

УДК 543.35

О.И. ЮРЧЕНКО, доктор химических наук, профессор,
М.А. ДОБРИЯН, старший научный сотрудник, **Т.В. ЧЕРНОЖУК**, старший преподаватель
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина (ХНУ им. В.Н. Каразина), г. Харьков

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ В СЫРОЙ НЕФТИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБАХ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Найдены значения содержания ванадия и никеля в зависимости от пробы и вида пробоподготовки. Проведена пробоподготовка образцов нефти методами кислотного разложения, микроволновой и ультразвуковой обработки и разбавлением пробы органическим растворителем. Показано, что наибольшая эффективность извлечения ванадия и никеля достигается при использовании кислотного разложения с помощью микроволнового излучения.

Ключевые слова: сырая нефть, атомно-абсорбционная спектроскопия, ванадий, никель.

Микроэлементный состав нефти – важная характеристика сырья этого вида. Во-первых, он несет в себе геолого-геохимическую информацию, указывая, в частности, на возраст нефти, пути и направления ее миграции и скопления. Различия в содержаниях микроэлементов (МЭ) в нефти можно использовать для идентификации нефтяных пластов и рекомендаций по использованию скважин. Во-вторых, в ближайшем будущем ввиду наблюдающейся тенденции обеднения рудных месторождений нефть может стать сырьем для получения ванадия, никеля, меди, благородных металлов. В-третьих, содержащиеся в нефти МЭ, могут оказывать значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования и попадать в значительных количествах в получаемые нефтепродукты. Применение таких нефтепродуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием – использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию активных элементов двигателей.

Совокупность вышеперечисленных обстоятельств показывает необходимость и целесообразность изучения микроэлементного состава нефти в интересах целого ряда отраслей народного хозяйства.

Нахождение МЭ в нефти проистекает от исходного материнского биоорганического материала или привнесено в нефть при ее контакте с соответствующими породами и пластовыми водами.

В мировой практике для определения металлов в нефти используются атомно-спектральные методы анализа – пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия (ПААС), электротермическая атомно-абсорбционная

спектроскопия (ЭТ-ААС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

По сравнению с другими вышеперечисленными методами, ПААС имеет преимущества – простота, широкая распространенность, доступность обширной информации по приложениям.

Метод относительно недорог, идеален для лабораторий, анализирующих большое количество образцов на ограниченное число элементов, а также для определения основных компонентов и высоких концентраций элементов.

Установлено, что концентрации МЭ в нефти колеблются в сравнительно широких пределах, а их средние значения снижаются от $n \cdot 10^{-3}$ до 10^{-8} % (масс.) в ряду: V, Fe, Ca, Na, K, Mg, Al, Hg, Zn, Mo, Cr, Cu, Co, Mn, Ba, Ge, Ag, U, Hf, Pb, Au, Be, Ti, Sn. Всего в нефти обнаружено более 60 микроэлементов [1]. Из всего многообразия металлов, содержащихся в нефти, наибольшая информация – о ванадии и никеле, поскольку они в сравнительно больших концентрациях постоянно обнаруживаются и практически полностью сконцентрированы в смолисто-асфальтеновой части, т.е. во фракциях, выкипающих при температуре выше 350°C. Известно, что до 50 % ванадия и никеля находится в порфириновых комплексах [2]. Ванадил-порфиринов больше содержится в тяжелой нефти, а никель-порфиринов – в легкой. Предполагается, что данные металлопорфирины имеют биогенное происхождение и образовались в результате металлообменных реакций из метаболитических пигментов животного и/или растительного происхождения, таких как гемоглобин и хлорофилл.



Суммарное содержание в нефти микроэлементов в среднем уменьшается с увеличением глубины залегания и возраста отложений. Установлено, что часть металлов входит в состав смолисто-асфальтеновых веществ в форме солей органических кислот и хелатных комплексов, другая, основная масса металлов – в виде сложных полидентатных комплексов [3].

Следует отметить, что наблюдается симбатная зависимость между содержанием в нефти ванадия, никеля и серы. Содержание серы в нефти увеличивается не только с ростом суммарного содержания ванадия и никеля, но и с ростом отношения V:Ni. Как правило, чем ближе к поверхности Земли находится источник нефти, тем выше в ней содержание серы, ванадия, никеля, смолисто-асфальтеновых веществ [4].

Ряд нормативных документов регламентирует содержание микроэлементов в нефти и нефтепродуктах, а также рекомендует соответствующие методы анализа [5–7]. Так металлы в нефти и нефтепродуктах можно определять химическими, физико-химическими и физическими методами [8–10].

Современными методами контроля содержания металлов в нефти и нефтепродуктах являются атомно-спектральные методы анализа. Эти методы позволяют определять металлы в широком диапазоне их концентраций, непосредственно анализировать жидкие пробы после их разбавления подходящим растворителем. Методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью.

В Украине в аналитическом контроле нефтепереработки для определения металлов используют, как правило, отечественные ДСТУ, стандарты СССР и России, методики, рекомендуемые ISO (Международной организацией по стандартизации), UOP (американской фирмой Universal Oil Products), ASTM (Американским обществом испытания материалов) [11], EN (Европейским комитетом по стандартизации).

Методы пробоподготовки описаны в литературе: разложение озолоением [12]; кислотное разложение проб [13]; кислотное разложение при помощи микроволнового излучения [13, 14]; растворение органическими растворителями [15–16]; приготовление эмульсии образца [17]; прямой анализ сырой нефти [18]; экстракция металлов [19].

Определение содержания ванадия и никеля в сырой нефти методом пламенной атомно-абсорбционной

спектроскопии с применением различных способов пробоподготовки и выбором наиболее эффективного способа является целью данной работы.

Анализ проводился по стандарту ASTM D 5863-00 «Стандартный метод определения содержания никеля, ванадия, железа и натрия в сырой нефти с применением пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии», стандартный метод А для определения содержания ванадия и никеля.

Характеристики и условия проведения метода приведены в табл. 1. Реактив для маскировки нежелательных примесей готовится растворением необходимого количества $Al(NO_3)_3$ в растворе HNO_3 , 5 % об.

Результаты атомно-абсорбционного определения ванадия и никеля в сырой нефти приведены в табл. 2, 3.

Как видно из табл. 2, более полное извлечение ванадия достигается разбавлением о-ксилолом, но он токсичен.

Из данных табл. 3 следует, что наиболее полное извлечение никеля достигается использованием микроволнового излучения.

Кислотное разложение проб:

- достоинства – окисление матрицы при темп. 525 °С, растворимость остатка в любой кислой среде, доступные градуировочные растворы;
- недостатки – длительность операции, большой расход реактивов, высокое значение поправки контрольного опыта.

Кислотное разложение проб при помощи микроволнового излучения:

- достоинства – простота, высокая скорость пробоподготовки, эффективность разложения, доступные градуировочные растворы;
- недостатки – использование дополнительного дорогостоящего оборудования (МВ-печь).

Эмульсия, стабилизированная ультразвуком:

- достоинства – простота, безопасность используемых реактивов, стабильность приготовленных эмульсий – до 80 час;
- недостатки – использование дополнительного реактива (ПАВ).

Разбавление проб органическим растворителем:

- достоинства – простота, высокая скорость пробоподготовки;
- недостатки – летучесть и токсичность растворителя, загрязнение горелки и влияние на стабильность пла-

Таблица 1 – Условия атомно-абсорбционного определения содержание ванадия и никеля

Элемент	Длина волны, нм	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Реактивы, использованные для маскирования нежелательных примесей	Пламя
Ванадий	318,4	0,5–20	Al (250 мг/л)	$N_2O-C_2H_2$
Никель	232,0	0,5–20	Не используются	Воздух- C_2H_2

Таблица 2 – Результаты атомно-абсорбционного определения ванадия (мг/кг) в сырой нефти при различных способах пробоподготовки (n=5, P=0,95)

№ пробы	Кислотное разложение		Разбавление о-ксилолом	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
1	1,65 ± 0,04	0,02	1,72 ± 0,04	0,0 2
2	1,60 ± 0,05	0,02	1,75 ± 0,05	0,0 2
3	1,62 ± 0,04	0,02	1,82 ± 0,03	0,0 1

где: \bar{x} – среднее содержание ванадия (мг/кг) в сырой нефти; $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента, взятый из таблицы при доверительной вероятности $P=0,95$ и числе степеней свободы $f=n-1=5-1=4$; S – стандартное отклонение; S_r – относительное стандартное отклонение.

Таблица 3 – Результаты атомно-абсорбционного определения никеля (мг/кг) в сырой нефти при различных способах пробоподготовки (n=5, P=0,95)

№ пробы	Кислотное разложение		Кислотное разложение при помощи микроволнового излучения		Эмульсия, стабилизированная ультразвуком		Разбавление о-ксилолом	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	S_r
1	3,49 ± 0,04	0,02	3,70 ± 0,01	0,01	3,50 ± 0,04	0,02	3,40 ± 0,04	0,02
2	3,45 ± 0,07	0,03	3,75 ± 0,03	0,01	3,52 ± 0,03	0,02	3,55 ± 0,04	0,03
3	3,51 ± 0,07	0,03	3,78 ± 0,03	0,01	3,55 ± 0,04	0,02	3,50 ± 0,04	0,02

где: \bar{x} – среднее содержание никеля (мг/кг) в сырой нефти

мени, дорогостоящие металлоорганические образцы состава.

Таким образом, показано, что наиболее эффективный метод пробоподготовки (наиболее полное извлечение определяемых металлов) – использование микроволнового излучения при пламенном атомно-адсорбционном определении содержания ванадия и никеля.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бухбиндер, Г.Л. Определение микроэлементов в нефти атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой / Г.Л. Бухбиндер, Л.Н. Шабанова, Э.Н. Гильберт // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, № 7. – С. 1323–1328.
2. Надиров, Н.К. Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов. – Алма-Ата : Наука, 1984. – 448 с.
3. Мир-Бабаев, М.Ф. Микроэлементный состав нефтей по данным нейтронно-активационного анализа / М.Ф. Мир-Бабаев // Хим. технол. топлив и масел. – 1997. – № 5. – С. 46–47.
4. Микроэлементный состав высокомолекулярных компонентов нефтей и нефтяных остатков Азербайджана / Г.Н. Алешин, Ф.И. Самедова, М.Ф. Мир-Бабаев, В.Ф. Камьянов // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30, № 2. – С. 175–183.
5. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods: BS EN 590:2004 [2004-01-01]. – London : BSI Publisher, 2004. – 28 p.
6. Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods: BS EN 228:2004 [2004-01-01]. – London : BSI Publisher, 2004. – 30 p.
7. Petroleum products – Fuels (class F) – Specifications of marine fuels : ISO 8217:1996 [1996-01-01]. – Geneva : ISO Central Secretariat, 2002. – 43 p.
8. Химия нефти : сб. ст. / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.
9. Кюрегян, С.К. Атомно-спектральный анализ нефтепродуктов / С.К. Кюрегян. – М. : Химия, 1985. – 319 с.
10. Akinlu, A. Supercritical water extraction of trace metals from petroleum source rock. / A. Akinlu, M.S. Smith // Talanta. – 2010. – Vol. 81. – P. 1346–1349.
11. Alvarado, J. Microwave wet acid digestion in the preparation of crude oil samples for AAS determination of their chromium, copper, iron manganese, sodium, nickel, vanadium and zinc contents / J. Alvarado, A.R. Picon, C.M. de Vecchi // Acta Chim. – 1990. – Vol. 41. – P. 306–319.
12. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectroscopic techniques / F.A.C. Amorin, B. Welz, A.C.S. Costa, F.G. Lepri et al. // Talanta. – 2007. – Vol. 72. – P. 349–359.



13. ATSM D 5863-2000. Standard test method for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry.
14. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / I.M. Dittert, J.S.A. Silva, R.G.O. Araujo, A.J. Curtius et al. // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – Vol. 25. – P. 590–595.
15. **Luz, M.S.** Simultaneous determination of Cr, Fe, Ni and V in crude oil by emulsion sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry / M.S. Luz, P.V. Oliveira // Anal. Methods. – 2011. – Vol. 3. – P. 1280–1283.
16. Nickel, vanadium and sulphur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave induced combustion / P.A. Mello, J.S.F. Pereira, D.P. Moraes, V.L. Dressier // J. Anal. At. Spectrom. – 2009. – Vol. 24. – P. 911–916.
17. Electroanalysis of crude oil and petroleum based fuel for trace metals: Evaluation of different micro-wave assisted sample decompositions and stripping techniques / P.A.A. Munoz, P.R.M. Correia, A.N. Nascimento, C.S. Silva et al. // Energy and Fuel. – 2007. – Vol. 21. – P. 295–302.
18. Determination of vanadium in heavy oils by atomic absorption spectrometry using graphite furnace coated with tungsten / Y. Nakamoto, T. Ishimaru, N. Endo, K. Matsusaki // Anal. Sci. – 2004. – Vol. 20. – P. 739–741.
19. Evaluation of Brazilian and Venezuelan, Crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / D.P.C. Quadros, E.S. Chaves, F.G. Lepri, D.L.G. Borges et al. // Energy Fuels. – 2010. – Vol. 24. – P. 5907–5911.

Поступила в редакцию 29.05.2012

Визначено значення вмісту ванадію і нікелю залежно від проби та виду пробопідготовки. Проведено пробопідготовку зразків нафти методами кислотного розкладу, мікрохвильової й ультразвукової обробки та розбавленням проби органічним розчинником. Показано, що найбільша ефективність вилучення ванадію і нікелю досягається при використанні кислотного розкладання за допомогою мікрохвильового опромінення.

Content of vanadium and nickel were determined depending on probe and type of probe preparation. Probe preparation of oil samples was carried out using methods of acidic decomposition, microwave and ultrasonic treatment and probe dilution with organic solvents. It was shown that the most efficient extraction of vanadium and nickel is observed upon the use of acidic decomposition in combination with microwave irradiation.