

УДК 543.442.5

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В НЕФТЕПРОДУКТАХ**О.И. Юрченко, Н.П. Титова, Сабир Корвани Салих Сабир, Т.В. Черножук**

Проведена ультразвуковая пробоподготовка продуктов. Методами атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопией определено содержание меди в пробах нефтепродуктов (ТНК "Мотор 20w-50", Лукойл "Мото 2Т", Окко "Exol 20w-50 economic", Окко "Exol diesel city 15w-40"), используя ацетилацетонат меди в качестве стандартного образца состава. Данные систематизированы и сведены в таблицы. Оценено правильность результатов определений методом "введено-найдено". Сопоставлены результаты определения меди двумя независимыми методами. Оценен предел обнаружения меди, который ниже, чем приведен в литературе.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, обработка ультразвуком, медь, тритон X-100, пробоподготовка, нефтепродукты.

Введение

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество современных нефтепродуктов, техническое состояние механизмов – топливной аппаратуры, цилиндро-поршневой группы в поршневых двигателях, лопаток в газовых турбинах и т.п., предотвращая аварийный износ механизма и выброс токсичных элементов в окружающую среду. Наибольшее распространение при анализе нефти и нефтепродуктов получили атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [1].

Актуальность определения содержания меди в топливах и смазочных материалах обусловлена ее значительным влиянием на эксплуатационные свойства этих продуктов. По содержанию меди, которая входит в состав конструкционных материалов, можно судить о противозносных свойствах топлив и масел.

Микроэлементы, содержащиеся в нефти, могут оказывать значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования. Применение таких нефтепродуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием. Использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию системных элементов двигателей. Поэтому, необходим контроль содержания меди в нефтепродуктах. И, соответственно, для контроля содержания меди в этих продуктах, должна использоваться наиболее эффективная и рациональная пробоподготовка [2].

В настоящее время для ускорения процедур переведения нефтепродуктов в анализируемые пробы (для атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной с индуктивно-связанной плазмой спектроскопии) широко и эффективно используют ультразвуковую (УЗ) и микроволновую (МВ) обработку проб [3].

Для обеспечения прецизионности и точности результатов анализа необходимы стандартные образцы состава, которые удовлетворяют современным требованиям [4] (прослеживаемость и репрезентативность).

Методы отбора проб, пробоподготовки, использования поверхностно-активных веществ в качестве новых сред, и методы анализа нефтепродуктов приведены в работах [5-15].

Цель работы – сопоставление результатов атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах с использованием ацетилацетоната меди в качестве стандартного образца состава.

Экспериментальная часть

При пробоподготовке и приготовлении градуировочных растворов использовали водные растворы Тритон X-100 (с массовой долей 4%). Показано, что при пробоподготовке, применяя Тритон X-100, образуются однородные, стабильные эмульсии, стабилизированные УЗ.

© Юрченко О.И., Титова Н. П., Сабир Корвани Салих Сабир, Черножук Т.В., 2016

yurchenko@karazin.ua

Анализируемые объекты: автомобильные масла различных производителей – ТНК “Мотор 20w-50” (Россия), Лукойл “Мото 2Т” (Россия), Окко “Exol 20w-50 economic” (Россия), Окко “Exol diesel city 15w-40” (Германия), ВАМП diesel (Россия), ВАМП mineral (Россия), бензин А-76, А-80, А-95 (Россия) (пробы отобраны на Харьковских автозаправках).

Определение меди в нефтепродуктах проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 (Украина) ($\lambda = 213.9$ нм, $I = 5$ мА, ФЭУ 1.3 кВ, ширина щели 0.1 нм, стехиометрическое пламя ацетилен-воздух) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SKAN Advantage – аксиальное наблюдение плазмы (США) ($\lambda = 324.75$ нм).

Ультразвуковая обработка. Для создания стабильных эмульсий нефтепродуктов использовали ультразвуковой диспергатор УЗДН-А. К образцу массой 0.2 г масла или 1 г масла, взвешенного с погрешностью не более 0.0002 г, добавляли 0.5 мл конц. HNO_3 и перемешивали на магнитной мешалке до однородного состояния, вносили 0.5 мл водного раствора Тритон Х-100 (с массовой долей 4 %), и продолжали перемешивание. После этого добавляли 7 мл воды и перемешивали 5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Полученную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В качестве холостого раствора использовали водный раствор Тритон Х-100 с добавлением 0.5 мл конц. HNO_3 . Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали УЗ. Эмульсии, полученные с Тритон Х-100, стабильны на протяжении 5 суток.

Градуировочные растворы готовили путем разбавления исходного водного раствора ацетилацетоната меди с концентрацией меди 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1.0 мл ацетилацетоната меди 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 меди [16].

Стандартные образцы составов растворов ионов металлов, изготовленные в г. Одесса применять для градуировки растворов нельзя, потому что медь в нефтепродуктах находится в виде металлорганических комплексов. Известно, что органический радикал существенно влияет на аналитический сигнал в пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [4].

Ацетилацетонат меди синтезировался на кафедре химической метрологии. Очистку образца проводили путем его двукратной перекристаллизации. Методами ИК и УФ спектроскопии подтверждено хелатное строение ацетилацетоната меди. Термогравиметрическим методом установлены интервалы термической стабильности комплекса. Состав полученного соединения проверен элементным анализом на углерод и водород для десяти независимо подготовленных образцов. Содержание меди в образце определяли титриметрическим методом. Криометрическим методом установлено, что содержание основного компонента в образце не менее 99.99%. На основе ацетилацетоната меди созданы стандартные образцы состава 10-и предприятий Украины.

Результаты и их обсуждение

Анализ проб нефтепродуктов проводили методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) (табл. 1). Показано, что максимальное извлечение меди из образцов нефтепродуктов достигается при использовании водного раствора Тритон Х-100 ($w = 4\%$) с последующей УЗ обработкой [2]. Применение органических растворителей для извлечения тяжелых металлов из нефтепродуктов токсично и экономически невыгодно.

При отсутствии стандартных образцов состава (в Украине) нефтепродуктов, используя ацетилацетонат меди (II) в качестве стандартного образца состава, приближает по химическому составу анализируемые образцы к градуировочным растворам, что значительно снижает систематическую погрешность атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах (по сравнению с неорганическими стандартными образцами).

Проверку правильности результатов анализа проведено методом “введено-найдено”. Результаты представлены в табл. 2.

Проведено сопоставление результатов определения меди, полученных двумя независимыми методами (табл. 4).

Таблица 1. Атомно-абсорбционное и атомно-эмиссионное с индуктивно-связанной плазмой определение меди в нефтепродуктах, мг/кг, ($n = 5; P = 0.95$).

Название пробы	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.06 ± 0.08	0.01	6.07 ± 0.08	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.48 ± 0.06	0.01	4.46 ± 0.06	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.86 ± 0.09	0.01	6.85 ± 0.09	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.38 ± 0.09	0.01	7.41 ± 0.08	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.80 ± 0.10	0.01	7.82 ± 0.10	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.75 ± 0.10	0.01	7.76 ± 0.10	0.01

Таблица 2. Проверка правильности ААС определения меди в нефтепродуктах ($n = 5, P = 0.95$)

Название пробы	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.06	6.00	12.00 ± 0.15	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.48	5.00	9.50 ± 0.11	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.86	6.00	12.80 ± 0.15	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.38	7.00	14.30 ± 0.17	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.80	7.00	14.75 ± 0.18	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.75	7.00	14.70 ± 0.18	0.01

Таблица 3. Проверка правильности АЭС-ИСП определения меди в нефтепродуктах ($n = 5, P = 0.95$).

Название пробы	Содержание, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг $\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
Лукойл "Motto 2Т"	6.07	6.00	12.05 ± 0.14	0.01
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	4.46	5.00	9.40 ± 0.11	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.85	6.00	12.80 ± 0.15	0.01
Окко "Exol 20w-40 Economic"	7.44	7.00	14.45 ± 0.17	0.01
ВАМП "Diesel Turbo"	7.82	7.00	14.80 ± 0.18	0.01
ВАМП "Standart M-8B"	7.76	7.00	14.75 ± 0.18	0.01

Таблица 4. Сопоставление результатов ААС и АЭС-ИСП определения содержания меди в эмульсиях, стабилизированных УЗ.

Название пробы	F	$t_{1,2}$
Лукойл "Motto 2Т"	3.14	0.78
ТНК "Motor 20w-50" GW-50	1.33	0.19
Окко "Exol diesel city 15w-40"	3.77	1.55
Окко "Exol 20w-40 Economic"	1.71	0.39
ВАМП "Diesel Turbo"	1.91	0.21
ВАМП "Standart M-8B"	4.57	0.12

$$F^{tabl}_{0.95;4,4} = 6.39$$

$$t^{tabl}_{0.95;8} = 2.36$$

Поскольку $F < F^{tabl}$ и $t < t^{tabl}$, можно сделать вывод, что расхождение средних, полученных двумя независимыми методами, незначимо и оправдано случайным разбросом.

Оценено предел обнаружения по разработанной методике. Для 20-и холостых проб определяли аналитический сигнал (A). После этого рассчитывали стандартные отклонения флукутации фона (S_0). Затем рассчитывали предел обнаружения, как $C_{min} = 3S_0/S$, где S – коэффициент чувствительности (из градуировочного графика $S = dA/dC$).

$C_{\min} = 0.003$ мг/л, а согласно [17] $C_{\text{лит}} = 0.004$ мг/л (по данным ISO $C_{\min} = 0.005$ мг/л). Мы получили статистически значимые результаты.

Выводы

Показано, что прецизионность и точность атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой определения меди в нефтепродуктах повышаются при использовании водных растворов Тритон X-100 ($w = 4\%$) для образования эмульсий, а ацетилацетоната меди в качестве стандартного образца состава в виде растворов, которые содержат такое же количество поверхностно-активного вещества. Максимальный аналитический сигнал меди при ее определении в нефтепродуктах достигается при использовании водных растворов Тритон X-100 и УЗ обработки; аналогичной обработке подвергаются градуировочные растворы. В периодической литературе в ранее приведенных методиках применяли органические растворители или их смеси. Эти методики токсичны и экономически невыгодны.

Литература

1. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. – М: Химия. – 1985. – 320 с.
2. Юрченко О.И., Титова Н.П., Курочкина Е.С. Выбор способов пробоподготовки нефтепродуктов для атомного спектрального анализа // Журн. прикл. спектр.– 2010. – Т. 77, № 2. – С. 316-320.
3. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.Г. Определение микроэлементов состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы // Методы и объемы химического анализа. – 2008. – Т. 1, № 2. – С. 90-104.
4. Юрченко О.И. Стандартні зразки у хімічному аналізі // Стандартизація, сертифікація, якість. – 2002. – Т. 17, № 2. – С. 53-57.
5. Кузьмин Н.М., Пробоподготовка при анализе окружающей среды. // Журн. аналит. химии – 1996. –Т. 51, № 2. – С. 202-210.
6. Беликов К.Н., Гребенюк Н.Н., Друзенко Т.В., Кисиль Е.П., Беликова Л.И. Микроволновое разложение образцов органического происхождения при определении примесей методами атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и инверсионной вольтамперометрии // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 9-12.
7. Карпов Ю.А., Орлова В.А. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. –Т. 73, № 1. –С. 4-11.
8. Орлова В.А. Аналитические автоклавы, автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. – М.: Наука, 2003. – 174 с.
9. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества – М.: Наука, 1991. – 251 с.
10. Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества в анализе. Основные достижения и тенденции развития. // Журн. аналит. химии – 2000. –Т. 55, № 7. – С. 679-686.
11. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: Основные понятия и применение // Журн. аналит. химии – 2002. – Т. 57, № 10. –С. 1018-1028.
12. Корда Т.М., Петрова Н.И., Бейзель Н.Ф., Сапрыкин А.И. Атомно-абсорбционное определение компонентов (Pd, Ti, Cu) в смесях на основе фенола // Журн. аналит. химии – 2008. – Т. 63, № 2. – С. 168-173.
13. ГОСТ 2517-85. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб.
14. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные. Технические условия.
15. Denilson S.S., dos Santos, Teixeira A.P., Barbosa J. T., Ferreira S.L.C., Korn M. G. A., Teixeira L. S. G. Use of cetyltrimethylammonium bromide as surfactant for the determination of copper and chromium in gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta. – 2007. – V. 62, Part B.– P. 1072-1077.
16. Юрченко О.И. Исследование ацетилацетоната меди (II) в качестве стандартного образца состава для атомно-абсорбционной спектроскопии / О.И. Юрченко, Н.П. Титова, Н.В. Васильева // Укр. хим. журнал – 2004. – Т. 70, № 5-6. – С. 119-122.
17. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. – Севастополь: Вебер. 2003. – 308 с.

References

1. Kyuregyan S.K. Atomny'y spektral'ny'y analiz nefteproduktov. - M: Himiya. - 1985. - 320 p. (Rus.)
2. Yurchenko O.I., Titova N.P., Kurochkina E.S. // Journ. prikl. spektr.- 2010. - V. 77, N 2. - P. 316- 320. (Rus.)
3. Kolodyajny'y A.V., Koval'chuk T.N., Korovin YU.V., Antonovich V.G. // Mektody' i ob`ekty' himicheskogo analiza. - 2008. - V. 1, N 2. - P. 90-104. (Rus.)
4. Yurchenko O.I. // Standartizaci'ya, sertifi'kaci'ya, yaki'st'. - 2002. - V. 17, N 2. - P. 53-57. (Rus.)
5. Kuz'min N.M. // Journ. analit. himii - 1996. -V. 51, N 2. - P. 202-210. (Rus.)
6. Belikov K.N., Grebenyuk N.N., Druzenko T.V., Kisi'l' E.P., Belikova L.I. // Voprosy' himii i himicheskoy tehnologii. - 2005. - N 3. - P. 9-12. (Rus.)
7. Karpov Yu.A., Orlova V.A. // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. - 2007. - V. 73, N 1. -P. 4-11. (Rus.)
8. Orlova V.A. Analitichekie avtoklavy', avtoklavnaya probopodgotovka v himicheskom analize. - M.: Nauka, 2003. - 174 p. (Rus.)
9. Savvin S.B., Chernova R.K., Shty'kov S.N. Poverhnostno-aktivny'e vesch'estva - M.: Nauka, 1991. - 251 p. (Rus.)
10. Shty'kov S.N. // Journ. analit. himii -- 2000. --V. 55, N 7. -- P. 679-686. (Rus.)
11. Shty'kov S.N. // Journ. analit. himii - 2002. - V. 57, N 10. -P. 1018-1028. (Rus.)
12. Korda T.M., Petrova N.I., Beyzel' N.F., Sapry'kin A.I. // Journ. analit. himii - 2008. - V. 63, N 2. - P. 168-173. (Rus.)
13. GOST 2517-85. Nefto i nefteprodukty'. Metody' otbora prob. (Rus.)
14. GOST 2084-77. Benziny' avtomobil'ny'e. Tehnicheskie usloviya. (Rus.)
15. Denilson S.S., dos Santos, Teixeira A.P., Barbosa J. T., Ferreira S.L.C., Korn M. G. A., Teixeira L. S. G. // Spectrochimica Acta. -- 2007. -- V. 62, Part B.-- P. 1072-1077.
16. Yurchenko O.I., Nitova N.P., Vasil'eva N.V. // Ukr. him. jurn. -- 2004. -- V. 70, N 5-6. -- P. 119-122. (Rus.)
17. Alesmasova A.S., Rokun A.M., Shevchuk I.O. Analitichna atomno-absorbci'yna spektroskopii'ya. - Sevastopol': Veber. 2003. - 308 p.

Поступила до редакції 16 травня 2016 р.

О.И.Юрченко, Н.П.Титова, Сабір Корвані Саліх Сабір, Т.В.Черножук. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення Купруму в нафтопродуктах.

Проведена ультразвукова пробопідготовка продуктів. Методами атомно-абсорбційної та атомно-емісійної з індуктивно-зв'язаною плазмою спектроскопією визначено вміст Купрума в пробах нафтопродуктів (ТНК "Мотор 20w-50", Лукойл "Мото 2Т", Окко "Exol 20w-50 economic", Окко "Exol diesel city 15w-40"), використовуючи ацетилацетонат купруму як стандартного зразка складу. Дані систематизовано та зведено до таблиць. Оцінено правильність результатів визначень методом "введено-знайдено". Співставлено результати визначення Купруму двома незалежними методами. Оцінено межу виявлення Купрума, що є нижчою, ніж літературні дані

Ключові слова: атомно-абсорбційна спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, обробка ультразвуком, Купрум, Тритон X-100, пробопідготовка, нафтопродукти.

O.I. Yurchenko, N.P. Titova, Sabir Karwan Salih Sabir, T.V. Chernozhuk. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma determination of copper in petroleum products.

Sample preparation of oil products was carried out by ultrasonic treatment. The content of copper in the petrol samples (TNK "Motor 20-w-50," Lukoil "Moto 2 T" Okko «Exol 20w-50 economic», Okko «Exol diesel city 15w-40») was determined by atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma spectroscopy using copper acetylacetonate as a standard sample. The data were systematized and tabulated. Comparison of the results obtained by the two independent methods was conducted by Fisher's and Student's criterions. It was shown that the results are of uniform precision, the difference is insignificant and could be justified by random dispersion. The detection limit of copper by atomic absorption spectrometry was lower than it was reported before.

Keywords: atomic absorption spectrometry, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, sonication, copper, triton X-100, sample preparation, oil products.