

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, НИКЕЛЯ, СВИНЦА, ТИТАНА, ВАНАДИЯ И МЕДИ В НЕФТЯХ ТЮМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

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

(Представлена научным семинаром кафедры аналитической химии)

В предыдущем сообщении (статья в этом сборнике) было показано, что при сравнении различных методов подготовки пробы наиболее рациональными оказались два способа: озоление пробы с серной кислотой [1—3] и озоление в присутствии коллектора — угольного порошка [4—7]. Первый способ, как это видно из табл. 1, дает более воспроизводимые результаты. Это связано, по-видимому, с тем, что сухой остаток с коллектором озоляется полностью. Спекшившиеся остатки кокса растирались с трудом и это могло вызвать неравномерное распределение элементов по всей массе угольного порошка. В связи с этим пробы нефтей, предназначенные для исследования, озолялись сульфатным методом.

Методика анализа. Пробу нефти (20—25 г) помещают в кварцевую чашку, добавляют равное по объему количество серной кислоты, чашку ставят на электрическую плитку (с асбестом) и осторожно подогревают. Постепенно увеличивая температуру подогрева, продолжают нагревание до прекращения выделения паров сернистого газа и образования черной губчатой массы.

Чашку переносят в слегка подогретую муфельную печь и постепенно увеличивают температуру до $500 \pm 50^\circ \text{C}$. Прокаливание ведут до полного озоления сухого остатка; чашку охлаждают, добавляют небольшие количества спектрально-чистого угольного порошка, увлажняют его спиртом, протирают стенки чашки стеклянной палочкой с полиэтиленовым наконечником и переносят на заранее взвешенное часовое стекло. Эту операцию повторяют несколько раз, пока вся зола количественно не будет перенесена из чашки. Далее часовое стекло с содержимым взвешивают и доводят вес концентрата угольным порошком до 120—150 мг. Пробу тщательно растирают в присутствии спирта. Часть полученной пробы разбавляют угольным порошком в 10 и 100 раз и снова растирают аналогичным образом. К полученным пробам и эталонам добавляют 5% спектрально-чистого хлористого натрия, растирают в течение 5—10 мин и заполняют канал рюмочного угольного электрода.

На одной пластинке фотографируют трижды спектры подготовленных таким образом проб и эталонов с концентрациями от $3 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$ на спектрографе ИСП-28.

Источником возбуждения в работе служила дуга переменного тока (сила тока 10 а).

Эталоны готовились растиранием угольного порошка с окислами соответствующих элементов [8].

На микрофотометре МФ-4 измерялась интенсивность аналитических линий. $Mn - \lambda = 2801,06 \text{ \AA}$, $Ti - 3088,03 \text{ \AA}$, $V - 3185,4 \text{ \AA}$; $Ni - 3050,82 \text{ \AA}$; $Cu - 3247,54 \text{ \AA}$; $Pb - 2833,07 \text{ \AA}$; и по $\Delta S = S_d - S_f$ и $\lg C$ строился калибровочный график.

Процентное содержание элементов в анализируемой нефти вычисляли по формуле

$$\% Me = \frac{(G_1 - C_0) \cdot n}{a \cdot H},$$

C_1 — содержание элемента в пробе нефти (по графику), %;

C_0 — содержание элемента в холостой пробе (по графику), %;

n — вес концентрата, г;

a — разбавление, H — навеска, г.

Результаты определения обработаны методом математической статистики и приведены в табл. 2, 3, 4, 5, 6, 7.

Таблица 1

Метод озоления	Найдено, %					
	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Cu
Сульфатный	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,37 \cdot 10^{-5}$
С коллектором	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2

Результаты спектрального анализа на содержание никеля

№ п. п.	Месторождение	Число измерений, n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^4$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^4$	Параметр Стьюдента $t_{0,95}$	Абсолютное отклонение $\pm e \cdot 10^4$	Результаты экспериментов $10^4\%$	% ошибки
1	Матюшкинская 34	5	17,0	$\pm 2,4$	2,78	$\pm 6,6$	$17,0 \pm 6,6$	38,8
2	Мыльджинская 7	12	2,7	$\pm 0,5$	2,2	$\pm 0,33$	$2,7 \pm 0,33$	12,0
3	Новопортовская 79	5	0,55	$\pm 0,025$	2,78	$\pm 0,07$	$0,55 \pm 0,07$	12,0
4	Солымская 24	4	0,053	—	—	—	—	—
5	Советская 41	5	4,3	$\pm 0,3$	2,78	$\pm 0,83$	$4,3 \pm 0,83$	19,5
6	Киев-Еганская 350	5	1,2	—	—	—	—	—
7	Убинская 311	6	5,4	$\pm 0,15$	2,57	$\pm 0,4$	$5,4 \pm 0,4$	7,4
8	Толумская 13	6	0,68	$\pm 0,036$	2,57	$\pm 0,93$	$0,68 \pm 0,093$	13,6
9	Ю-Черемшанская	6	4,7	$\pm 0,2$	2,57	$\pm 0,51$	$4,7 \pm 0,51$	11,0
10	Тазовская 11	8	9,0	$\pm 0,21$	2,36	$\pm 0,5$	$9,0 \pm 0,5$	5,6
11	Трехозерная 527	11	2,0	$\pm 0,11$	2,23	$\pm 0,24$	$2,0 \pm 0,24$	12,0
12	Русская 13	5	6,4	$\pm 0,34$	2,78	$\pm 0,94$	$6,4 \pm 0,94$	15,0
13	Толумская 25	5	1,3	$\pm 0,062$	2,78	$\pm 0,17$	$1,3 \pm 0,17$	13,0
14	Стрежевая 15	6	8,5	$\pm 0,4$	2,57	$\pm 1,03$	$8,5 \pm 1,03$	12,0

Таблица 3

Результаты спектрального анализа на содержание титана

№ п. п.	Месторождение	Число из- мерений, n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^5$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^5$	Параметр Стьюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклонение $\pm \varepsilon \cdot 10^5$	Результаты экспери- ментов, $10^5\%$	% ошибки
1	Матюшкинская 34	3	0,57	$\pm 0,015$	—	$\pm 0,05$	$0,57 \pm 0,05$	8,8
2	Толумская 3	3	1,53	—	—	—	—	—
3	Советская 41	6	0,201	—	—	—	—	—
4	Киев-Еганская 350	3	0,23	—	—	—	—	—
5	Солымская 24	2	0,405	—	—	—	—	—
6	Новополтавская	7	0,88	—	—	—	—	—
7	Мыльджинская 7	9	2,1	$\pm 0,057$	2,31	$\pm 0,11$	$2,1 \pm 0,11$	5,2
8	Убинская 311	4	0,9	$\pm 0,07$	2,36	$\pm 0,22$	$0,9 \pm 0,22$	24,0
9	Ю-Черемшанская	4	1,8	—	—	—	—	—
10	Тазовская 11	5	3,3	$\pm 0,24$	2,78	$\pm 0,68$	$3,3 \pm 0,68$	20,0
11	Трехозерная 527	8	0,26	$\pm 0,17$	2,36	$\pm 0,4$	$0,28 \pm 0,4$	14,0
12	Русская 13	7	3,7	$\pm 0,22$	2,45	$\pm 0,54$	$3,7 \pm 0,54$	14,0
13	Толумская 25	5	2,3	$\pm 0,12$	2,78	$\pm 0,33$	$2,3 \pm 0,33$	14,3
14	Стрежевая 15	4	5,9	$\pm 0,43$	3,18	$\pm 1,37$	$5,9 \pm 1,37$	23,3

Таблица 4

Результаты спектрального анализа на содержание свинца

№ п. п.	Месторождение	Число из- мерений, n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^6$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^6$	Параметр Стьюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклонение $\pm \varepsilon \cdot 10^6$	Результаты экспери- ментов $10^6\%$	% ошибки
1	Матюшкинская 34	4	1,9	$\pm 0,3$	3,18	$\pm 0,41$	$1,9 \pm 0,41$	21,6
2	Мыльджинская 7	12	14,5	$\pm 0,52$	2,2	$\pm 1,1$	$14,5 \pm 1,1$	7,6
3	Новопортовская 79	4	52,0	$\pm 2,0$	3,18	$\pm 6,4$	$52,0 \pm 6,4$	12,3
4	Солымская 24	4	0,54	—	—	—	—	—
5	Советская 41	4	0,92	—	—	—	—	—
6	Киев-Еганская 350	5	7,2	$\pm 0,54$	2,78	$\pm 1,5$	$7,2 \pm 1,5$	21,0
7	Убинская 311	6	2,5	—	—	—	—	—
8	Толумская 13	4	3,2	—	—	—	—	—
9	Ю-Черемшанская	4	2,9	$\pm 0,23$	3,18	$\pm 0,73$	$2,9 \pm 0,73$	25,2
10	Тазовская 11	5	0,92	$\pm 0,074$	2,78	$\pm 0,2$	$0,92 \pm 0,2$	22
11	Трехозерная 527	5	1,8	$\pm 0,16$	2,78	$\pm 0,46$	$1,8 \pm 0,46$	25
12	Русская 13	5	6,7	$\pm 0,19$	2,78	$\pm 0,54$	$6,7 \pm 0,54$	8,5
13	Толумская 25	4	5,5	$\pm 0,13$	3,18	$\pm 0,41$	$5,5 \pm 0,41$	7,5
14	Стрежевая 15	5	1,3	$\pm 0,13$	2,78	$\pm 0,35$	$1,3 \pm 0,35$	27

Таблица 5

Результаты спектрального анализа на содержание меди

№ п. п.	Месторождение	Число из- мерений n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^5$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^5$	Параметр Стюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклонение $\pm \epsilon \cdot 10^5$	Результаты экспери- ментов 10^5	% ошибки
1	Матюшкинская 34	3	0,43	—	—	—	—	—
2	Мыльджинская 7	6	50,0	$\pm 1,3$	2,57	3,3	$50 \pm 3,3$	6,6
3	Новопортовская 79	6	2,8	$\pm 0,65$	2,57	0,17	$2,8 \pm 0,17$	6,1
4	Солымская 24	4	0,55	—	—	—	—	—
5	Советская 41	5	1,6	—	—	—	—	—
6	Киев-Еганская 350	4	1,8	$\pm 0,07$	3,18	$\pm 0,22$	$1,8 \pm 0,22$	12,0
7	Убинская 311	4	15,0	$\pm 1,30$	3,18	$\pm 4,1$	$15 \pm 4,1$	28,0
8	Толумская 13	4	28,0	$\pm 1,6$	3,18	$\pm 5,1$	$28,0 \pm 5,1$	18,0
9	Ю-Черемшанская	3	3,6	—	—	—	—	—
10	Трехозерная 527	7	5,4	$\pm 0,36$	2,45	$\pm 0,88$	$5,4 \pm 0,88$	16,5
11	Тазовская 11	9	17,0	$\pm 1,0$	2,31	$\pm 2,3$	$17 \pm 2,3$	13,5
12	Русская 13	4	0,8	$\pm 0,55$	2,36	$\pm 1,53$	$0,8 \pm 1,53$	19,2
13	Толумская 25	7	7,05	$\pm 0,63$	2,45	$\pm 1,63$	$7,05 \pm 1,63$	23,3
14	Стрежевая 15	6	2,6	$\pm 0,16$	2,57	$\pm 1,54$	$2,6 \pm 0,4$	15,4

Таблица 6

Результаты спектрального анализа на содержание марганца

№ п. п.	Месторождение	Число из- мерений n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^5$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^5$	Параметр Стюдента $t_{0,95}$	Абсолют. отклонение $\pm \epsilon \cdot 10^5$	Результаты экспери- ментов $10^5\%$	% ошибки
1	Матюшкинская 34	4	2,2	$\pm 0,15$	3,18	$\pm 0,48$	$2,2 \pm 0,48$	22,0
2	Мыльджинская 7	8	27,0	$\pm 0,92$	2,36	$\pm 2,22$	$27,0 \pm 2,2$	8,0
3	Новопортовская 79	9	1,6	$\pm 0,07$	2,31	$\pm 0,16$	$1,6 \pm 0,16$	10,0
4	Солымская 24	5	0,41	$\pm 0,034$	2,78	$\pm 0,095$	$0,41 \pm 0,034$	23,0
5	Советская 41	6	0,65	$\pm 0,043$	2,57	$\pm 0,11$	$0,65 \pm 0,11$	17,0
6	Киев-Еганская 350	6	0,8	$\pm 0,053$	2,57	$\pm 0,14$	$0,8 \pm 0,14$	17,5
7	Убинская 311	8	0,84	$\pm 0,02$	2,36	$\pm 0,047$	$0,84 \pm 0,047$	5,6
8	Толумская 13	5	6,0	$\pm 0,35$	2,78	$\pm 0,97$	$6 \pm 0,97$	16,0
9	Ю-Черемшанская	4	0,45	$\pm 0,021$	3,18	$\pm 0,067$	$0,45 \pm 0,067$	15,0
10	Тазовская 11	11	1,5	$\pm 0,11$	2,23	$\pm 0,24$	$1,5 \pm 0,24$	16,0
11	Трехозерная 527	7	0,3	$\pm 0,018$	2,45	$\pm 0,045$	$0,3 \pm 0,045$	15,0
12	Русская 13	8	5,9	$\pm 0,44$	2,36	$\pm 1,05$	$5,9 \pm 1,05$	17,0
13	Толумская 25	6	6,3	± 23	2,57	$\pm 0,59$	$6,3 \pm 0,59$	9,3
14	Стрежевая 15	4	6,4	$\pm 1,0$	3,18	$\pm 1,6$	$6,4 \pm 1,6$	25,0

Результаты спектрального анализа на содержание ванадия

№ п. п.	Месторождение	Число измерений n	Среднее арифм. $\bar{x} \cdot 10^4$	Ошибка среднего арифм. $\pm Sx \cdot 10^4$	Параметр Стьюдента $\tau_{0,95}$	Абсолют. отклонение $\pm s \cdot 10^4$	Результаты экспериментов $10^4\%$	% ошибки
1	Матюшкинская 34	6	11,0	$\pm 0,6$	2,57	$\pm 1,55$	$11,0 \pm 1,55$	1,4
2	Мыльдзинская 7	6	4,8	$\pm 0,13$	2,57	$\pm 0,35$	$4,8 \pm 0,35$	7,2
3	Новопортовская 79	6	2,0	$\pm 0,11$	2,57	$\pm 0,29$	$2,0 \pm 0,29$	15,0
4	Солымская 24	5	0,34	—	—	—	—	—
5	Советская 41	4	1,1	$\pm 0,75$	3,18	$\pm 0,28$	$1,1 \pm 0,28$	25,0
6	Киев-Еганская 350	5	0,19	$\pm 0,011$	2,78	$\pm 0,032$	$0,19 \pm 0,032$	5,8
7	Убинская 311	5	7,3	$\pm 0,42$	2,78	$\pm 1,2$	$7,3 \pm 1,2$	16,0
8	Толумская 13	6	0,11	$\pm 0,01$	2,57	$\pm 0,026$	$0,11 \pm 0,026$	23,0
9	Ю-Черемшанская	6	1,0	$\pm 0,052$	2,57	$\pm 0,13$	$1,0 \pm 0,13$	13,0
10	Тазовская 11	4	7,5	$\pm 0,67$	3,18	$\pm 0,21$	$7,5 \pm 0,21$	28,0
11	Трехозерная 527	5	3,3	$\pm 0,12$	2,78	$\pm 0,33$	$3,3 \pm 0,33$	10,0
12	Русская 13	5	1,9	$\pm 0,09$	2,78	$\pm 0,25$	$1,9 \pm 0,25$	13,0
13	Толумская 25	4	1,35	$\pm 0,08$	3,18	$\pm 0,25$	$1,35 \pm 0,25$	19,0
14	Стрежевая 15	4	5,5	—	—	—	—	—

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Гусев, Л. В. Гришина. Сб. научных работ Московского ин-та народного хозяйства. Вып. 18, 112 (1961).
2. С. Н. Александров, Я. Э. Шмуляковский, С. А. Алексеев. «Химия и технология топлив и масел», № 9, 69 (1958).
3. С. К. Кюрегян. Эмиссионный спектральный анализ нефтепродуктов. М., «Химия», 1969.
4. Е. В. Ильина, К. И. Таганов. Спектральный анализ смазочных и горючих масел для контроля износа деталей в машиностроении. ЛДНТП, 1956.
5. Н. П. Горожанкина, С. Г. Соболева. Применение спектрального анализа масел для повышения надежности и долговечности машин и механизмов. МДНТП, 1965, стр. 86.
6. М. М. Маренова, С. К. Кюрегян. Применение спектрального анализа масел для повышения надежности и долговечности машин и механизмов. МДНТП, 1965, стр. 32.
7. А. И. Соколов. «Химия и технология топлив и масел», № 2, 70 (1964).
8. Методы анализа химических реактивов и препаратов. М., вып. 8, 10 (1964).