

ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

УДК 543.423.1
БАК 02.00.02

Коркина Д.А., Делятинчук Н.Н., Гринштейн И.Л., к.х.н., ООО "Аналит Продактс",
ds@analit-spb.ru

Возрастающее внимание к экологическим проблемам, повышение технологического качества нефтепродуктов и внедрение новых технологий глубокой переработки нефти предъявляют высокие требования к контролю углеводородных топлив и масел. В связи с этим методики определения содержания широкого перечня примесных элементов в топливах и других нефтепродуктах постоянно совершенствуются. В то же время для значительной части современных аттестованных методик анализа нефтепродуктов характерны сложная пробоподготовка, недостаточный предел обнаружения (ПО) и ограниченный перечень определяемых элементов. Спектрометр Shimadzu ICPE-9820 позволяет проводить прямой, экспрессный и высокочувствительный анализ керосина и растворенных в керосине смазочных масел в режиме как радиального, так и аксиального обзора за счет вертикально расположенной горелки в сочетании с оригинальной системой двойного обзора и вскрытия холодной зоны плазмы.

Одним из самых распространенных, чувствительных и экспрессных методов определения примесных элементов в нефтепродуктах служит атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) [1]. Методики, описанные в нормативных документах и исследовательских работах, можно разделить на две основные группы. Согласно методикам первой группы, анализ проводят после предварительного разрушения органической матрицы [2, 3]. Методики второй группы подразумевают прямой ввод органической пробы, при необходимости разбавленной органическими растворителями, непосредственно в плазму [4–6]. Второй подход выглядит значительно более привлекательным и имеет целый ряд преимуществ: время пробоподготовки сокращается до минимума, исчезает опасность потери части элементов при разложении, значительно уменьшается вероятность загрязнения пробы из таких источников, как посуда, кислоты, атмосфера и др.

Вместе с тем прямой анализ нефтепродуктов и топлив методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) имеет ряд ограничений, затрудняющих его реализацию. Поверхностное натяжение, плотность, скорость испарения и давление насыщенного пара топлива или органического растворителя отличаются от аналогичных характеристик неорганических соединений и тем более водных растворов, которые представляют собой идеальные объекты для ввода в ИСП. При использовании органических основ могут существенно изменяться параметры плазмы, которая может "перенасы-

тись" образцом. Из-за поступления в плазму чрезмерного количества образца потери энергии могут стать слишком большими, что приведет к снижению температуры плазмы и даже ее гашению [7]. Также возможно осаждение углерода на узлах системы ввода пробы в ходе анализа, вследствие чего подача анализируемой пробы в плазму может частично или полностью прекратиться. Последнее особенно актуально для аксиального режима обзора плазмы.

В связи с этим особенно важен тщательный выбор оптимальных конфигураций системы ввода пробы и условий анализа. Для повышения устойчивости плазмы и стабилизации ее температуры используют более высокие мощности высокочастотных (ВЧ) генераторов и специальные узлы систем ввода. Современные ИСП-спектрометры позволяют варьировать эти параметры в широком диапазоне.

Целью данной работы стала оптимизация системы ввода пробы и режима наблюдения за плазмой спектрометра Shimadzu ICPE-9820 с вертикально расположенной горелкой без использования каких-либо дополнительных приставок. Это позволило значительно повысить чувствительность определения элементов при прямом анализе керосина и растворов на его основе.

СИСТЕМЫ ВВОДА ПРОБЫ СПЕКТРОМЕТРА SHIMADZU ICPE-9820

ICPE-9820 Shimadzu – спектрометр с двойным обзором плазмы, позволяющий проводить анализ в аксиальном и в радиальном режиме обзора (рис.1). Для выполнения боль-

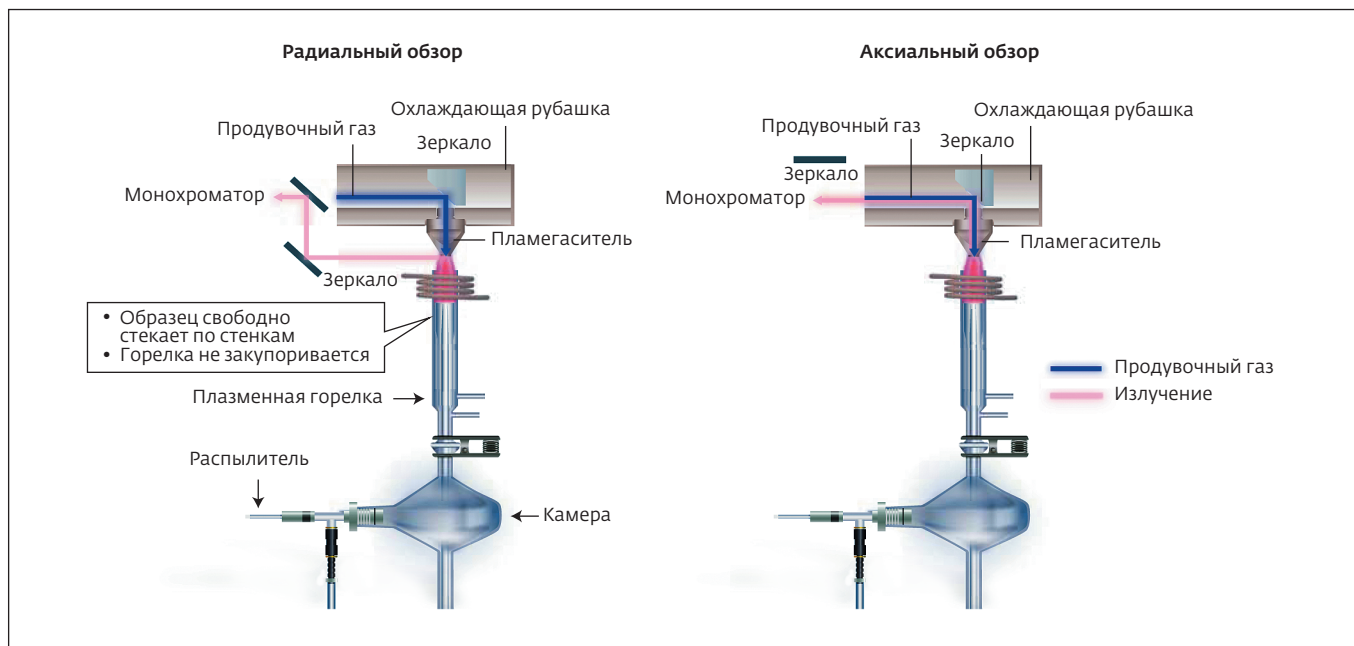


Рис.1. Радиальный и аксиальный обзоры плазмы

шинства требований действующих нормативных документов [8–11] вполне достаточно возможностей радиального обзора. Однако все чаще возникают аналитические задачи, в которых требуется определять более низкое содержание элементов. Повысить чувствительность и снизить пределы обнаружения можно за счет проведения анализа в режиме аксиального обзора плазмы [12]. Для реализации аксиального обзора плазмы в спектрометре ICPE-9820 используется расположенная над горелкой охлаждаемая насадка-пламегаситель конической формы с осевым отверстием для наблюдения за плазмой. Выходящая из нее сфокусированная струя аргона (аргоновый нож) вскрывает и удаляет холодную зону плазмы и препятствует осаждению сажи на поверхности пламегасителя, открывая тем самым прямой доступ к наблюдению за внутренней горячей областью плазмы. В спектрометре ICPE-9820 возможно использование пламегасителей различной геометрии: длинного L2 и короткого S2. Как показали результаты нашего исследования, использование короткого пламегасителя позволяет во всех случаях полностью избежать осаждения сажи при аксиальном обзоре плазмы. Однако пределы обнаружения в этом случае оказываются несколько худшими, чем при применении длинного пламегасителя.

Прямой анализ нефтепродуктов, углеводородных растворителей и топлив требует использования специализированной системы ввода пробы в плазму, причем ее конфигурация существенно зависит от температуры кипения основы пробы. Для ввода образцов, имеющих среднелетучую основу, таких как керосин, дизельное

топливо, ксилол, этанол, метанол, изопропиловый спирт и т.д., используют стандартную горелку или горелку для анализа органических проб в сочетании с распылительной камерой прямого слива (камера Скотта). Такие системы обеспечивают уменьшение количества пробы, попадающей в плазму, и оптимальную сепарацию мелких и крупных капель органического растворителя. Для некоторых видов углеводородных топлив и органических растворителей используется горелка с инжектором каплевидной формы. При анализе легколетучих топлив, нефтепродуктов и органических растворителей, таких как бензин или ацетон, применяют распылительные камеры с дополнительным охлаждением типа IsoMist. В таблице 1 приведены варианты конфигураций системы ввода для различных топлив и органических растворителей и результаты проведенных нами исследований. Системы, выбранные на основе рекомендаций производителя ИСП-спектрометра, отмечены знаком +. В данной работе мы не использовали каких-либо дополнительных приставок для ввода в плазму кислородно-аргоновой смеси для дожига органики.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА

В качестве исследуемой пробы и растворителя для приготовления растворов масел был выбран керосин. Величину фонового сигнала измеряли при введении чистого керосина. Для расчета предела обнаружения (ПО) использовали чистый керосин и раствор, в который добавляли металлоорганический образец сравнения S-21 Conostan. Величины ПО

Таблица 1. Конфигурации системы ввода пробы при прямом анализе топлив и органических растворителей на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9820

Основа пробы	T _{кип} , °C	Конфигурация системы ввода
Этанол	78,3	Стандартная горелка Распылительная камера Скотта Гидрозатвор для органических растворителей Короткая охлаждаемая насадка-пламегаситель для аксиального режима
Изопропиловый спирт (ИПС)	82,4	
Изобутилацетат	118	
Метилизобутилкетон (МИБК)	117	
Дизельное топливо	180–360	
Ксилол	138–144	
Керосин	150–250	
Метанол	64,7	Горелка для органических растворителей Распылительная камера Скотта Гидрозатвор для органических растворителей Короткая охлаждаемая насадка-пламегаситель для аксиального режима
Толуол	110,6	
Ацетонитрил	81,6	
Ацетон	56,3	Горелка для органических растворителей Распылительная камера с дополнительным охлаждением Гидрозатвор для органических растворителей Короткая охлаждаемая насадка-пламегаситель для аксиального режима
Бензин	от 33	

определяли для элементов, содержащихся в образце сравнения S-21, по результатам 4 параллельных измерений.

При подборе условий работы спектрометра ICPE-9820 контролировали следующие параметры.

- Устойчивость плазмы при введении в нее чистого керосина. Плазма должна быть стабильна, а плазменный факел – иметь ровное однородное свечение без ярко выраженных колебаний и мерцаний.
- Величину относительного стандартного отклонения S_r , характеризующую сходимость величин аналитического сигнала для каждого из исследуемых элементов.
- ПО каждого из определяемых элементов по 3σ -критерию.

В таблице 2 приведены оптимальные условия анализа для керосина в режиме аксиального и радиального обзора плазмы. В первую очередь, на стабильность плазмы и величины ПО влияют мощность катушки ВЧ-генератора и величина потока газа-носителя, транспортирующего аэрозоль пробы. Уменьшение скорости потока распыляющего газа и подачи раствора приводят к увеличению интенсивности аналитических линий. Это связано с образованием в этих условиях капель с малыми значениями среднего диаметра.

Таблица 2. Условия прямого анализа керосина

Параметры, единицы измерения	Значение		
	1	2	3
Режим обзора плазмы	Аксиальный*	Радиальный	
Мощность ВЧ-генератора, кВт	1,4		
Поток плазмообразующего газа, л/мин	18		
Поток вспомогательного газа, л/мин	1,4	1,5	
Поток газа-носителя, л/мин	0,4	0,55	0,7
Время экспозиции, с	15		
Скорость вращения насоса, об./мин	20		
Промывка, с	70, зависит от длины капилляра		

* Режим аксиального обзора 1 использовали для всех элементов, кроме Li, Na, K. Режим 2 – только для Li, Na, K.

Для корреляции спектральных помех при выборе аналитических линий элементов учитывали литературные данные о спектрах органических растворителей. В работе [13] отмечены линии следующих молекулярных образований: $CN \geq C_2 \geq CS > OH > NO(\gamma) > CH > NH \geq CCl$, порядок расположения соответствует порядку уменьшения интенсивности. Область 190–300 нм в значительной степени свободна от спектральных помех со стороны органических растворителей: здесь присутствуют лишь слабые NO-полосы с максимумами при 204,70; 215,49; 226,94; 237,02; 259,57 и 272,22 нм. Отмечено, что ПО элементов в органических растворах существенно ниже таковых в водных растворах в тех случаях, когда аналитические линии этих элементов находятся в области широких линий углерода (193,09; 199,36 и 247,86 нм) и полосы C_2 Малликена с максимумом 232,0 нм. В длинноволновой области спектра (>350 нм), где сосредоточены наиболее чувствительные линии большинства лантаноидов, возможны спектральные помехи от CN, C_2 и аргоновых линий. Оптимальные для анализа длины волн были определены с помощью программного обеспечения ИСПЕ-9820.

Расчет пределов обнаружения проводили по формуле:

$$ПО = \frac{C_{ст} \cdot 3\sigma}{I_{ст+ф} - I_{ф}}$$

где $C_{ст}$ – концентрация определяемого элемента в растворе стандартного образца S-21 Conostan в керосине;

$I_{ст+ф} - I_{ф}$ – значение интенсивности пика определяемого элемента за вычетом интенсивности фона под ним, определенное по 4 параллельным измерениям;

3σ – значение утроенного стандартного отклонения сигнала чистого керосина на длине волны определяемого элемента.

ПРЯМОЙ АНАЛИЗ КЕРОСИНА С РАДИАЛЬНЫМ И АКСИАЛЬНЫМ ОБЗОРОМ ПЛАЗМЫ

Оптимальные аналитические линии элементов и соответствующие ПО приведены в таблице 3.

В результате была продемонстрирована возможность проведения прямого высокочувствительного анализа керосина методом ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы без использования каких-либо дополнительных устройств. В отличие от стандартного метода с автоклавным разложением, требующим не менее часа, определение всех элементов в пробе предложенным методом выполняется за 5–6 минут. Для большинства элементов ПО в режиме аксиального обзора улучшаются в 2–10 раз и лежат в диапазоне 0,5–20 мкг/л. Наилучший ПО наблюдали для Mg (0,02 мкг/л), а наихудший – для K (36 мкг/л).

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов в керосине

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/л	
		АО	РО
Калий (K)	769,896	36	676
Натрий (Na)	589,592	14	33
Литий (Li)	670,784	2	26
Серебро (Ag)	338,289	2	17
Алюминий (Al)	167,081	12	45
Бор (B)	249,678	3	34
Барий (Ba)	233,527	1	5
Кальций (Ca)	393,366	0,4	0,5
Кадмий (Cd)	226,502	0,6	3
Хром (Cr)	205,552	2	7
Медь (Cu)	324,754	3	5
Железо (Fe)	238,204	1	5
Магний (Mg)	279,553	0,02	0,2
Марганец (Mn)	259,373	0,3	1
Молибден (Mo)	202,030	2	8
Никель (Ni)	221,647	2	7
Фосфор (P)	213,618	13	6
Свинец (Pb)	220,353	4	20
Кремний (Si)	288,158	2	10
Олово (Sn)	189,989	8	35
Титан (Ti)	334,941	0,9	1
Ванадий (V)	292,402	2	4
Цинк (Zn)	202,548	1	5

Примечание. АО – аксиальный обзор; РО – радиальный обзор

АНАЛИЗ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ В РЕЖИМЕ АКСИАЛЬНОГО ОБЗОРА ПЛАЗМЫ

Объект анализа: смазочные масла.

Определяемые элементы: Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn.

Пробоподготовка: пробы разбавляли в керосине в 50–250 раз, в зависимости от количественного содержания определяемых элементов. При определении ПО и низких содержаний использовали коэффициент разбавления 50.

Выполнение анализа и полученные результаты. Для проведения анализа использовали группы условий 1 и 2 (табл.2). Результаты испытаний приведены в таблице 4 в пересчете на исходные неразбавленные пробы.

Для получения градуировочных графиков в спектрометр вводили растворы металлоорганических соединений

Таблица 4. Результаты анализа смазочных масел в аксиальном режиме обзора плазмы

Элемент	Концентрация, мг/кг (ppm)						
	СМ 1	СМ 2	СМ 3	СМ 4	СМ 5	СМ 6	СМ 7
Серебро (Ag)	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*
Алюминий (Al)	≤0,6*	≤0,6*	≤0,6*	≤0,6*	≤0,6*	6	≤0,6*
Бор (В)	241	23	≤0,2*	16	444	340	≤0,2*
Барий (Ba)	0,7	1	0,8	0,7	0,7	2	1
Кальций (Ca)	4000	148	2510	185	2760	3057	37
Хром (Cr)	2	≤0,1*	≤0,1*	1	≤0,1*	4	27
Медь (Cu)	1	≤0,1*	2	≤0,1*	5	≤0,1*	≤0,1*
Железо (Fe)	50	34	9	5	2	167	36
Калий (K)	≤1,8*	≤1,8*	≤1,8*	≤1,8*	≤1,8*	≤1,8*	≤1,8*
Магний (Mg)	126	1	6	10	13	277	2
Марганец (Mn)	1	1	1	≤0,02*	1	3	1
Молибден (Mo)	4	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	40	45	≤0,1*
Натрий (Na)	≤0,7*	7	≤0,7*	≤0,7*	≤0,7*	≤0,7*	≤0,7*
Никель (Ni)	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	2	0,4
Фосфор (P)	1166	230	760	410	957	1000	450
Свинец (Pb)	12	≤0,2*	≤0,2*	≤0,2*	≤0,2*	31	≤0,2*
Кремний (Si)	6	3	5	4	18	19	5
Олово (Sn)	≤0,4*	≤0,4*	≤0,4*	≤0,4*	≤0,4*	≤0,4*	≤0,4*
Титан (Ti)	≤0,05*	≤0,05*	≤0,05*	≤0,05*	≤0,05*	≤0,05*	≤0,05*
Ванадий (V)	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*	≤0,1*
Цинк (Zn)	1261	14	820	438	1038	1209	325

* меньше предела обнаружения. ПО (по 3σ-критерию) рассчитаны в пересчете на исходную, неразбавленную пробу.

в керосине. Контроль правильности результатов анализа проводили методом добавок, используя стандартный раствор Conostan S-21.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вертикально расположенная горелка в сочетании с оригинальной системой двойного обзора и вскрытия холодной зоны плазмы спектрометра ICPE-9820 Shimadzu позволяет проводить прямой, экспрессный и высокочувствительный анализы керосина и растворенных в керосине смазочных масел в режиме как радиального, так и аксиального обзора. Образец вводится непосредственно в плазму, без применения каких-либо дополнительных приставок для дожига органики, а использование укороченного пламегасителя полностью исключает образование и осаждение сажи.

Это обеспечивает низкие пределы обнаружения (0,5–20 мкг/л) для большинства элементов в керосине.

Время анализа одной пробы сокращается до нескольких минут даже с учетом времени растворения пробы масла в керосине. Таким образом, метод характеризуется высокой экспрессностью по сравнению с методами с предваритель-

ным озолением матрицы, а отсутствие пробоподготовки снижает вероятность загрязнения пробы и потери элементов.

Единственным ограничением является появление фона на коротких длинах волн, что затрудняет определение некоторых элементов, основные аналитические линии которых находятся в этой области. Однако для большинства таких элементов проблема решается переходом на другую длину волны. Для щелочных элементов ПО можно значительно снизить, используя приставку для ввода в плазму небольшого количества кислорода.

Авторы выражают благодарность компании "СЖС Восток" за пробы, предоставленные для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lienemann C.P.** Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP-MS // Approach Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP. 2007. V. 6. № 1. P. 69–77.
2. **Horton D.** The use of microwave digestion and ICP to determine elements in petroleum samples / D. Hwang, M. Horton, D. Leong // Journal of ASTM International. 2005. V. 2. № 10. P. 33–41.

- Lundholm A.** Determination of trace and major elements in oil by ICP-AES after microwave digestion // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2014. № 9. P. 112–117.
- de Souza R.M.** Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2006. № 11. P. 98–62.
- Gruitt D.** Spectroscopic studies of organic compounds introduced into a radiofrequency induced plasma // Analytica Chimica Acta. 1970. V. 51. № 1. P. 61–67.
- Gazulla M.** Determination of Phosphorus in Crude Oil and Middle Distillate Petroleum Products by Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry // Analytical Letters. 2017. V. 50. № 15. P. 217–221.
- Rahimi B.** Application of ICP-OES in the Comparative Analysis of a Used and Fresh Gasoline Motor Oil // Global Journal of Science Frontier Research Chemistry. 2012. V. 12. № 2. P. 132–136.
- Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. ASTM D4951–14.
- Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy. ASTM D3605–17.
- Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM D7111–16.
- Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). ASTM D5185–05.
- Ryan A.** Determination of wear metals in lubricating oil on the Liberty Series II ICP-AES with the axially-viewed plasma. ICP-AES Instruments at work; Varian Australia Pty Ltd. Mulgrave: Victoria. Australia. 1996. № 20. P. 2.
- Yen T.F.** Chemical aspects of metals in native petroleum. The role of metals in petroleum. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Sei. Publ. 1975. P. 1–30.
- Horton D.** The use of microwave digestion and IC. to determine elements in petroleum samples // Journal of ASTM International. 2005. V. 2. № 10. P. 33–41.
- Gruitt D.** Spectroscopic studies of organic compounds introduced into a radiofrequency induced plasma // Analytica Chimica Acta. 1970. V. 51. № 1. P. 61–67.
- Greenfield S.** The determination of trace metals in microlitre samples by plasma torch excitation // Analytica Chimica Acta. 1972. V. 59. № 3. P. 341–348.
- Boorn A.W.** Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Analytical Chemistry. 1982. V. 54. № 8. P. 1402–1410.

РЕКЛАМА



АНАЛИТ

**ИСП-СПЕКТРОМЕТР SHIMADZU ICPE-9820 —
ПРЯМОЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
С ДВОЙНЫМ ОБЗОРОМ ПЛАЗМЫ**

SHIMADZU
Excellence in Science

Самый чувствительный ИСП-спектрометр для определения элементного состава нефтепродуктов и топлив.

Пределы обнаружения элементов в керосине: от 0,02 мкг/л.

Без пробоподготовки и дополнительного оборудования.

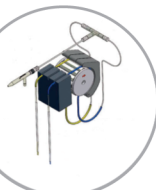


Минимальный среди ИСП-спектрометров расход Ar. Работает с обычным Ar 99,98%.

Низкие расходы на обслуживание прибора.

Технология аргонового ножа: прямой анализ бензина, нефти, керосина и масел с аксиальным обзором плазмы.

Комплект для автоматического ввода внутреннего стандарта.



IsoMist - распылительная камера с охлаждением для анализа бензина.



(812) 325-55-02

analit-spb.ru

sale@analit-spb.ru