

## АМАЛЬГАМНО-ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ И СВИНЦА В НЕФТЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ АНАЛИЗИРУЕМОГО РАСТВОРА

Ю. А. КАРБАИНОВ, Г. Н. СУТЯГИНА, С. Н. ТАРЗЕМЯНОВА,  
Т. И. БУРМИСТРОВА, А. Н. ЗЫКОВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

К настоящему времени уже накоплен немалый фактический материал по методам (главным образом, спектральным) определения металлических примесей в нефтях. Однако все эти методы не лишены существенных недостатков, главными из которых являются трудоемкость, длительность анализа и малая точность определения.

Одним из перспективных методов анализа нефтей может явиться метод амальгамной полярографии с накоплением (метод АПН), выгодно сочетающий высокую чувствительность (до  $10^{-80}\%$  и ниже) с простотой аппаратного оформления. Использование метода АПН в анализе нефтей может быть осуществлено в двух направлениях: с предварительным отделением основы (например, озолением) или прямым амальгамно-полярографическим анализом этой основы. Ниже представлены результаты исследований, полученные с использованием того и другого направления.

Для выяснения оптимальных условий амальгамно-полярографического определения меди и свинца в нефтях после предварительного отделения основы при повышенной температуре анализируемого раствора были проведены исследования по влиянию температуры на анодные пики свинца на фоне  $0,1N$   $HCl$  и меди на фоне  $0,1N$   $NH_4F$ .

Температура анализируемого раствора измерялась непосредственно в электролизере с точностью  $\pm 0,2^\circ C$ . Все серии опытов дублировались 3—4 раза. При изучении влияния температуры на анодные пики в стадии предварительного электролиза электролиз проводился при потенциале предельного тока в условиях переменной температуры. Методика эксперимента подробно описана в работе [1].

В качестве примера на рис. 1 (кривая 1) представлена зависимость высоты анодных пиков свинца на фоне  $0,1N$   $HCl$  от температуры. Из анализа этих данных следует, что увеличение температуры анализируемого раствора от  $22$  до  $75^\circ C$  позволяет увеличить чувствительность определения в среднем в 7—8 раз.

Результаты исследований по влиянию температуры на анодные пики свинца на стадии анодного растворения амальгамы также представлены на рис. 1 (кривая 2). Условия опытов при этом были следующие: концентрация ионов металла в растворе  $4,2 \cdot 10^{-7} \frac{г-ион}{л}$ ; время электролиза 3 мин.; размер ртутной капли  $r=0,04$  см; скорость изменения потенциала  $\omega=1,4 \cdot 10^{-2}$  в/сек. Согласно этим данным, чувствительность опре-

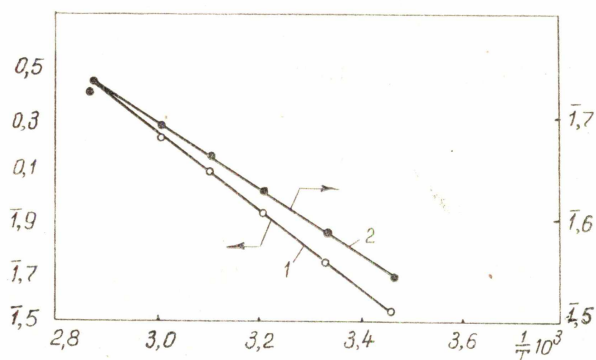


Рис. 1. Зависимость высоты анодных пиков свинца от температуры.

деления свинца за счет изменения температуры в стадии анодного растворения от 16 до 75°C может быть повышена лишь в 1,5 раза. Таким образом, в практической работе температуру фонового раствора целесообразнее повышать только в стадии предварительного электролиза.

Согласно нашим данным, зависимость высоты анодных пиков свинца и меди от концентрации ионов в растворе в интервале  $1 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-8}$   $\frac{\text{г-ион}}{\text{л}}$  пропорциональная. Численное значение потенциалов предельного тока для меди и свинца в изученных условиях соответственно равно:  $-0,5$  и  $-0,7$  в относительно насыщенного каломельного электрода.

Амальгамно-полярографическое определение свинца и меди в нефтях после предварительного отделения основы сводится к следующему. Сульфатная зола, полученная после разложения соответствующей навески нефти, обрабатывается соляной кислотой, тридистиллятом и каждый раз содержимое упаривается до влажного остатка, после чего растворяется или в 0,1N HCl (при определении свинца) или в 0,1N NH<sub>4</sub>F (при определении меди). Электролиз раствора проводится при  $t=70^\circ\text{C}$  в герметичной ячейке, снабженной обратным холодильником с гидрозатвором [1].

Чувствительность метода при разработанных условиях  $1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-7} \%$ . Продолжительность анализа 4-х параллельных проб золы и одной холостой пробы около 1,5 часов.

Использование метода АПН для непосредственного анализа нефтей имеет ряд преимуществ по сравнению с описанными выше: значительно сокращается общее время анализа за счет исключения стадии минерализации пробы нефти или нефтепродукта; улучшается воспроизводимость результатов анализа, ибо на стадии минерализации основы возможны как потери части определяемой примеси, так и загрязнения, вносимые извне: сокращается расход реактивов, необходимых для проведения анализа и т. д.

Проведение амальгамно-полярографических измерений непосредственно в нефтях возможно лишь при использовании определенных разбавителей основы в присутствии индифферентного электролита. Наиболее эффективным разбавителем нефтей из изученных нами [2] является смесь этиловый спирт-бензол при соотношении компонентов 1:1 или 1:2, в качестве электролита можно использовать нитрат аммония.

Взятая для анализа проба нефти предварительно подвергалась спиртовой обработке для полуколичественного отделения органики (главным образом предельных углеводородов) от основы. Указанные исследования проводились следующим образом. Соответствующую навеску нефти смешивали с 25-кратным количеством этилового спирта

Таблица 1

## Содержание свинца

№ п. п.	Месторождение	№ скв.	Число измер. $n$	Средн. арифм. $\bar{x} \cdot 10^5$	Ошибка средн. арифм. $S_{\bar{x}} \cdot 10^5$	Параметр Стьюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклонение $E$	Результаты эксперимента $\cdot 10^5$
1.	Убинское	305	5	0,81	0,02	2,78	0,05	$0,81 \pm 0,05$
2.	Убинское	315	5	0,35	0,018	2,78	0,049	$0,35 \pm 0,05$
3.	Убинское	324	5	4,10	0,28	2,78	0,778	$4,10 \pm 0,78$
4.	Убинское	328	5	1,57	0,06	2,57	0,154	$1,57 \pm 0,154$
5.	Убинское	346	5	2,23	0,12	2,78	0,33	$2,23 \pm 0,33$
6.	Картопинское	8	5	0,39	0,009	2,78	0,025	$0,39 \pm 0,025$
7.	Толумское	13	5	4,86	0,14	2,78	0,389	$4,86 \pm 0,39$
8.	Лугинецкое	162	8	1,27	0,045	2,36	0,106	$1,27 \pm 0,106$
9.	Северное	205	5	2,84	0,14	2,78	0,39	$2,84 \pm 0,39$
10.	Северное	206	5	2,36	0,13	2,78	0,36	$2,36 \pm 0,36$
11.	Северное	207	5	3,52	0,19	2,57	0,50	$3,52 \pm 0,50$
12.	Бартовское	330	5	0,77	0,015	2,78	0,041	$0,77 \pm 0,04$
13.	Самотлорское	324	5	1,34	0,08	2,78	0,22	$1,34 \pm 0,22$
14.	Ю-Черемшанское	335	5	1,85	0,06	2,78	0,13	$1,85 \pm 0,13$
15.	Мегионское	514	5	0,33	0,006	2,78	0,016	$0,33 \pm 0,016$

Т а б л и ц а 2

## Содержание меди

№ п. п.	Месторождение	№ скважины	Интервал	Число измер. $n$	Средн. арифм. $\bar{x} \cdot 10^5$	Ошибка средн. арифм. $S_{\bar{x}} \cdot 10^5$	Параметр Стьюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклон. $E$	Результаты определения $\cdot 10^5$
1.	Убинское	305	1851—1858 1880—1888	5	4,47	0,038	2,78	0,104	4,47±0,10
2.	Убинское	315	1897—1907 1927—1938	5	0,533	0,005	2,78	0,01	0,53±0,01
3.	Убинское	324	1903—1916 1879—1893	5	0,58	0,026	2,78	0,072	0,58±0,07
4.	Убинское	328	1898—1913	5	0,567	0,044	2,78	0,12	0,57±0,12
5.	Убинское	346	1884—1894	5	0,251	0,009	2,78	0,025	0,25±0,02
6.	Картопинское	8	2089—1098	5	1,29	0,044	2,78	0,123	1,29±0,12
7.	Толумское	13	1709—1720	5	0,80	0,048	2,78	0,133	0,80±0,13
8.	Лугинецкое	162	2322—2332 1582—1580	6	0,30	0,012	2,57	0,031	0,30±0,03
9.	Северное	205	1558—1569 1546—1538	4	0,26	0,015	3,18	0,048	0,26±0,05
10.	Северное	206	1766—1779 1872—1869	5	0,694	0,008	2,78	0,022	0,69±0,02
11.	Северное	207	1898—1900	4	1,20	0,085	2,78	0,23	1,20±0,23
12.	Вартовское	330	2570—2556	5	1,21	0,044	2,78	0,123	1,21±0,12
13.	Самотлорское	324	58	5	1,12	0,013	2,78	0,037	1,12±0,037
14.	Ю-Черемшанское	335	7767—1785	5	2,90	0,032	2,78	0,08	2,90±0,08
15.	Мегионское	514	2124—2139	5	1,48	0,016	2,78	0,044	1,48±0,04

(96%-ного) и полученную смесь в течение 10—15 минут энергично встряхивали. Спиртовую фазу отделяли, переносили в проверенную на чистоту кварцевую чашку и осторожно упаривали. Остаток обрабатывали смесью концентрированных соляной и серной кислот, упаривали до влажного остатка и растворяли в 0,1N HCl или 0,1N NH<sub>4</sub>F. Параллельно этому проводили через все стадии анализа «холостой» опыт. Для анализа брали аликвотную часть раствора и полярографировали. Так оценивалось количество меди и свинца, перешедшее в спиртовую фазу. В результате этих исследований было показано, что извлечение меди и свинца 96%-ным этиловым спиртом в указанных условиях практически не происходило.

Проба нефти, полученная после спиртовой обработки, разбавлялась 0,1N раствором NH<sub>4</sub>FO<sub>3</sub> (этиловый спирт-бензол) и аликвотная часть полярографировалась. Электролиз раствора проводился при t=60°C. На рис. 2 представлены полярограммы анодных пиков свинца и меди,

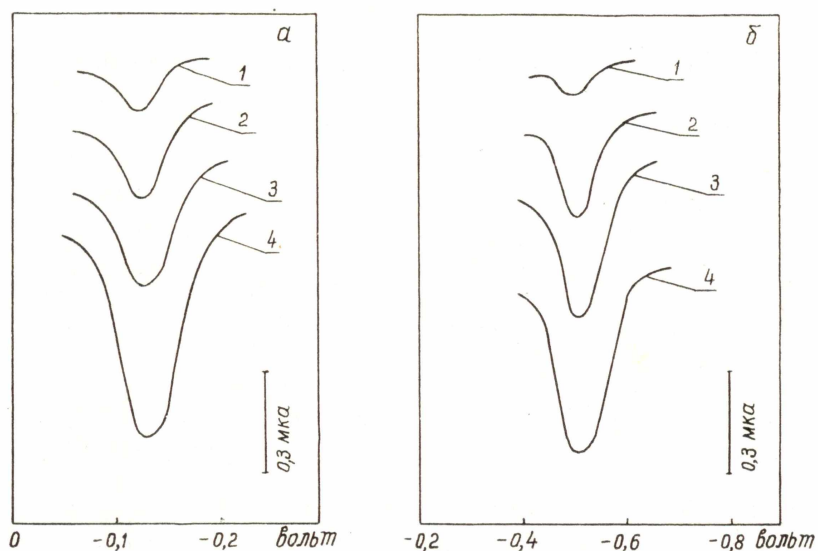


Рис. 2. Полярограммы анодных пиков меди и свинца: а) медь, б) свинец. Концентрация ионов в растворе: 2 —  $5 \cdot 10^{-7}$ ; 3 —  $1 \cdot 10^{-6}$ ; 4 —  $2,5 \cdot 10^{-6}$   $\frac{\Gamma^- \text{ ион}}{\text{л}}$

полученные из пробы нефти ТН-23 (полярограммы № 1) и методом добавок стандартного раствора (полярограммы № 2—4). Относительная погрешность по данным статобработки 6 анодных пиков, полученных в параллельных опытах, не превышает 10÷15%. Чувствительность определения  $5 \cdot 10^{-8}\%$ .

Описанные выше методы были использованы для анализа нефтей Западной Сибири на содержание меди и свинца. Результаты анализа представлены в табл. 1 и 2.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Ю. А. Карбаинов, С. Н. Карбаинова. «Заводская лаборатория», 3, 257 (1970).
2. Ю. А. Карбаинов, В. С. Смородинов, С. Н. Карбаинова, Г. Н. Сутягина. Изучение амальгамно-полярографического поведения некоторых элементов в смешанных растворителях, используемых в качестве разбавителей нефтей. — Наст. сборник.