

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВАНАДИЯ В НЕФТЯХ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Г. А. ЧЕРВЕНЧУК, Ю. А. КАРБАИНОВ

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

Для определения следов ванадия в нефтях широкое применение находят фотометрические методы анализа. Одним из самых распространенных методов определения ванадия в золе нефти является фосфорновольфраматный метод [1—3]. Для определения 10^{-3} — 10^{-5} % ванадия в нефти используется 4-метоксibenзойная кислота [4]. Ксиленовый оранжевый применяется при определении ванадия в нефти [5] и жидком топливе при содержании ванадия больше 10^{-4} % [6]. Разработан метод фотометрического определения ванадия в золе минеральных масел, основанный на измерении интенсивности окраски, возникающей в растворах соляной кислоты в присутствии уксусного ангидрида, уксусной кислоты и метилсалицилата [7]. В качестве фотометрических реагентов при определении ванадия в нефтях используется *N*-бензоил-фенилгидроксиламин [8], 3-3'-диметилнафтидин [9], хемотоксилин [10], солохром прочный серый [11], дифенилкарбазон [12] и другие.

Из описанных в литературе реагентов для фотометрического определения ванадия нами выбран дифенилкарбазон, как наиболее чувствительный и сравнительно легко доступный.

Чувствительность метода $0,05$ мкг/мл. Дифенилкарбазон образует с пятивалентным ванадием при $pH = 5$ в ацетоново-уксусной среде розово-оранжевый комплекс [13, 14]. В работе изучены условия образования комплекса ванадия с дифенилкарбазоном на чистых солях и исследуемых объектах. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности комплекса от pH раствора

<i>D</i>	0,194	0,246	0,260	0,274	0,286	0,298	0,300	0,315	0,315	0,315	0,324
pH	3,25	3,65	3,80	4,06	4,35	4,80	5,18	5,30	5,40	5,50	5,51

Табличные данные позволяют сделать выводы:

1. Оптимальной средой для образования комплекса является $pH = 5,30$ — $5,50$. Среда раствора создавалась уксусной кислотой и щелочью, контролировалась на pH-метре ЛПУ-01.

2. Максимальная оптическая плотность комплекса развивается через 2—3 мин после прибавления реактива и далее непрерывно уменьшается.

Дифенилкарбазон образует также комплексы с ионами серебра, алюминия, кадмия, кобальта, двухвалентной меди, трехвалентного железа, двухвалентного марганца, никеля, двухвалентного свинца, трехвалентной сурьмы и двухвалентного олова.

Таблица 2

Зависимость оптической плотности от времени

2,5 мкг ванадия	τ , мин	3	8	16	23	28	33	43	48
	D	0,315	0,290	0,263	0,245	0,230	0,223	0,210	0,204
Навеска нефти 0,365 г	τ , мин	3	5	15	20	30	35	40	45
	D	0,298	0,280	0,268	0,254	0,246	0,240	0,234	0,227

В работе было исследовано влияние алюминия, железа, сурьмы, титана (IV), кадмия, меди, марганца, никеля и свинца на образование комплекса ванадия.

Установлено, что железо, сурьма, титан, кадмий, кобальт и свинец в количествах, равных содержанию ванадия, незначительно изменяют оптическую плотность комплекса ванадия, а алюминий, медь и никель повышают плотность на 0,015—0,02; 0,035—0,04 и 0,013 соответственно. Поэтому для определения ванадия с дифенилкарбазоном нами был выбран метод добавок, учитывающий влияние посторонних ионов.

Все исследования проводились с концентрацией ванадия, равной 2,5 мкг в 25 мл. Предлагаемый метод определения ванадия в нефтях основан на разложении пробы нефти концентрированной серной кислотой из соотношения (1 : 1) к навеске с добавкой 1 мл 30% перекиси водорода (для окисления ванадия) при нагревании на песочной бане до образования полукокса с последующим прокаливанием его в муфельной печи при 520—540° С; растворением при нагревании зольного остатка в минимальном количестве соляной кислоты (1 : 1) с последующим разбавлением бидистиллятом до определенного объема в зависимости от взятой навески.

Для анализа отбирается аликвот, содержащий от 0,15—0,3 г нефти. К аликвоту прибавляется капля 0,1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и последовательно 2 N раствор NaOH и уксусной кислоты (1 : 7) до изменения цвета индикатора, 6 мл ацетатного буфера с pH = 5, затем 5 мл 0,1% ацетонового раствора дифенилкарбазона. Объем раствора в колбе доводится водой до метки, перемешивается. Через 3 мин. измеряется оптическая плотность комплекса на ФЭКН-57 в кюветах с толщиной слоя 50 мл при зеленом светофильтре № 5 с максимумом пропускания 536 нм. Раствор сравнения — бидистиллированная вода. Параллельно через все стадии анализа проводится проба нефти с добавкой и холостая проба.

Содержание ванадия вычисляется по формуле

$$\% V = \frac{C_v (D_{\text{п}} - D_0) V \cdot 100}{(D_{\text{п/д}} - D_{\text{п}}) P \cdot V_a \cdot 10^6},$$

C_v — добавка ванадия в мкг;

$D_{\text{п}}$ — оптическая плотность пробы;

D_0 — оптическая плотность холостой пробы;

V — объем мерной колбы с навеской нефти или нефтепродукта;

$D_{пл}$ — оптическая плотность пробы с добавкой ванадия;

P — навеска нефти;

V — объем аликвота.

По изложенной методике выполнен анализ 15 месторождений нефтей. Результаты анализов обработаны методом математической статистики и приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание ванадия

№ п. п.	Месторождение	№ скв.	Число измер.	Среднее арифм. $\times 10^{+4}$	Ошибка средн. арифм.	Параметр Стьюдента	Абсолют. отклон.	Результаты эксперимента (10^{+4})
1	Убинское	305	6	4,71	0,05	2,57	0,13	4,71 \pm 0,13
2	Убинское	315	7	5,68	0,05	2,447	0,12	5,68 \pm 0,12
3	Убинское	324	5	6,3	0,126	2,78	0,35	6,30 \pm 0,35
4	Убинское	328	6	8,85	0,144	2,57	0,37	8,85 \pm 0,37
5	Картопинское	8	4	2,51	0,125	3,13	0,397	2,51 \pm 0,397
6	Убинское	346	6	2,63	0,12	2,57	0,31	2,63 \pm 0,31
7	Толумское	13	6	0,41	0,01	2,57	0,04	0,41 \pm 0,04
8	Лугинецкое	162	6	4,24	0,099	2,57	0,25	4,24 \pm 0,25
9	Северное	205	5	1,59	0,07	2,78	0,19	1,59 \pm 0,19
10	Северное	206	6	8,98	0,088	2,57	0,23	8,98 \pm 0,23
11	Северное	207	7	7,83	0,128	2,447	0,31	7,83 \pm 0,31
12	Вартовское	330	6	1,81	0,08	2,57	0,20	1,81 \pm 0,20
13	Самотлорское	324	4	4,80	0,28	2,57	0,31	4,80 \pm 0,31
14	Ю-Черемшанское	335	7	15,2	0,28	2,447	0,70	15,20 \pm 0,70
15	Мегионское	514	7	14,30	0,171	2,447	0,40	14,30 \pm 0,40

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. В. Котова, Л. И. Токарева, В. Г. Беньковский. Труды института химии нефти и природных солей. М., 1970, 1, 83.
2. А. В. Котова, С. В. Емельянова, В. Г. Беньковский. Химия и технология топлив и масел. 1965, 10, 29.
3. Грегорович Nafta (Polska), 13, 2, 39 (1957). РЖХим, 19586, 4342.
4. Skorko-Trubufa Zofia, Nafta 22, 5, 6141 (1968), РЖХим, 1967, 7П 336.
5. Йоцуянаги Такао, Ито Дзюнити, Аомура Казуо. Japan Analyst, 8, 12, 1498 (1969). РЖХим, 1970, 15Г, 179.
6. Janousek evan, Rora a uhlie. 1962, 4, 429 (чешк.). РЖХим, 1963, 11Г, 114.
7. Piazzzi M. Riv. combust. 1962, 16, 9, 379 (ит.). РЖХим, 1963, 11Г, 116.
8. Томиока Хидзо. Tokyo kogyo skikensho hokohu, Repts Govt Chem. Industr. Res. Inst. Tokyo, 58, 9, 387 (1963). РЖХим, 1964, 13Г, 78.
9. Belcher R., Nutten A. J., Stephen W. I., Analyst, 76, 430 (1951).
10. Английский патент, кл. В1Х, № 1071123. РЖХим, 1968, 11П, 268П.
11. Ganauer G. E., Korkish J. «Z. analyst. Chem.». 179, 4, 241 (1961).
12. Wrightson F. M. Anal. Chem., 21, 1543, 1949.
13. И. М. Гольдберг, Г. Л. Коваль, Г. А. Клемешев. Сб. «Труды Украин-та металлов». 1965, вып. 11, стр. 387.
14. И. Е. Лев. Новые методы на металлургических и металлообрабатывающих заводах». М., «Металлургия», 1964, стр. 46.
15. М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., Изд. «Химия», 1968, стр. 302—303.