

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВАРИАНТОВ ПОДГОТОВКИ ПРОБЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ, Л. С. КОЛЕСНИКОВА, Ю. А. КАРБАИНОВ,
Л. В. ПЕНЕВА

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для определения металлических примесей в нефтях и нефтепродуктах широко используется спектральный метод анализа, позволяющий одновременно определять большой круг элементов в широком диапазоне концентраций с довольно большой чувствительностью.

Спектральные методы анализа делятся на прямые, предусматривающие непосредственный анализ пробы, и косвенные, связанные с концентрированием (чаще всего с озолением) пробы. Вторая группа наиболее пригодна для определения следов элементов, так как здесь достигается более чем тысячекратное обогащение пробы.

Подготовка пробы является одной из наиболее трудоемких и ответственных операций. От выбора способа озоления и его практического выполнения в значительной мере зависит точность и чувствительность результатов анализа.

В литературе известно большое число работ, посвященных спектральному определению элементов с использованием тех или иных способов озоления [1—5], но когда речь идет об определенных примесях, трудно дать предпочтение какому-нибудь из этих методов. В связи с этим в работе были проведены исследования по сравнительному изучению различных способов подготовки пробы. Ниже приводятся результаты анализа некоторых месторождений Западной Сибири с применением различных вариантов озоления пробы.

Озоление по ГОСТ 1461—59 [4]. В заранее подготовленный кварцевый тигель помещают беззольный бумажный фильтр так, чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам тигля. Тигель с фильтром взвешивают и помещают в него около 25 г нефти. Второй беззольный фильтр, свернутый в виде конуса со срезанным верхним концом, опускают в нефть. После того, как фильтр пропитался нефтью, его поджигают и сжигают до получения сухого углистого остатка. Тигель с его содержимым переносят в муфельную печь, нагретую до $500 \pm 50^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре до полного озоления остатка. Полученную золу анализируют спектральным методом. Для этого к золе добавляют 100—120 мг спектрально-чистого угольного порошка и растирают во фторопластовой ступке в присутствии спирта 1,5—2 часа. Часть полученной смеси разбавляют угольным порошком в 10 и 100 раз и снова тщательно растирают до однородной массы.

Все подготовленные концентраты помещают в канал нижнего электрода (анода). На одной пластинке (УФШ) фотографируют по 2—3 раза

спектры подготовленных проб и эталонов с концентрациями от $3 \cdot 10^{-5} \%$ до $1 \cdot 10^{-2} \%$.

Эталоны в работе готовились растиранием окислов соответствующих элементов с угольным порошком обычным способом [5].

В качестве аналитических линий использовались линии

марганца с длиной волны	2801,06 Å.
титана	3088,03 Å.
ванадия	3185,39 Å.
никеля	3050,82 Å.
меди	3247,54 Å.
свинца	2833,07 Å.

Элементом сравнения служил фон вблизи линии.

Сульфатное озоление [6]. Соответствующую навеску нефти помещают в кварцевую чашку, добавляют равное количество концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на электрической плитке до получения твердой углистой массы. После этого чашку переносят в муфельную печь и прокаливают при температуре $500 \pm 50^\circ \text{C}$ до получения золы, которую анализируют спектральным методом, как это было описано выше.

Прямое озоление [7] производилось постепенным нагреванием пробы нефти на электрической плитке до получения твердой углистой массы. Дальнейший ход анализа выглядел аналогично описанному ранее.

Озоление с применением в качестве коллектора угольного порошка [2, 3, 8, 10]. В чашку с навеской нефти помещают 150 мг спектрально-чистого угольного порошка и постепенно нагревают на электрической плитке до получения твердой массы. Содержимое чашки прокаливают в муфельной печи при тех же условиях и анализируют по методике, описанной выше.

Результаты определения марганца, никеля, свинца, титана, ванадия и меди в нефтях Убинская 311 и Южночеремшанская с применением вышеописанных методов подготовки пробы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Метод озоления	Найдено, %					
	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Cu
Сульфатный	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
Прямой	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
ГОСТ 1461-59	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
С коллектором	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Убинская 311						
Сульфатный	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Прямой	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
ГОСТ 1461-59	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
С коллектором	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
Ю.-Черемшанская						

Из табл. 1 видно, что для определения марганца, никеля, свинца, титана, ванадия и меди наиболее рациональными методами являются кислотное и озоление с коллектором (угольным порошком). Прямое озоление и озоление по ГОСТ 1461—59 приводят к частичной потере некоторых элементов.

Сравнение сульфатного метода озоления пробы нефти Мыльджинского месторождения, проводимого в кварцевых чашках емкостью 200 мл и тиглях емкостью 75 мл, показало (табл. 2) некоторое занижение результатов, полученных при озолении в тиглях. Это связано, по-видимому,

Таблица 2

Метод озоления	Найдено, %					
	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Gu
Сульфатное в чашках	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Сульфатное в тиглях	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$
Данные фотометрического определения	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	—	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	—

с более продолжительным озолением. Пробы, помещенные в тигель, озоллялись на 3—4 часа дольше, чем в чашках, что и привело к частичной потере элементов.

Выводы

1. Приведенные в табл. 2 результаты фотометрического определения удовлетворительно согласуются с данными спектрального анализа.
2. Проведено сравнительное изучение некоторых косвенных методов подготовки пробы нефти для спектрального анализа.
3. Найдено, что наиболее пригодными методами являются сульфатное озоление и озоление с использованием в качестве коллектора угольного порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. И. Зими́на. Применение спектрального анализа масел для повышения надежности машин и механизмов. МДНТП, 1965, стр. 90.
2. Н. П. Горожанкина, С. Г. Соболева. Применение спектрального анализа масел для повышения надежности машин и механизмов. МДНТП, 1965, стр. 86.
3. М. М. Маренова, С. К. Кюреган. Применение спектрального анализа масел для повышения надежности машин и механизмов. МДНТП, 1965, стр. 32.
4. Нефтепродукты, методы испытания. М.—Л., «Стандарт», 1965.
5. Методы анализа химических реактивов и препаратов. М., вып. 8, 1964, стр. 10.
6. С. Н. Александров, Я. Э. Шмуляковский, С. А. Алексеев. Химия и технология топлив и масел, № 969, (1958) (1).
7. Д. И. Зульфугорлы, Ф. Р. Бабаев. Уч. записки Азерб. гос. ун-та, Серия хим. наук, № 3, 57 (1969).
8. А. И. Соколов. Химия и технология топлив и масел, № 2, 70 (1964).