

УДК 543.442.5

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В НЕФТЕПРОДУКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА

© 2011 О. И. Юрченко, Н. П. Титова, Т. С. Мандрыка, М. А. Добрян, Т. В. Черножук

Проведено пробоподготовку образцов нефтепродуктов с использованием поверхностно-активного вещества, микроволновой и ультразвуковой обработки. Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии определено содержание железа, используя ацетилацетонат железа в качестве стандартного образца состава. Показано, что наиболее полное извлечение железа из нефтепродуктов достигается при использовании водного раствора Тритон X-100 на стадии пробоподготовки с последующей ультразвуковой обработкой. Оценка правильности результатов измерений выполнена методом «введено-найдено». Проведено сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами. Установлено, что расхождение средних значений незначимо и оправдано случайным разбросом.

Ключевые слова: нефтепродукты, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная с индуктивно-связанной плазмой спектроскопия, пробоподготовка, Тритон X-100, железо, метрологические характеристики.

Одна из важнейших задач аналитической химии – определение металлов в нефтепродуктах. Достоверность анализа зависит от полноты извлечения определяемых элементов и способов выполнения градуировки [1, 2]. Для пробоподготовки нефтепродуктов применяют микроволновую и ультразвуковую обработку. В качестве градуировочных растворов используются растворы определяемых металлов в соответствующем растворителе или растворы металлоорганических соединений. Однако, при этом возникают трудности, связанные с полнотой извлечения определяемых металлов и со стандартными образцами состава.

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество нефтепродуктов, техническое состояние механизмов – топливной аппаратуры, цилиндропоршневой группы в поршневых двигателях, лопаток в газовых турбинах и т.п., прогнозирует аварийный износ механизмов и выброс токсичных элементов в окружающую среду [2]. Наибольшее распространение при анализе нефти и нефтепродуктов на содержание металлов получили атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [3-11].

Цель данной работы – подбор оптимального способа пробоподготовки нефтепродуктов с использованием ПАВ для полного извлечения железа из анализируемых образцов и применение ацетилацетоната железа (III) в качестве стандартного образца состава, растворённого в водном растворе Тритон X-100, позволяющего максимально приблизить по химическому составу анализируемые и градуировочные растворы.

Экспериментальная часть

Анализируемые объекты: автомобильные масла различных производителей: ТНК “Мотор 20w-50” (Россия), Лукойл “Мотто 2Т”(Россия), Окко “Еxol 20w-50 economic” (Россия), Окко “Еxol diesel city 15w-40”(Германия), ВМП diesel (Россия), ВМП mineral (Россия), бензин А-76 (Россия).

Определение железа в нефтепродуктах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 (Украина) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SKAN Advantage (США).

Микроволновое разложение проб осуществляли при помощи системы MDS-2000 производства SEM Corporation (США). Разложение проб проводили по предварительно заданным программам. Время пробоподготовки – 1.5-2 ч.

Образец нефтепродукта массой 0.5 г – 1 г, взвешенный с погрешностью не более 0.0002 г, помещали в тефлоновые чашки, прибавляли 9 мл HNO₃ (конц.). Чашки закрывали, помещали в микроволновую печь и проводили разложение по соответствующей программе “Oil”/“Gasoline”.

После охлаждения содержимое патронов количественно переносили в мерные колбы вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. HNO₃ (конц.) подвергали тем же процедурам и использовали в качестве холостого раствора.

Ультразвуковая обработка. Для создания стабильных эмульсий нефтепродуктов использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. К образцу массой 0.2 г масла или 1 г бензина, взвешенного с погрешностью не более 0.0002 г, добавляли 0.5 мл конц. HNO₃ и перемешивали на магнитной мешалке до однородного состояния. Затем вносили 0.5 мл водного раствора Тритон Х-100 с массовой долей 4 % и продолжали перемешивание. Затем добавляли 7 мл H₂O и перемешивали 5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Затем смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В качестве холостого использовали водный раствор Тритон Х-100 с добавлением 0.5 мл конц. HNO₃. Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали УЗ. Эмульсии стабильны на протяжении 5 суток.

Градуировочные растворы готовили путём разбавления исходных водных растворов МСО 0518:2003 (ДСЗУ 022.38-96) с концентрацией железа 1 г/л и ацетилацетоната железа (III). В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мл раствора железа с концентрацией 0.01 г/л, 0.2 мл раствора Тритон Х-100, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы содержат 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мг/л железа.

Результаты и их обсуждение

Микроволновое разложение проб. Этот способ пробоподготовки минимизирует содержание органических растворителей, позволяет использовать неорганические образцы для градуировки. Однако с применением микроволнового разложения проб нефтепродуктов существует возможность взрыва в связи с образованием при высоком давлении взрывоопасных соединений. Результаты исследований представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Результаты определения содержания железа методами ААС и АЭС-ИСП в нефтепродуктах с их предварительным микроволновым разложением, градуировочные растворы на основе растворов ионов железа (III) МСО 0518:2003 (n=5, P=0.95)

Образец	Содержание железа, мг/кг					
	ААС (пропан: бутан: воздух)	Sr	ААС (ацетилен: воздух)	Sr	АЭС-ИСП	Sr
ТНК “Мотор 20w-50”	5.66±0.14	0.02	5.74±0.11	0.02	5.64±0.14	0.02
Лукойл “Мото 2Т”	6.53±0.16	0.02	6.57±0.13	0.02	6.47±0.08	0,01
Окко “Exol 20w-50 economic”	5.64±0.07	0.01	5.75±0.12	0.02	5.65±0.14	0,02
Окко “Exol diesel city 15w-40”	5.53±0.14	0.02	5.66±0.11	0.02	5.56±0.14	0,02
ВАМП diesel	5.52±0.14	0.02	5.59±0.11	0.02	5.49±0.14	0,02
ВАМП mineral	5.28±0.07	0.01	5.33±0.05	0.01	5.23±0.07	0,01
Бензин А-76	6.12±0.10	0.02	6.12±0.09	0.02	6.13±0.08	0,01

Таблица 2. Результаты определения содержания железа методами ААС и АЭС-ИСП в нефтепродуктах с их предварительным микроволновым разложением с использованием ацетилацетоната железа (III) в качестве стандартного образца состава (n=5, P=0.95)

Образец	Содержание железа, мг/кг			
	ААС	Sr	АЭС-ИСП	Sr
ТНК “Мотор 20w-50”	5.70±0.14	0.02	5.71±0.14	0.02
Лукойл “Мото 2Т”	6.60±0.17	0.02	6.59±0.16	0.01
Окко “Еxol 20w-50 economic”	5.71±0.07	0.01	5.70±0.08	0.01
Окко “Еxol diesel city 15w-40”	5.55±0.14	0.02	5.57±0.14	0.02
ВАМП diesel	5.59±0.14	0.02	5.60±0.14	0.02
ВАМП mineral	5.35±0.07	0.01	5.33±0.07	0.01
Бензин А-76	6.20±0.14	0,02	6.18±0.10	0.02

Таблица 3. Результаты определения содержания железа методами ААС и АЭС-ИСП в эмульсиях нефтепродуктов с Тритон Х-100, стабилизированных УЗ, градуировочные растворы на основе растворов ионов железа (III) МСО 0518:2003 (n=5, P=0.95)

Образец	Содержание железа, мг/кг			
	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	Sr	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	Sr
ТНК “Мотор 20w-50”	7.51±0.13	0.02	7.49±0.13	0.02
Лукойл “Мото 2Т”	7.62±0.12	0.02	7.64±0.11	0.02
Окко “Еxol 20w-50 economic”	8.58±0.11	0.02	8.59±0.11	0.02
Окко “Еxol diesel city 15w-40”	8.30±0.11	0.02	8.31±0.12	0.02
ВАМП diesel	9.01±0.12	0.02	9.00±0.12	0.02
ВАМП mineral	8.42±0.10	0.02	8.43±0.10	0.02
Бензин А-76	9.51±0.14	0.02	9.53±0.12	0.02

Таблица 4. Результаты определения содержания железа методами ААС и АЭС-ИСП в эмульсиях нефтепродуктов с Тритон Х-100 и стабилизированных УЗ, градуировочные растворы на основе растворов ацетилацетоната железа (III) (n=5, P=0.95)

Образец	Содержание железа, мг/кг			
	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	Sr	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	Sr
ТНК “Мотор 20w-50”	7.63±0.10	0.01	7.61±0.10	0.01
Лукойл “Мото 2Т”	7.74±0.11	0.01	7.77±0.09	0.01
Окко “Еxol 20w-50 economic”	8.69±0.11	0.01	8.71±0.12	0.01
Окко “Еxol diesel city 15w-40”	8.45±0.11	0.01	8.41±0.10	0,01
ВАМП diesel	9.10±0.10	0.01	9.10±0.09	0.01
ВАМП mineral	8.53±0.11	0.01	8.55±0.10	0.01
Бензин А-76	9.60±0.09	0.01	9.63±0.10	0.01

Ультразвуковая обработка проб. Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали ультразвуком. Эмульсии стабильны на протяжении 5 сут. Результаты исследований представлены в табл. 3, 4.

Использование УЗ-обработки значительно увеличивает стабильность и гомогенность полученных эмульсий, вследствие диспергирующего и перемешивающего действия ультразвука.

Правильность полученных результатов проверяли методом «введено-найдено» (табл.5).

Таблица 5. Проверка правильности атомно-абсорбционного определения содержания железа в эмульсиях нефтепродуктов, стабилизированных УЗ (n=5, P=0.95)

Образец	ААС				АЭС-ИСП			
	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Sr	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	Sr
ТНК “Мотор 20w-50”	7.63	7.00	14.65±0.10	0.01	7.61	7.00	14.63±0.09	0.01
Лукойл “Мото 2Т”	7.74	7.00	14.73±0.15	0.02	7.77	7.00	14.78±0.16	0.02
Окко “Exol 20w-50 economic”	8.69	7.00	15.71±0.11	0.01	8.71	7.00	15.73±0.09	0.01
Окко “Exol diesel city 15w-40”	8.45	7.00	15.48±0.08	0.01	8.4	7.00	15.41±0.09	0.01
ВМП diesel	9.10	7.00	16.15±0.10	0.01	9.10	10.00	19.11±0.09	0.01
ВМП mineral	8.53	7.00	15.54±0.09	0.01	8.55	7.00	15.58±0.08	0.01
Бензин А-76	9.60	7.00	13.61±0.07	0.01	9.63	10.00	19.64±0.08	0.01

Сопоставление результатов, полученных двумя независимыми методами, проводили по критериям Фишера и Стьюдента (табл.6).

Таблица 6. Сопоставление результатов ААС и АЭС-ИСП определения содержания железа в эмульсиях, стабилизированных УЗ, по критериям Фишера и Стьюдента

Проба	F	s _{1,2}	t _{1,2}
ТНК “Мотор 20w-50”	1.00	0.152	0.21
Лукойл “Мото 2Т”	1.99	0.116	0.41
Окко “Exol 20w-50 economic”	2.00	0.131	0.24
Окко “Exol diesel city 15w-40”	2.01	0.127	0.62
ВМП diesel	1.00	0.182	0.35
ВМП mineral	2.00	0.128	0.25
Бензин А-76	1.5	0.240	0.20

Поскольку $F < F_{табл}$ и $t < t_{табл}$ ($F= 6.39$; $t = 2.31$), можно сделать вывод, что расхождение средних, полученных двумя независимыми методами, незначимо и оправдано случайным разбросом.

Таким образом, показано, что более полное извлечение железа достигается при использовании водного раствора Тритон Х-100 с последующей ультразвуковой обработкой. Применение ацетилацетоната железа (III) в качестве стандартного образца состава позволяет максимально приблизить по химическому составу анализируемые и градуировочные растворы, что повышает прецизионность определений.

Литература

1. Юрченко О.И., Титова Н.П., Курочкина Е.М. Выбор способов пробоподготовки нефтепродуктов для атомного спектрального анализа // Журн. прикл. спектр. 2010. Т.77, №2. С. 316-320.
2. 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.
3. Корда Т.М., Петрова Н.И., Атомно-абсорбционное определение компонентов (Pd, Fe, Cu) в смесях на основе фенола // Журн. аналит. химии. 2008. Т.63, №2. С.168-173.
4. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods: BS EN 590:2004. [2004-08-27]. London: BSI Standards, 2004. 20 p.
5. Poler L. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. 2007. Vol.62, Part B. P.962-969.
6. Vahaoja P., Valimak I, Heino K., Peramaci P., Kuokkanen T.. Determination of Wear Metals in Lubrication Oils: A Comparison Study of ICP-AES and FAAS// Analytical Sciences. 2005. Vol. 21, № 11. P.1365-1367.
7. Duyck C., Miekeley N. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions // Spectrochimica Acta. 2008. Vol.57, Part B. P.1979-1990.
8. Jenifer L, Noblea C.O., Becke J.N. Determination of cadmium, lead and nickel by simultaneous multielement flame atomic absorption spectrometry in burned and unburned Venezuelan crude oil // Talanta. 2006. Vol.47, № 2. P.261-266.
9. Promorio E., Pelizzetti O. Use of microemulsions in dc-plasma spectrometry – determination of lead and iron in lubricating engine oils // Anal. Chem. 2006. Vol. 35, № 3. P.151-154.
10. Темердашев З. А., Колычев И. А.. Исследование и анализ бензинов, измененных в процессах испарения и выгорания // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, №4. С.4-8.
11. Мариненко А. И., Пеляев О.И. Экспресс-метод определения содержания железа в бензинах // Химия и технология топлив и масел. 2008. №1. С. 29-31.

References

1. Yurchenko O.I., Titova N.P., Kurochkina E.M. Vy'bor sposobov probopodgotovki nefteproduktov dlya atomnogo spektral'nogo analiza // Journ. prikl. spektr. 2010. T.77, №2. S. 316-320.
2. Kolodyajny'y A.V., Koval'chuk T.N., Korovin YU.V., Antonovich V.P. Opredelenie mikroelementnogo sostava neftey i nefteproduktov. Sostoyanie i problemy' // Metody' i ob'ekty' himicheskogo analiza. 2006. T.1, №2. S. 90-104.
3. Korda T.M., Petrova N.I., Atomno-absorbicionnoe opredelenie komponentov (Pd, Fe, Cu) v smesyah na osnove fenola // Journ. analit. himii. 2008. T.63, №2. S.168-173.
4. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods: BS EN 590:2004. [2004-08-27]. London: BSI Standards, 2004. 20 p.
5. Poler L. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. 2007. Vol.62, Part B. P.962-969.

6. Vahaoja R., Valimak I, Heino K., Peramaci P., Kuokkanen T.. Determination of Wear Metals in Lubrication Oils: A Comparison Study of ICP-AES and FAAS// Analytical Sciences. 2005. Vol. 21, № 11. P.1365-1367.
7. Duyck C., Miekeley N. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions // Spectrochimica Acta. 2008. Vol.57, Part B. P.1979-1990.
8. Jenifer L, Noblea C.O., Becke J.N. Determination of cadmium, lead and nickel by simultaneous multielement flame atomic absorption spectrometry in burned and unburned Venezuelan crude oil // Talanta. 2006. Vol.47, № 2. P.261-266.
9. Promorio E., Pelizzetti O. Use of microemulsions in dc-plasma spectrometry - determination of lead and iron in lubricating engine oils // Anal. Chem. 2006. Vol. 35, № 3. R.151-154.
10. Temerdashev Z. A., Koly'chev I. A.. Issledovanie i analiz benzinov, izmenenny'h v procesah ispareniya i vy'goraniya // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2008. T. 74, №4. S.4-8.
11. Marinenko A. I., Pelyaev O.I. E'kspress-metod opredeleniya sodержaniya jeleza v benzinah // Himiya i tehnologiya topliv i masel. 2008. №1. S. 29-31.

Поступила в редакцию 25 мая 2011 г.

О. И. Юрченко, Н. П. Титова, Т. С. Мандрыка, М. О. Добрян, Т. В. Черножук. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення Феруму в нафтопродуктах з використанням ацетилацетонату феруму як стандартного зразка складу.

Проведено прободіготовку зразків нафтопродуктів з використанням поверхнево-активної речовини, мікрохвильової та ультразвукової обробки. Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопії визначено вміст Феруму, використовуючи ацетилацетонат феруму як стандартний зразок складу. Показано, що найбільш повне вилучення Феруму з нафтопродуктів досягається при використанні водного розчину Тритон X-100 на стадії прободіготовки з наступною ультразвуковою обробкою. Оцінку правильності результатів вимірювань виконано методом «введено-знайдено». Проведено співставлення результатів, одержаних двома незалежними методами. Встановлено, що розбіжність середніх значень незначна й виправдана випадковим розкидом.

Ключові слова: нафтопродукти, атомно-абсорбційна та атомно-емісійна з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопія, прободіготовка, Тритон X-100, Ферум, метрологічні характеристики.

O. I. Yurchenko, N. P. Titova, T. S. Mandryka, M. A. Dobryan, T. V. Chernozhuk. Atomic-absorption and atomic-emission with the inductively-coupled plasma detection of iron in the oil products using ferric acetylacetonate as the standard composition sample.

The sample preparation procedure of the oil products was conducted with the use of a surface-active compound, microwave and ultrasound treatment. The content of iron was detected using atomic-absorption and atomic-emission with the inductively-coupled plasma methods with the use of ferric acetylacetonate as the standard composition sample. The most efficient extraction of iron from the oil products was achieved when the water solution of Triton X-100 was used at the stage of sample preparation with the subsequent ultrasound treatment. The trueness of the obtained results was estimated by the "added – found" method. The results obtained by two independent methods were compared. The discrepancy in the mean values was shown to be statistically insignificant and determined only by the random scatter.

Key words: oil products, atomic-absorption and atomic-emission with the inductively-coupled plasma spectroscopy, sample preparation, Triton X-100, iron, metrological characteristics.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).