

УДК 665.61+543.42.062+546.72

ПРОСТОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В СЫРОЙ НЕФТИ

© 2017 г. А. В. Shehata¹, G. G. Mohamed², М. А. Gab-Allah^{1, *}

¹National Institute of Standards, Tersa St, Haram, P. O. Box: 136, Giza 12211, Egypt

²Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza 12613, Egypt

*E-mail: mohamedadly_nis@yahoo.com

Поступила в редакцию 31.10.2016 г.

На примере двух проб сырой нефти из месторождений в районе Суэцкого залива (Египет) предложен эффективный, надежный и недорогой метод спектрофотометрического определения железа с 1,10-фенантролином. Метод основан на разложении органической матрицы сжиганием в муфельной печи при 550°C, растворении остатка в разбавленной азотной кислоте, восстановлении железа до двухвалентного состояния, добавлении 1,10-фенантролина с последующим измерением оптической плотности при 510 нм. Предел обнаружения (LOD) и предел определения (LOQ) составили 0.017 и 0.051 мкг/мл соответственно. Надежность определения была проверена методом “введено-найденно”, анализом стандартного образца и сравнением с результатами, полученными методом пламенной атомной абсорбции после разбавления органическим растворителем.

Ключевые слова: спектрофотометрия, сырая нефть, сжигание, определение железа.

DOI: 10.7868/S0028242117060120

Нефть является, пожалуй, наиболее важным веществом, потребляемым современным обществом. Из нее получают не только топливо для энергетики, промышленности, отопления и транспорта [1], но и используют в качестве сырья для получения пластмасс и других продуктов. Нефть содержит соединения металлов в своем природном составе, а также может обогащаться ими при добыче, в результате хранения в резервуарах и при перевозке [2, 3]. В основном, это натрий, кальций, железо, магний, алюминий, ванадий и никель. Присутствие в сырой нефти металлов в концентрациях, превышающих определенный уровень, нежелательно из-за их отрицательного влияния на процессы ее переработки, особенно с использованием катализаторов [3]. Даже малые количества железа, никеля и ванадия влияют на активность катализатора при каталитическом крекинге и приводят к увеличению выхода газа, образованию кокса и снижению выхода бензина [1]. Железо и хром вызывают коррозию печей и бойлеров при переработке нефти и перевозке продуктов дистилляции, таких как бензин и дизельное топливо [2, 3], поэтому уровень металлов в топливе отражает его коррозионную активность. Следовательно, точное определение металлов в пробах сырой нефти имеет большое значение, и это всегда было важной задачей для аналитической химии.

Для предварительной обработки образца нефти могут применяться жидкофазное окисление, сжигание, разбавление органическими растворителями, формирование эмульсии или микроэмульсии. Подготовка пробы сжиганием рекомендована Американским обществом по испытанию материалов при определении Ni, Fe, V и Na методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) (ASTM D5863 [4]), а также при определении Fe, Ni, V методом оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-ES) (ASTM D5708 [5]). Широко используется также разбавление нефти органическими растворителями перед измерениями методом ICP-ES и пламенной ААС – этот способ привлекателен тем, что он простой, быстрый, точный и не изменяет качественного состава проб нефти [6]. Содержание следовых количеств металлов определяют такими аналитическими методами, как ААС [3, 7–11], ICP-ES [7, 12, 13], масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) [14–16], рентгеновская флуоресценция (XRF) [17–19], высокоэффективная жидкостная хроматография (HPLC) [20, 21] и нейтронно-активационный анализ (NAA) [22–24]. Одним из наиболее часто применяемых методов для определения железа в различных образцах является спектрофотометрия в ультрафиолетовом и видимом диапазонах

(UV-VIS). Она широко используется в медицинской и аналитической химии, фармацевтической промышленности, образовании и научных исследованиях, что связано с простотой, удобством получения данных, высокой скоростью анализа и стабильностью, а также широким диапазоном определяемых концентраций и неплохой селективностью метода. Цель настоящего исследования – разработка правильного, точного и надежного фотометрического метода определения железа в образцах сырой нефти с 1,10-фенантролином после сжигания пробы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Железо определяли с помощью двулучевого UV-VIS-спектрофотометра Specord 250 Plus (AnalytikJena, Германия) с 10 мм кварцевой кюветой. Поглощение измеряли при 510 нм. Для измерения pH использовали цифровой pH-метр Metrohm (Швейцария) с комбинированным стеклянным электродом. Для определения железа применяли также атомно-абсорбционный спектрометр ZEEnit 700 (AnalytikJena, Германия) с графитовым атомизатором и поперечной Зеемановской коррекцией фона; в пламенном режиме использовали дейтериевый корректор фона. Проведена оптимизация условий измерений для достижения максимальной чувствительности. В качестве источника света применяли лампу с полым катодом на Fe с током 6.0 мА. Поглощение измеряли при 248.3 нм со спектральной шириной щели 0.2 нм. Пламя ацетилен–воздух использовали с 10 мм горелкой и расходом горючего 65 норм. л/ч.

Сжигание проб проводили в высокотемпературной печи (Barnstead International, USA), поддерживающей постоянную температуру в диапазоне 20–1800°C. Использовали электронные микровесы модели ME235S (точность ± 0.0001 г). Для перемешивания брали смеситель Vortex. Разбавление образца проводили непосредственно в полиэтиленовой чашке автоматического пробоотборника.

Реактивы и образцы. Все используемые химические вещества и реактивы имели квалификацию “ч.д.а”. Применяли ультрачистую деионизованную воду (0.054 мкСм/см). 1,10-Фенантролин ($\geq 99\%$) и натрия ацетат тригидрат (99%) получены у Sigma-Aldrich (Германия). Гидроксиламин гидрохлорид (99%) и органометаллический стандартный раствор железа (1000 ± 10 мкг/г) получены у компании Alfa Aesar (Германия). Применяли концентрированные кислоты HNO_3 (Merck, Германия) и H_2SO_4 (Fluke, Германия). Для градуировки использовали водный стандартный обра-

зец с концентрацией 1000 ± 10 мкг/мл железа с матрицей природной нефти (NIS CRM 045) от Национального института стандартов (NIS), Египет. Образцы сырой нефти получены из разных нефтяных месторождений в районе Суэцкого залива Египта.

Раствор 1,10-фенантролина (0.3 мас. %) готовили, растворяя 303 мг вещества в деионизованной воде с разбавлением до 100 мл в мерной колбе. 10% (г/л) раствор гидроксиламина гидрохлорида готовили, растворяя 10.101 г вещества в деионизованной воде с разбавлением до 100 мл в мерной колбе. Для приготовления буферного раствора растворяли 8.30 г ацетата натрия в деионизованной воде с добавлением 12 мл ледяной уксусной кислоты (Analytical Rasayan, Индия) и готовили раствор в 100 мл мерной колбе.

Стеклянную, пластмассовую посуду и чашки автоматического пробоотборника перед использованием оставляли на ночь в 10% (по объему) HNO_3 , затем промывали деионизованной водой не менее трех раз и сушили, избегая контакта с металлом и попадания пыли. Отсутствие загрязнений проверяли по пробе холостого опыта.

Предложенная методика. Образцы сырой нефти и образцы сравнения предварительно нагревали до 40°C при встряхивании в закрытых емкостях в течение 2 ч в водяной бане. После охлаждения точную навеску гомогенизированной сырой нефти (5 г) переносили в стеклянный стакан объемом 150 мл. Для озоления использовали серную кислоту (3 мл/г нефти). Образец с серной кислотой помещали на горячую плитку и постепенно поднимали температуру до 300°C, постоянно перемешивая и не допуская появления дыма. Остаток сжигали в муфельной печи при температуре 550°C около 4.5 ч. После охлаждения золы ее растворяли в 10 мл (2 : 10 по объему) азотной кислоты в стакане на горячей плитке. Полученный раствор количественно переносили в 50-мл мерную колбу и доводили до метки деионизованной водой. Пробы холостого опыта готовили аналогично. Затем 10 мл аликвотной пробы раствора золы переносили в очищенную от железа стеклянную пробирку и к ней добавляли 2 мл 10% (г/л) раствора гидроксиламина гидрохлорида. Раствор перемешивали и оставляли на 10 мин, затем добавляли 6 мл буферного раствора ацетата натрия. Наконец, добавляли 2 мл 0.3% (г/л) 1,10-фенантролина, выдерживали 1 ч для получения стабильного оранжево-красного окрашенного комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ и измеряли поглощение при 510 нм в 10-мм кювете против пробы холостого опыта. Градуировочный график строили в диапа-

зоне 0.25–4 мкг/мл, разводя маточный раствор (1000 мкг/г) железа до нужных концентраций разбавленной (2 : 10 мл/л) азотной кислотой.

Точность определения проверяли методом “введено-найдено”. Для этого 100 мг стандартного раствора (1000 мкг/г) на основе нефти добавляли к образцу сырой нефти и анализировали предложенным методом. Надежность метода проверяли также анализом стандартных образцов нефти и, кроме того, сравнением с независимым методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (FAAS) после прямого разбавления органическим растворителем (метод сравнения).

Метод сравнения применяли для определения железа в образце сырой нефти. Для подготовки образцов сырую нефть вначале нагревали до 40°C, энергично встряхивая для гомогенизации, затем десятикратно разбавляли ксилолом в герметичной темной посуде. Для градуировки использовали стандартный раствор (1000 мкг/г), разводя его ксилолом для получения растворов в диапазоне 0.5–4 мкг/г. После построения градуировочной характеристики разбавленные образцы анализировали FAAS против холостых проб, содержащий такое же количество растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный метод основан на кислотном растворении сухой золы для пробоподготовки. Образец был подготовлен, обуглен и затем сожжен в муфельной печи до полного озоления (удаление углерода). Самая низкая температура для получения безуглеродной золы составляла 550°C, наименьшее возможное время 4.5 ч. Полученная зола полностью растворима в разбавленной азотной кислоте в течение 10 мин без дополнительной фильтрации.

Известным фактором, вызывающим систематические ошибки в результатах анализа, является потеря железа при озолении. Серная кислота оказалась эффективной как озоляющий агент, помогая освобождению железа в стадии озоления и увеличению его выхода. Табл. 1 показывает влияние соотношения серной кислоты и нефти на результаты анализа. Наблюдалось постепенное увеличение концентрации железа с повышением содержания серной кислоты до достижения оптимума. Максимальная концентрация достигалась с 3 мл серной кислоты на грамм нефти – это минимальный объем, необходимый для максимального выхода железа.

Аликвоту исследуемого раствора золы обрабатывали раствором гидроксиламина гидрохлорида, как восстанавливающего агента, быстро пере-

Таблица 1. Оптимизации соотношения серной кислоты для образца 1

Кислотный коэффициент, кислота, мл/масло, г	Концентрация железа, мкг/г
0.0	9.08
1.0	11.50
1.5	13.80
2.0	14.64
2.5	15.71
3.0	16.40
3.5	16.38
4.0	16.40

водящего Fe(III) в Fe(II) для определения общего железа. Доводили pH до 3–4 буферным раствором ацетата натрия: при таком pH достигается максимальная окраска. 1,10-Фенантролин был использован как комплексообразующий агент для получения хелатного комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$. После получения окраски в течение 1 ч оптическую плотность раствора измеряли приблизительно при 510 нм. Градуировочный график строили по водным образцам сравнения; его линейность проверяли по диаграмме (графику) остатков (рис. 1). Видно, что остатки случайным образом распределены по обе стороны от нулевой линии, что указывает на линейность градуировочного графика [25]. Параметры градуировочной характеристики приведены в табл. 2. Чувствительность метода может быть охарактеризована пределом обнаружения (LOD) и пределом определения (LOQ). LOD и LOQ были рассчитаны в соответствии с определением ИЮПАК ($\text{LOD} = 3.3s/m$, $\text{LOQ} = 10s/m$, где m – это наклон градуировочной характеристики и s – стандартное отклонение результатов 10 измерений пробы холостого опыта); их значения приведены в табл. 2.

На рис. 2 и 3 показаны спектры поглощения образцов 1 и 2, соответственно. Спектр поглощения раствора после развития окраски стабилен в

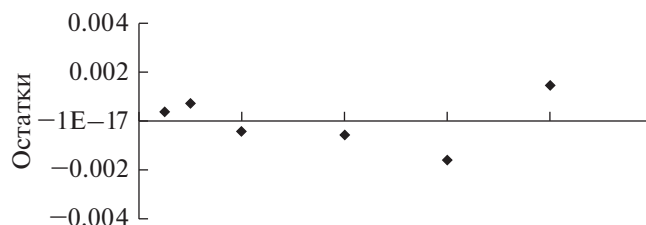


Рис. 1. Диаграмма (график) остатков (UV-VIS спектроскопия) для Fe.

Таблица 2. Метрологические характеристики предлагаемого метода

Окрашенный комплекс	$[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$
Длина волны максимального поглощения (λ_{max})	510 нм
Коэффициент корреляции (r^2)	0.9999
Отрезок, отсекаемый на оси ординат (a)*	0.0025
Угловой коэффициент (b)*	0.0977
RSD, % ($n = 10$)	Менее 1%
Предел обнаружения, DL (мкг/мл)	0.017
Предел определения, QL (мкг/мл)	0.051

* $Y = a + bx$, где x – концентрация, мкг/мл.

Таблица 3. Результаты определения железа двумя методами

Код образца	Концентрация железа, мкг/г	
	предложенный метод (UV-VIS спектрофотометрия)	метод сравнения (FAAS)
S1	16.4 ± 0.121	17.2 ± 0.430
S2	8.03 ± 0.056	8.4 ± 0.195

Каждая величина представлена как средняя концентрация \pm стандартное отклонение, $n = 10$.

течение нескольких месяцев [26]. В табл. 3 приведены результаты определения железа.

Из ионов, присутствующих в золе сырой нефти, мешающее влияние могут оказывать никель и медь. Было показано, что никель не оказывает влияния на результаты определения железа в концентрации до трех частей на миллион, а медь – до десяти частей на миллион в случае, когда используются большие излишки реагента. Стоит отметить, что Си редко встречается в растворах золы

сырой нефти в такой высокой концентрации, особенно для легких и средних нефтей [27]. Было также установлено, что следующие ионы не влияют на результаты анализа: хлорид, ацетат, нитрат, алюминий, кальций, магний, калий и натрий.

Сходимость результатов, выраженная относительным стандартным отклонением (% RSD) составляла менее 1%. Точность метода оценивали сравнением с результатами анализа методом FAAS после прямого разбавления проб ксилолом. Полученные результаты (среднее \pm SD) в образцах ($n = 10$) приведены в табл. 3. Парный t -критерий Стьюдента не выявил достоверных различий при доверительной вероятности 95% – методы дают хорошо согласующиеся между собой результаты.

Проверку точности проводили также методом “введено-найденно”. Для этого по разработанной методике в одних и тех же условиях исследовали пробу нефти с известной добавкой стандартного раствора Fe и без нее. Было найдено 97% введенной добавки.

Хотя метод “введено-найденно” показал хорошие результаты, точность методики также проверяли, анализируя стандартный образец аналогичного состава (NIS CRM 045). Результаты приведены в табл. 4. Видно, что найденное значение близко (95%) к опорному, что свидетельствует о хорошей точности разработанной методики.

Таким образом, для определения железа в пробах нефти предложен точный, простой и надежный метод, основанный на UV-VIS спектрофотометрии после озоления пробы. Для его градуировки можно использовать неорганические образцы сравнения, обходясь без дорогостоящих и труднодоступных органических стандартных растворов. Точность, оцененная методом “введено-найденно”, составляла 97%, относительное стандартное откло-

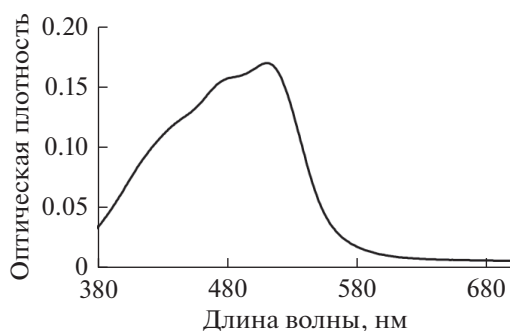
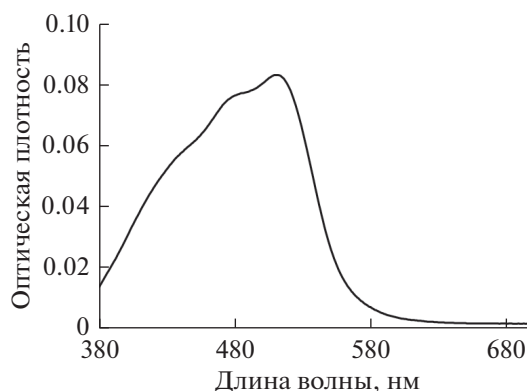
**Рис. 2.** Спектр поглощения $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ в образце 1.**Рис. 3.** Спектр поглощения $[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ в образце 2.

Таблица 4. Результаты анализа стандартного образца NISCRM 045 предложенным методом

CRM	Концентрация железа, мкг/г	
	опорное (аттестованное) значение	предложенный метод
NIS CRM 045	9.21 ± 0.2	8.8 ± 0.13

нение 1%. Совпадение с опорным значением при анализе стандартного образца и результатами FAAS был лучше 95%. Это показывает, что предложенная методика может успешно применяться для данного типа образцов и ее можно рекомендовать для рутинных анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, 4th ed., Taylor & Francis Group, 2006.
2. Speight J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons, New Jersey, 2002.
3. Dittert I.M., Silva J.S.A., Araujo R.G.O., Curtius A.J., Welz B., Becker-Ross H. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2009. V. 64. P. 537.
4. ASTM D5863 – 00a: Standard test methods for determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry (Reapproved 2005), 2000.
5. ASTM D5708 – 05: Standard test methods for determination of nickel, vanadium, and iron in crude oils and residual fuels by inductively coupled plasma (ICP) atomic emission spectrometry, 2005.
6. Maryutina T.A., Musina N.S. // J. Anal. Chem. 2012. V. 67. P. 862.
7. Sedykh E.M., Bannykh L.N., Korobeinik G.S., Starshinova N.P. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 1539.
8. Brandão G., de Campos R. C., de Castro E.V. R., de Jesus H.C. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2007. V. 62. P. 962.
9. Duyck C., Miekeleyda N., Silveira C.L.P., Aucélio R.Q., Campos R.C., Grinberg P., Brandão G.P. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2007. V. 62. P. 939.
10. de Jesus A., Zmozinski A.V., Damin I.C.F., Silva M.M., Vale M.G.R. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2012. V. 71–72. P. 86.
11. Brandão G.P., de Campos R.C., de Castro E.V.R., de Jesus H.C. // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 386. P. 2249.
12. Souza R.M., Meliande A.L.S., Silveira C.L.P., Aucélio R.Q. // Microchem. J. 2006. V. 82. P. 137.
13. Souza R.M., Silveira C.L.P., Aucélio R.Q. // Anal. Sci. 2004. V. 20. P. 351.
14. Pereira J.S.F., Moraes D.P., Antes F.G., Diehl L.O., Santos M.F.P., Guimarães R.C.L., Fonseca T.C.O., Dressler V.L., Flores É.M.M. // Microchem. J. 2010. V. 96. P. 4.
15. Heilmann J., Boulyga S.F., Heumann K.G. // J. Anal. At. Spectrom. 2009. V. 24. P. 385.
16. Duycka C., Miekeleya N., da Silveira C.L.P., Szatmarib P. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2002. V. 57. P. 1979.
17. Christensen L.H., Agerbo A. // Anal. Chem. 1981. V. 53. P. 1788.
18. Kubo H., Bernthal R. // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 899.
19. Gazulla M.F., Orduña M., Vicente S., Rodrigo M. // Fuel. 2013. V. 108. P. 247.
20. Khuhawar M.Y., Lanjwani S.N. // Talanta. 1996. V. 43. P. 767.
21. Lanjwani S.N., Mahar K.P., Channer A.H. // Chromatographia. 1996. V. 43. P. 431.
22. Olsen S.D. // Analyst. 1995. V. 120. P. 1379.
23. Adeyemo D.J., Umar I.M., Jonah S.A., Thomas S.A., Agbaji E.B., Akaho E.H.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261. P. 229.
24. Chifang C., Zhuguo D., Jiamo F., Guoying S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. V. 151. P. 177.
25. Danzer K., Currie L.A. // Pure Appl. Chem. 1998. V. 70. P. 993.
26. ASTM E 394–00: Standard test method for iron in trace quantities using the 1,10-phenanthroline method, 2000.
27. Kowalewska Z., Ruszczyńska A., Bulska E. // Spectrochim. Acta. Pt. B. 2005. V. 60. P. 351.