

УДК 543.25.257.1

## МЕТОДИ ПРОБОПІДГОТОВКИ НАФТОПРОДУКТІВ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ

© 2009 О. І. Юрченко, Н. П. Титова, Г. В. Кобець

Встановлено, що прецизійність і точність атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в нафтопродуктах підвищується при використанні розчину Тритон X-100 для утворення емульсії, а ацетил-ацетонату Плюмбуму як стандартного зразка складу у вигляді розчинів, що містять ту ж кількість поверхнево-активної речовини. Максимальне вилучення Плюмбуму з проб нафтопродуктів досягається при використанні розчинів Тритон X-100 та ультразвукової обробки зразків нафтопродуктів; аналогічні стадії обробки використовують для градуювальних розчинів.

Однією з актуальних задач аналітичної хімії є визначення металів в нафтопродуктах. Якість аналізу залежить від повноти вилучення елементів, що визначаються, та способів виконання градуювання. Плюмбум в нафтопродуктах знаходиться у вигляді комплексів з органічними лігандами. Сучасними методами контролю загального вмісту металів в нафтопродуктах є атомно-спектральні методи аналізу. Найбільш продуктивними, економічними, багатоеlementними, достатньо чутливими та прецизійними (згідно ISO 5725-1–1994 прецизійність: ступінь близькості один до одного результатів одиничного аналізу (результатів аналізу), одержаних в конкретних регламентованих умовах) методами визначення мікроелементів в нафтопродуктах є атомно-абсорбційна та атомно-емісійна з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопія, рентгенофлуоресцентний аналіз. Розповсюдженим є вилучення металів із проб нафтопродуктів органічними розчинниками або їх сумішами із використанням ультразвукової або мікрохвильової обробки. Як градуювальні розчини використовують водяні розчини сполук елементів, що визначаються, або розчини комплексних сполук у відповідних органічних розчинниках (стандартні зразки Національного інституту стандартів та технологій США) (табл. 1) [1].

**Таблиця 1.** Методи пробопідготовки нафтопродуктів і градуювальні розчини, що використовуються при їх аналізі

№ п/п	Екстрагенти	Градуювальні розчини
1	Метилгексилкетон (85 %) + етанол (13,5 %) + HCl (1 %) + H <sub>2</sub> O (0,5 %)	Хлориди металів у змішаному розчиннику
2	<i>o</i> -Ксилол (80 %) + етанол (10 %) + ацетон (10 %)	Продукти анодного розчинення металів + <i>o</i> -ксилол
3	<i>o</i> -Ксилол	Металоорганічні сполуки
4	Метилізобутилкетон (85 %) + етанол (13 %) + HCl (2 %)	Хлориди металів у змішаному розчиннику
5	2-Пропанол + <i>p</i> -н Йоду + хлорид метилоктиламонію	Ацетати металів + оцтова кислота + 2-пропанол ( <i>p</i> -н 1). Розчин 1 + 2-пропанол + суміш толуол : ізооктан (1:1) + <i>p</i> -н Йоду + хлорид метилоктиламонію
6	Гас	Багатоеlementний стандарт Conostan S-21 + гас
7	HNO <sub>3</sub> + водяний <i>p</i> -н стандартного розчину + етанол	Водяні розчини елементів, що визначаються + суміш вода : етанол (1:1)
8	Гас	Багатоеlementний стандарт Conostan S-21 + К + Со (внутрішній стандарт)
9	HNO <sub>3</sub> + УЗ + ксилол + Тритон X-100	Водяні розчини металів + Тритон X-100
10	HNO <sub>3</sub> + 1-пропанол (60 %) + H <sub>2</sub> O + УЗ	Водяні розчини металів в суміші 1-пропанол вода (85 % + 15 %)
11	Толуол + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + МХ-обробка	Метал + HNO <sub>3</sub> + вода + Ітрій (внутрішній стандарт)

Практичне використання комплексних сполук як стандартних зразків пов'язане з ретельним висушуванням перед використанням, розчиненням точних наважок зразків у вуглеводневому мастилі та стабілізацією отриманих розчинів ди(2-етилгексил)аміном [1-9]. При використанні для прободготовки нафтопродуктів органічних розчинників суттєвими недоліками є зміна стабільності горіння, відсутність прецизійності результатів, висока вартість та токсичність реагентів. Використання для розкладання проб нафтопродуктів мікрохвильової обробки суттєво збільшує ступінь вилучення Плюмбуму, покращується прецизійність аналізу. В той же час, при високому тиску утворюються вибухонебезпечні сполуки, й існує можливість вибуху.

Заміна водяних та водяно-органічних розчинів на розчини поверхнево-активних речовин дозволяє розробити екологічно безпечні методики атомно-абсорбційного визначення аналітів. Крім того, підвищується чутливість атомно-абсорбційних визначень [10-11].

Метою даної роботи є розробка способу, що забезпечує найбільш повне вилучення Плюмбуму з проб нафтопродуктів завдяки використанню поверхнево-активних речовин та УЗ-обробки.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Визначення Плюмбуму в нафтопродуктах здійснювали на атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-М1 за оптимальними параметрами: довжина хвилі –  $\lambda = 283.3$  нм; ФЕП (фотоелектронний помножувач) = 1.4 кВ, сила струму –  $I = 5$  мА. Відсутність у результатах систематичної похибки перевірено методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв'язаною плазмою на спектрометрі TRACE SCAN Advantage (США). Оптимальні умови вимірювання:  $\lambda = 220.353$  нм, швидкість оберту перистальтичної помпи – 100 об/хв., тиск потоку аргону для розпоршування – 30 psi, термін інтегрування – 2 с, потужність плазми – 1350 Вт.

Мікрохвильове розкладання нафтопродуктів виконували із системою MDS-2000. Потужність НВЧ-випромінювача змінювалася в інтервалі 0–630 Вт, максимальна температура становила 200 °С, максимальний контрольований тиск ~8 атм. Вбудований комп'ютер дозволяв програмувати п'ятистадійний процес обробки проб, кожна стадія якого не перевищувала 60 хв роботи при максимальних значеннях тиску та температури. Умови роботи з мікрохвильовим випромінювачем наведено в табл. 2.

**Таблиця 2.** Використані програми при мікрохвильовій обробці зразків нафтопродуктів

Стадія	«Oil»					«H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> »	«Gasoline»		
	1	2	3	4	5	100	1	2	3
Потужність	30	30	30	30	40	80	60	60	60
Тиск, psi*	20	40	85	90	90	10	40	80	100
Час досягнення, хв	15	15	15	5	5	10	15	10	10
Час експозиції, хв.	5	5	5	5	5	100	1	2	3

\* 1 psi =  $6,8948 \cdot 10^{-3}$  МПа

Для прободготовки нафтопродуктів використовували ультразвуковий диспергатор УЗДН-А з оптимальними параметрами роботи: робоча потужність 50-70 Вт, частота 22 кГц.

Використані поверхнево-активні речовини (ПАР): Тритон Х-100, Брідж-35, Твін-20. В початкових розчинах масова частка ПАР ( $\omega$ ) становить 4 %.

Емульсії з використанням ПАР отримують за наступною методикою. До наважки зразка нафтопродукту масою ( $0.5000 \pm 0.0002$ ) г додавають 0.5 мл концентрованої нітратної кислоти та перемішують на магнітній мішалці протягом 5 хв. Додають 9.5 мл 4%-ного водного розчину ПАР, перемішують на магнітній мішалці протягом 30 хв. Емульсії розпоршують в полум'я атомно-абсорбційного спектрометра.

Для прободготовки нафтопродуктів використані органічні суміші – ацетон: *o*-ксилол: етанол (1: 1: 8); метилізобутилкетон: етанол: НСІ (85: 13: 2) – змішані розчинники.

**Приготування градувальних розчинів.** Наважку Плюмбуму ( $0.0400 \pm 0.0002$ ) г розчиняють в конц. HNO<sub>3</sub>, нагрівають до появи бурого газу та випаровують до вологого залишку. До нього додають етанол. Отриману суміш нагрівають на водяній бані до розчинення осаду та кількісно переносять в мірну колбу місткістю 50 мл, до риски доводять змішаним розчинником. Отриманий розчин містить 1 г/л Плюмбуму. З нього приготують градувальні розчини з

концентраціями Плюмбуму 3, 5, 7, 10 мг/л. До rischi доводять змішаним розчинником. Холостим розчином слугував змішаний розчинник.

При виконанні аналізів за ДСТУ EN 237:2003 градувальні розчини приготують наступним чином. Розчиняють 1 г сублімованого йоду в пропан-2-олі і об'єм доводять до 50 мл. Також приготують розчин метилтриоктиламонію хлориду шляхом розчинення 1 г реактиву в пропан-2-олі. Об'єм доводять до 100 мл. Градувальні розчини з вмістом Плюмбуму 2, 4, 6, 8, 10 мг/л приготують наступним чином. В мірну колбу місткістю 10 мл переносять відповідний об'єм вихідного розчину Плюмбуму (1 г/л), додають 5 мл пропан-2-олу і 1 мл суміші (50 % толуолу: 50 % ізооктанолу). Додають 1 мл розчину йоду і витримують 1 хв, додають 0.5 мл розчину метилтриоктиламонію хлориду і до rischi доводять пропан-2-олом. Холостим розчином слугував змішаний розчинник.

Градувальні розчини із ацетилацетонату Плюмбуму приготують послідовним розведенням вихідного розчину, що містить 1 г/л Плюмбуму, водним розчином відповідного ПАР (масова частка ПАР ( $\omega$ ) становила 4 %).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Пробопідготовка зразків нафтопродуктів розчиненням в суміші органічних речовин. Використовуючи суміш ацетон: о-ксилол: етанол (1: 1: 8) для пробопідготовки під час вимірювання спостерігається порушення стабільності горіння, що робить неможливим використання цієї суміші для атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму. Найчастіше для пробопідготовки зразків нафтопродуктів використовують суміш – метилізобутилкетон: етанол: хлоридна кислота (85: 13: 2). При використанні цієї суміші спостерігалось неповне розчинення зразків, отримано неоднорідні розчини, нестабільний аналітичний сигнал, відсутність прецизійності, висока токсичність та коштовність органічних речовин. Результати вимірювань наведено в табл. 3.

**Таблиця 3.** Результати атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в нафтопродуктах з попереднім розведенням у суміші органічних речовин ( $n=5, P=0.95$ ).

Зразок	Знайдено Плюмбуму, мг/кг
ВМП "Standart M-8B"	3.79 ± 1.95
ВМП "Diesel Turbo"	3.50 ± 2.63
ТНК "Мотор 20w-50"	3.66 ± 2.31
Лукойл "Мото 2Т"	3.82 ± 3.44
Окко "Exol 20w-50 economic"	3.64 ± 2.98
Окко "Exol diesel city 15w-40"	3.73 ± 2.52
Відпрацьоване мастило	3.45 ± 2.06

Пробопідготовка нафтопродуктів згідно ДСТУ EN 237: 2003. Цей спосіб заснований на використанні метилтриоктиламоній хлориду, вартість якого висока. Для градувальних та аналізованих розчинів аналітичний сигнал нестабільний, відсутня прецизійність результатів, висока токсичність органічних речовин (наприклад, для зразку Лукойл "Мото 2Т" знайдено Плюмбуму ( $3.90 \pm 3.00$ ) мг/кг при  $n=10, P=0.95$ ).

Мікрохвильове розкладання зразків нафтопродуктів. Кислотне розкладання з мікрохвильовою обробкою – спосіб, що широко використовується для пробопідготовки різних зразків, в тому числі нафтопродуктів.

Визначення Плюмбуму проводили двома методами: ААС та АЕС-ІЗП. Результати вимірювань наведено у табл.4.

Цей спосіб пробопідготовки мінімізує вміст органічних розчинників, дозволяє використовувати розчини неорганічних зразків для градування, але існує ймовірність вибуху у зв'язку з можливим утворенням при високому тиску вибухонебезпечних сполук.

Пробопідготовка нафтопродуктів з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР) як екстрагентів. Для вилучення металів з проб нафтопродуктів нами запропоновано використовувати розчини неіоногенних ПАР. Результати визначення Плюмбуму в нафтопродуктах з використанням ПАР для пробопідготовки наведено в табл. 5.

**Таблиця 4.** Результати ААС и АЕС-ІЗП визначення Плюмбуму в нафтопродуктах, з попереднім мікрохвильовим розкладенням ( $n=5, P=0.95$ )

Зразок	Знайдено Плюмбуму, мг/кг	
	ААС	АЕС-ІЗП
ВАМП "Standart M-8B"	0.55 ± 0.09	0.46 ± 0.08
ВАМП "Diesel Turbo"	1.04 ± 0.08	0.98 ± 0.09
ТНК "Мотор 20w-50"	1.32 ± 0.09	1.27 ± 0.06
Лукойл "Мото 2Т"	3.05 ± 0.05	2.93 ± 0.07
Окко "Exol 20w-50 economic"	1.28 ± 0.08	1.30 ± 0.07
Окко "Exol diesel city 15w-40"	1.05 ± 0.09	1.11 ± 0.08
Відпрацьоване мастило	5.65 ± 0.09	5.68 ± 0.05
Бензин А-76	2.23 ± 0.07	2.15 ± 0.08
Бензин А-80	2.45 ± 0.05	2.37 ± 0.06
Бензин А-95	2.17 ± 0.09	2.26 ± 0.07

**Таблиця 5.** Результати ААС та АЕС-ІЗП визначення Плюмбуму з використанням ПАР як екстрагентів ( $n=5, P=0.95$ )

Зразок	Знайдено Плюмбуму, мг/кг					
	Тритон X-100		Твін-20		Бридж-35	
	ААС	АЕС-ІЗП	ААС	АЕС-ІЗП	ААС	АЕС-ІЗП
ВАМП "Standart M-8B"	3.70 ± 0.07	3.83 ± 0.08	1.05 ± 0.09	0.97 ± 0.05	2.17 ± 0.08	2.24 ± 0.06
ВАМП "Diesel Turbo"	3.85 ± 0.06	3.94 ± 0.06	1.15 ± 0.07	1.23 ± 0.08	2.29 ± 0.07	2.36 ± 0.08
ТНК "Мотор 20w-50"	3.63 ± 0.09	3.72 ± 0.07	1.52 ± 0.08	1.61 ± 0.07	2.06 ± 0.09	2.12 ± 0.07
Лукойл "Мото 2Т"	3.56 ± 0.08	3.62 ± 0.06	1.46 ± 0.06	1.49 ± 0.05	2.34 ± 0.06	2.43 ± 0.09
Окко "Exol 20w-50 economic"	3.28 ± 0.07	3.35 ± 0.08	1.37 ± 0.09	1.45 ± 0.08	2.55 ± 0.08	2.65 ± 0.05
Окко "Exol diesel city 15w-40"	3.49 ± 0.06	3.53 ± 0.05	1.42 ± 0.08	1.50 ± 0.06	2.49 ± 0.07	2.57 ± 0.06
Відпрацьоване мастило	3.98 ± 0.08	4.04 ± 0.06	1.68 ± 0.07	1.76 ± 0.07	2.63 ± 0.08	2.70 ± 0.08
Бензин А-76	4.34 ± 0.07	4.41 ± 0.08	1.35 ± 0.06	1.43 ± 0.08	2.52 ± 0.09	2.63 ± 0.05
Бензин А-80	3.87 ± 0.06	3.96 ± 0.05	1.26 ± 0.09	1.17 ± 0.05	2.35 ± 0.07	2.42 ± 0.06
Бензин А-95	3.77 ± 0.05	3.82 ± 0.05	1.12 ± 0.07	1.04 ± 0.06	2.14 ± 0.08	2.25 ± 0.07

Використовуючи Тритон X-100, одержали однорідні емульсії, стабільні протягом декількох хвилин; емульсії, добуті при використанні Бридж-35 менш стабільні, а при використанні Твін-20 розшаровуються зразу ж після перемішування. Отже, найперспективнішими для підготовки проб є розчини Тритону X-100. В той же час, і при їх використанні повне вилучення Плюмбуму не забезпечено. Для підвищення ступеня вилучення Плюмбуму з нафтопродуктів вирішили використати ультразвукову обробку. Основні кроки методики визначення Плюмбуму в нафтопродуктах є такими. До наважки нафтопродукту додають розчин  $\text{HNO}_3$ , перемішують, вносять розчин Тритону X-100, знову перемішують, обробляють суміш ультразвуком і проводять визначення (табл. 6). Підготовлені таким чином емульсії є стабільними протягом 5 днів. Градувальними розчинами слугують розчини ацетилацетонату Плюмбуму у водних розчинах Тритону X-100 з такими ж концентраціями, що й в аналізованих розчинах. Градувальні розчини, що пройшли таку ж обробку, як аналізовані зразки, є прозорими, однорідними та стабільними. Результати аналізу нафтопродуктів на вміст Плюмбуму за запропонованою методикою свідчать, що при поєднанні екстракції розчинами ПАР з ультразвуковою обробкою досягнуто найбільшого ступеня вилучення Плюмбуму. Використання ацетилацетонату Плюмбуму у розчинах

Тритону Х-100 максимально наближає хімічний склад аналізованих та градууювальних розчинів, що сприяє проведенню аналізів з високими показниками прецизійності. За відсутності стандартних зразків складу нафтопродуктів результати визначень можуть використовуватися як прийняті опорні значення.

**Таблиця 6.** Результати ААС і АЕС-ІЗП визначення Пльомбуму в емульсіях нафтопродуктів з Тритон Х-100, стабілізованих УЗ-обробкою  
( $n=5, P=0.95$ )

Зразок	Знайдено Пльомбуму, мг/кг			
	ААС		АЕС-ІЗП	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
ВМП "Standart M-8B"	6.84 ± 0.03	0.01	6.85 ± 0.02	0.01
ВМП "Diesel Turbo"	8.01 ± 0.03	0.01	8.00 ± 0.01	0.005
Окко "Exol 20w-50 economic"	7.16 ± 0.02	0.01	7.18 ± 0.02	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.60 ± 0.03	0.01	6.61 ± 0.02	0.01
Лукойл "Мото 2Т"	5.23 ± 0.03	0.01	5.25 ± 0.01	0.01
ТНК "Мотор 20w-50"	5.01 ± 0.02	0.01	4.98 ± 0.02	0.01
Бензин А-76	4.83 ± 0.03	0.02	4.82 ± 0.02	0.01

Таким чином, встановлено, що прецизійність і точність атомно-абсорбційного визначення Пльомбуму в нафтопродуктах при використанні розчинів Тритону Х-100 для утворення емульсій, а ацетилацетонату Пльомбуму як стандартного зразку у вигляді розчинів, що містять таку ж кількість ПАР, максимальне вилучення Пльомбуму з проб нафтопродуктів досягається при використанні розчинів ПАР та ультразвукової обробки зразків; аналогічні стадії обробки використовують для градууювальних розчинів.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Овчаренко Н.В. Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение кадмия в нефтепродуктах. // Вісник Харк. у-ту. 2008. №820. Вып. 16 (39). С. 108-115.
2. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. М.: Химия, 1985. 319 с.
3. ГОСТ 13210-72. Бензины. Метод определения свинца комплексометрическим титрованием.
4. UOP 952-97. Trace Lead in Gasolines and Naphthas by GF-AAS.
5. ДСТУ EN 267:2003. Нафтопродукти рідкі. Бензини. Визначення низьких концентрацій свинцю методом атомно-абсорбційної спектроскопії.
6. ГОСТ Р51942-2002. Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии.
7. ASTM D3237-02. Standard Test Method for Lead I Gasoline By Atomic Absorbtion Spectroscopy.
8. ASTM D3605-00 (2005). Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorbtion and Flame Emission Spectroscopy.
9. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы. // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т.1. №2. С. 90-104.
10. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Коряченко О.О. Підвищення чутливості та вибіркості атомно-абсорбційного визначення свинцю. // Вісник Харк. у-ту. 2005. №669. Вып. 13 (36). С. 100-106.
11. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия применения. // Журн. аналит. химии. 2002. Т.57, №10. С. 1018-1028.

Поступила в редакцию 15 мая 2009 г.

О. И. Юрченко, Н. П. Титова, А. В. Кобец. Методы пробоподготовки нефтепродуктов для атомно-абсорбционного определения свинца.

Установлено, что прецизионность и точность атомно-абсорбционного определения свинца в нефтепродуктах повышается при использовании раствора Тритон X-100 для образования эмульсий, а ацетилацетоната свинца в качестве стандартного образца состава в виде растворов, содержащих то же количество поверхностно-активного вещества. Максимальное извлечение свинца из проб нефтепродуктов достигается при использовании растворов Тритон X-100 и ультразвуковой обработки; аналогичные стадии обработки используют для градуировочных растворов.

Ключевые слова: НЕФТЕПРОДУКТЫ, СВИНЕЦ, ПРОБОПОДГОТОВКА, МИКРОВОЛНОВАЯ И УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА, АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ И АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ СПЕКТРОСКОПИЯ, АНАЛИЗ, ПАВ.

O. I. Yurchenko, N. P. Titova, G. V. Kobets. Sample preparation methods for the atomic absorption detection of plumbum in oil products.

Precision and accuracy of the atomic absorption detection of Plumbum in oil products is shown to increase with use of Triton X-100 solution as extragent and Plumbum acetylacetonate as the standard composition sample in solutions with the same content of the surface-active substance. Maximum extraction of Plumbum from the oil product samples is obtained by combining the Triton X-100 solutions and ultrasound treatment; the same procedure stages should be applied to the calibration solutions.

Key words: OIL PRODUCTS, PLUMBUM, SAMPLE PREPARATION, MICROWAVE AND ULTRASOUND TREATMENT, ATOMIC ABSORPTION AND ATOMIC EMISSION SPECTROSCOPY, INDUCTIVELY COUPLED PLASMA, ANALYSIS, SAS.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).