол [17].

Колориметрические методы широко используются для определения свинца в количестве $10^{-4}\%$ в изо-октане и H -гептане, которые используются как антидетонационные добавки к топливам. Этот метод основан на разложении пробы бромом и экстрагировании свинца азотной кислотой. рН экстракта доводят до 9,5—11 и обрабатывают раствором дигизона в хлороформе. Чувствительность метода — $0,3 \cdot 10^{-4}\%$ [18].

Большинство фотометрических методов определения никеля в нефтях и нефтепродуктах основано на образовании окрашенного комплекса с диметилглиоксимом в щелочной среде [19]; в качестве фотометрического реагента при определении никеля в нефтях применяют также α -фурилдиоксим [13].

Кобальт может быть определен с высокой степенью чувствительности фотометрическими методами. Феррицианид аммония применяется для определения кобальта в нафтенатах [16]. Однако эффективность этого метода снижается при наличии ряда других металлов, присутствующих в образцах. Более чувствительный метод определения кобальта в нефтях основан на образовании комплекса кобальта с нитрозо- R -солью [20]. Среди других фотометрических реагентов предложены также нитрозо-нафтолы и нитрозо-крезолы [16] и 1 (-2-пиридил-азо)-2-нафтол [21]. Марганец определяют колориметрически в виде перманганат-иона после окисления периодатом натрия или калия [22]. Определение марганца при этом рекомендуют проводить в щелочном растворе, чтобы предотвратить влияние хрома [23]. В отсутствие хрома марганец определяется в виде перекисного комплекса $\text{Mn}(3^+)$, образующегося в присутствии триэаноламина [24].

Весьма эффективными при анализе следов металлов в нефтях и нефтепродуктах могут быть полярографические методы анализа, обладающие высокой чувствительностью. Полярографический метод для определения свинца и меди, содержащихся в нефтепродуктах в количестве $10^{-7}\%$, описан Самуэлом и Бруннокком [25]. Оба элемента находятся в кислом растворе, полученном при обработке пробы бромом, экстракции соляной кислотой или при разложении органического вещества смесью азотной и хлорной кислот.

Предложен метод полярографического определения ванадия, никеля, железа и кобальта в нефтяной золе из одной навески нефтепродукта [26]. Марганец полярографически определяется в виде триэтаноламинового комплекса [27].

Для определения щелочных и щелочно-земельных металлов в нефтях используется пламенная фотометрия [28]. Среди других методов определения элементов, в частности ванадия и никеля, используется рентгенофлуоресценция [29], электронный парамагнитный резонанс [30] и нейтронный активационный анализ [16], который применяется к определению концентраций, гораздо меньших $10^{-7}\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Масагутов, Б. В. Морозов, Р. А. Данилова. Отравление металлами и старение катализаторов крекинга. М., ЦНИИТЭ, 1968.
2. С. М. Катченков. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Л., Гостоптехиздат, 1969.
3. С. К. Кюреган. Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. М., «Химия», (1969).
4. А. В. Котова, С. В. Емельянова, В. Г. Беньковский. Химия и технология топлив и масел. 10, 29, (1965).
5. Нонака Кинъити, Куриха Исао. J. Japan Petrol. Inst., 8, 10, 778 (1965), РЖХим, 4П279 (1966).
6. Skorko — Trubufia Zofia. Nafta, 22, 5, 141, 1966, РЖХим, 336 (1967).
7. Томиоко Хидэо. Tokyo kogyo shikensho hokoku, Repts Goot Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 58, 3, 387, (1963), РЖХим., 13Г78 (1964).
8. Йоцуюнаги Такао Ито Дзюньити, Аомура Кадзуо. «Japan Analyst», 8, 12, 1498 (1969). РЖХим, 155179, 1970.
9. Piazzi M. Riv. combust, 16, 9, 379, (1962), РЖХим., 11Г116, 1963.
10. Eckardt Hugo, Keil Gerharadt, Rast Alfred. Freiburger Forschungsh, 1962, A, 215, 153—166.
11. Англ. патент, сл. в 1 х. № 1071123, РЖХим., 11П268, 1968.
12. Ganauer G. E., Korkisch J. Z. Analyt. Chem., 179, 4, 241 (1961).
13. Forrester I. S., Jones I. L. Anal. Chem., 32, 11 (1960).
14. Constantinides G. G. Termotecnica, 15, 8, 411 (1961), РЖХим., 6Д 172 (1962).
15. Steinke Trmild. Z. analyt. chem., 233, 4, 265 (1968).
16. Milner O. I. Analysis of Petroleum for Trace Elements, New York, 1963.
17. Cheng K. L. and Bray R. H. Anal. Chem., 27, 782—5 (1955).
18. Snyder L. J. Anal. Chem., 19, 684—7, (1947).
19. Milner O. I., Glass J. R., Kirchner I. P. and Yurick A. N. Anal. Chem., 24, 11, 1952.
20. Patton J. and Reeder W. Anal. Chem., 28, 1026—8 (1956).
21. Goldstein G. Manning D. L. and Menis O. Anal. Chem, 31, 192—5 (1959).
22. Steinke E. D., Jones R. A. and Brandt M. Anal. Chem., 33, 101—2 (1961).
23. Sherwood K. M. and Chapman F. W. Anal. Chem., 27, 88—93 (1955).
24. Nightingale E. K. Anal. Chem., 31, 146—8 (1959).
25. B. W. Samuel and I. V. Врунноска. Anal. Chem., 33, 203—5 (1961).
26. Н. Д. Голикова, А. А. Ратовская. Химия и технология топлив и масел (1969), № 11, 52—54.
27. Nightingale E. R., Wilcox G. W. and Zielinshi A. D. Anal. Chem., 32, 625—8 (1960).
28. Smith G. W. and Palmby A. K. Anal. Chem., 22, 1530 (1950).
29. Dyroff G. V. and Skiba Anal. Chem., 26, 1774 (1954).
30. Saraceno A. J. Fanale D. T. and Coggeshall N. D. Anal. Chem., 33, 500 (1961).