

О.И.Юрченко, В.И.Ларин, Н.П.Титова, Т.В.Черножук, О.В.Новак

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В НЕФТЕПРОДУКТАХ *

Проведена пробоподготовка образцов нефтепродуктов с помощью поверхностно-активных веществ, микроволновой и ультразвуковой обработки. Методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной с индуктивно связанной плазмой спектроскопии (АЭС-ИСП) определено содержание марганца, с использованием ацетилацетоната марганца в качестве стандартного образца состава. Установлено, что наиболее полно марганец извлекается из нефтепродуктов водным раствором Тритон Х-100 (на стадии пробоподготовки), с последующей ультразвуковой обработкой. Применение ацетилацетоната марганца позволяет приблизить по химическому составу градуировочные растворы к анализируемым образцам, повысить прецизионность и правильность результатов определения марганца.

Ключевые слова: марганец, ААС- и АЭС-ИСП-спектроскопия, нефтепродукты, ацетилацетонат марганца, Тритон Х-100, ультразвуковая пробоподготовка, метрологические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящее время водные, водно-органические и неводные растворы в химическом анализе заменяют организованными средами на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1, 2]. В литературе описано использование ПАВ в пламенной и электротермической спектроскопии. Действие ПАВ, главным образом, обусловлено диспергирующим и эмульгирующим эффектами. Вторичный эффект от применения мицелл ПАВ связан с концентрированием ионов металлов в мицеллах и увеличением восстановительных свойств пламени. Показано, что при росте концентрации ПАВ до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) количество капель с малым диаметром незначительно возрастает, а выше ККМ — резко увеличивается [3–7]. В последние годы организованные среды на основе ПАВ начали использовать в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для снижения влияния матрицы и стабилизации образования гидридов.

Определение металлов в нефтепродуктах — одна из важнейших задач в аналитической химии. Достоверность атомно-абсорбционного (ААС) и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определения металлов зависит от полноты их извлечения и способов выполнения градуировки [8–10]. Для пробоподго-

товки применяют микроволновую и ультразвуковую обработки. Эффективным оказалось также использование эмульсий, стабилизированных ПАВ, как сред для анализа образцов нефтепродуктов [11–14]. В качестве градуировочных применяют растворы определяемых металлов в соответствующем растворителе или растворы комплексов металлов с органическими лигандами. Однако при этом возникают трудности, связанные с полнотой извлечения определяемых металлов и стандартными образцами состава.

Цель данной работы — подбор оптимального способа пробоподготовки нефтепродуктов с использованием ПАВ для полного извлечения марганца из анализируемых образцов и применение ацетилацетоната марганца в качестве стандартного образца состава, растворенного в водном растворе ПАВ, позволяющем максимально приблизить по химическому составу анализируемый и градуировочный растворы.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовали следующие ПАВ: Твин-20 (содержание основного компонента не меньше 97 %, $M_r = 1233.5$; ККМ = $1.2 \cdot 10^{-5}$ моль/л); Тритон Х-100 ($M_r = 646$; ККМ = $2.9 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л); Бридж-35 ($M_r = 1000$; ККМ = $9.1 \cdot 10^{-5} - 2.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л), а также водные растворы ПАВ ($\omega = 4\%$). Анализируемые объекты: автомобильные масла от раз-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Украины (№ государственной регистрации 0110 У 006009).

Т а б л и ц а 1

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (в мг/кг) в эмульсиях, полученных с использованием ПАВ ($n=5$, $p=0.95$)

Образец	Тритон X-100		Твин-20		Бридж-35	
	ААС	АЭС-ИСП	ААС	АЭС-ИСП	ААС	АЭС-ИСП
ВАМП “Standart M-8B”	4.21 ± 0.07	4.28 ± 0.05	3.33 ± 0.06	3.40 ± 0.06	3.20 ± 0.06	3.23 ± 0.05
ВАМП “Diesel Turbo”	4.30 ± 0.05	4.32 ± 0.06	3.36 ± 0.05	3.40 ± 0.03	3.21 ± 0.06	3.27 ± 0.06
ТНК “Мотор 20w-50”	4.47 ± 0.07	4.50 ± 0.07	3.50 ± 0.08	3.60 ± 0.08	3.19 ± 0.06	3.25 ± 0.06
Лукойл “Мото 2Т”	4.40 ± 0.07	4.45 ± 0.07	3.50 ± 0.08	3.55 ± 0.08	3.30 ± 0.07	3.34 ± 0.07
Окко “Exol 20w-50 economic”	4.30 ± 0.06	4.36 ± 0.05	3.40 ± 0.06	3.41 ± 0.07	3.15 ± 0.06	3.19 ± 0.06
Окко “Exol diesel city 15w-40”	4.20 ± 0.07	4.22 ± 0.06	3.22 ± 0.08	3.30 ± 0.08	3.15 ± 0.07	3.21 ± 0.07
Бензин А-76	4.21 ± 0.07	4.28 ± 0.07	3.68 ± 0.08	3.73 ± 0.08	3.29 ± 0.07	3.33 ± 0.07
Бензин А-80	4.35 ± 0.08	4.41 ± 0.08	4.00 ± 0.10	4.09 ± 0.10	3.30 ± 0.09	3.35 ± 0.09
Бензин А-95	4.45 ± 0.07	4.53 ± 0.07	4.00 ± 0.09	4.05 ± 0.09	3.40 ± 0.08	3.45 ± 0.08

личных производителей — ТНК “Мотор 20w-50”, Лукойл “Мотто 2Т”, Окко “Exol 20w-50 economic” (Россия); Окко “Exol diesel city 15w-40” (Германия); ВАМП diesel, ВАМП mineral, бензин А-76, А-80, А-95 (Россия).

Марганец в нефтепродуктах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 (Украина) и атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой TRACE SKAN Advantage (США). Микроволновое разложение проб осуществляли при помощи системы MDS-2000 производства SEM Corporation (США), по предварительно заданным программам. Время пробоподготовки — 1.5–2 ч.

Образец нефтепродукта массой 0.5–1 г, взвешенный с погрешностью не более 0.0002 г, помещали в тефлоновые чашки, прибавляли 9 мл концентрированной HNO_3 . 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. Концентрированную HNO_3 подвергали тем же процедурам и использовали в качестве холостого раствора.

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 концентрированной HNO_3 и перемешивали на магнитной мешал-

ке до однородного состояния, вносили 0.5 мл водного раствора ПАВ с массовой долей 4 % и продолжали перемешивание. После этого добавляли 7 мл H_2O и перемешивали 5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 10 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В качестве холостого раствора использовали водный раствор ПАВ с добавлением 0.5 мл концентрированной HNO_3 . Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы подвергали воздействию ультразвука. Эмульсии, полученные с Тритон X-100, стабильны на протяжении 5 сут, а приготовленные с Твин-20 и Бридж-35 расслаиваются в течение 3–5 мин.

Градуировочные растворы готовили, разбавляя исходный водный раствор ацетилацетоната марганца с концентрацией марганца 1 г/л. В мерные колбы вместимостью 10 мл пипеткой переносили 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 мл раствора марганца с концентрацией 0.01 г/л, 0.2 мл раствора ПАВ, доводили дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Полученные растворы содержали 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 мг/л марганца.

В последнее время для пробоподготовки нефтепродуктов широко используют ПАВ, что исключает необходимость применения токсичных органических растворителей, дорогостоящего оборудования и сокращает время пробоподготовки. Эта простая и перспективная процедура получения эмульсий проб нефтепродуктов с

применением ПАВ позволяет легко вводить образец в камеру сгорания измерительного прибора вследствие снижения вязкости раствора и увеличения эффективности распыления. Так, было установлено, что при использовании Твин-20 образуются нестабильные эмульсии, которые после прекращения перемешивания разделяются и не восстанавливаются при дополнительном перемешивании. С Бридж-35 получают более стабильные эмульсии, но они также через несколько минут разделяются (появляются капли масла) и во время повторного перемешивания не восстанавливаются. В случае Тритон X-100 эмульсии однородны, но стабильны 2–3 мин. Анализ проб, проводимый методами ААС и АЭС-ИСП, показал, что марганец максимально извлекается водным раствором Тритон X-100 (табл. 1).

Микроволновое разложение проб позволяет свести к минимуму содержание органических растворителей, проводить градуировку приборов по стандартным образцам состава растворов ионов марганца. Однако этот способ пробоподготовки небезопасен из-за возможности взрыва при высоком давлении. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Приготовленные эмульсии проб нефтепродуктов и градуировочные растворы обрабатывали ультразвуком. Эмульсии стабильны на протяжении 5 сут. Полученные данные приведены в табл. 3. Использование ультразвуковой обработки значительно увеличивает стабильность и гомогенность эмульсий вследствие диспергирующего и перемешивающего действия ультразвука.

Ниже приведены результаты проверки правильности ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (в мг/кг) в эмульсиях масла ВАМП "Standart M-8B", стабилизированных УЗ-обработкой методом "введено–найдено". Оценка произведена по уравнению

$$\bar{c} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (n=5, p=0.95).$$

Т а б л и ц а 2

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца в нефтепродуктах с предварительной микроволновой обработкой ($n=5, p=0.95$)

Образец	Содержание марганца, мг/кг			
	ААС	s_r	АЭС-ИСП	s_r
ВАМП "Standart M-8B"	3.51 ± 0.08	0.02	3.46 ± 0.08	0.02
ВАМП "Diesel Turbo"	4.03 ± 0.07	0.02	3.95 ± 0.06	0.02
ТНК "Мотор 20w-50"	4.25 ± 0.06	0.02	4.17 ± 0.07	0.02
Лукойл "Мото 2Т"	4.98 ± 0.06	0.02	5.07 ± 0.05	0.01
Окко "Exol 20w-50 economic"	4.34 ± 0.06	0.02	4.29 ± 0.06	0.02
Окко "Exol diesel city 15w-40"	4.07 ± 0.06	0.02	4.12 ± 0.06	0.02
Бензин А-76	5.31 ± 0.06	0.02	5.28 ± 0.06	0.02
Бензин А-80	5.42 ± 0.06	0.02	5.36 ± 0.05	0.02
Бензин А-95	5.17 ± 0.06	0.02	5.26 ± 0.07	0.02

Т а б л и ц а 3

Результаты ААС- и АЭС-ИСП-определения содержания марганца (мг/кг) в эмульсиях нефтепродуктов, содержащих Тритон X-100 и стабилизированных ультразвуковой обработкой ($n=5, p=0.95$)

Образец	ААС		АЭС-ИСП	
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}}$	s_r
ВАМП "Standart M-8B"	6.22 ± 0.06	0.02	6.28 ± 0.06	0.02
ВАМП "Diesel Turbo"	6.20 ± 0.08	0.01	6.25 ± 0.07	0.01
ТНК "Мотор 20w-50"	6.47 ± 0.07	0.01	6.53 ± 0.07	0.01
Лукойл "Мото 2Т"	6.30 ± 0.07	0.01	6.34 ± 0.06	0.01
Окко "Exol 20w-50 economic"	6.49 ± 0.06	0.01	6.50 ± 0.06	0.01
Окко "Exol diesel city 15w-40"	6.35 ± 0.07	0.01	6.40 ± 0.06	0.01
Бензин А-76	5.00 ± 0.04	0.01	5.05 ± 0.04	0.01
Бензин А-80	1.10 ± 0.04	0.01	1.05 ± 0.04	0.01
Бензин А-95	1.20 ± 0.04	0.01	5.18 ± 0.04	0.01

Метод	Мп, мг/кг	Введено	Найдено	s_r
ААС	6.22	6.00	12.25 ± 0.03	0.02
АЭС-ИСП	6.28	6.00	12.27 ± 0.03	0.02

ВЫВОДЫ. Таким образом, показано, что более полное извлечение марганца из проб нефтепродуктов достигается при использовании водного раствора Тритон X-100 с последующей ультразвуковой обработкой. Применение в качестве стандартного образца состава ацетилацетоната

марганца в водном растворе Тритон-100 позволяет максимально приблизить по химическому составу анализируемый и градуировочный растворы, что повышает прецизионность и правильность определения содержания марганца.

РЕЗЮМЕ. Проведено прободготовку зразків нафтопродуктів з допомогою поверхнево-активних речовин, мікрохвильової та ультразвукової обробки. Методами атомно-абсорційного та атомно-емісійної з індуктивно зв'язаною плазмою спектроскопії визначено вміст мангану, з використанням ацетилацетонату мангану як стандартного зразку складу. Встановлено, що найбільш повно манган вилучається з нафтопродуктів водним розчином Тритон Х-100 (на стадії прободготовки), з подальшою ультразвуковою обробкою. Застосування ацетилацетонату мангану дозволяє наблизити за хімічним складом градуювальні розчини до аналізованих зразків, підвищити прецизійність та правильність результатів визначення мангану.

Ключові слова: манган, ААС- і АЕС-ІСП-спектроскопія, нафтопродукти, ацетилацетонат мангану, Тритон Х-100, ультразвукова прободготовка, метрологічні характеристики.

SUMMARY. The sample preparation of petrochemicals was conducted with the help of surface active compounds, microwave and ultrasound treatment. The manganese content was estimated by the atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma methods using the manganese acetylacetonate as a standard composition sample. The most complete extraction of manganese from petrochemical products was achieved at their ultrasound treatment with aqueous Triton X-100 solution. Application of manganese acetylacetonate as a sample composition standard allows to make chemical composition of the analyzed and calibration solutions closer one to another, to increase the precision and correctness of the manganese detection.

Харьковский национальный университет
им. В.Н.Каразина

Keywords: manganese, atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma spectrometry, petroleum products, manganese acetylacetonate, Triton X-100, ultrasound sample preparation, metrology characteristics.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штыков С.Н. // Журн. аналит. химии. -2000. -55, № 7. -С. 679—686.
2. Штыков С.Н. // Там же. -2002. -57, № 10. -С. 1018—1028.
3. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П. // Журн. прикл. спектроскопии. -2005. -72, № 4. -С. 546—550.
4. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Коряченко О.О. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2005. -Вип. 13(36), № 669. -С. 100—106.
5. Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Соловьева С.Н. // Завод. лаб. Диагностика материалов. -2006. -72, № 1. -С. 12—15.
6. Юрченко О.И., Харенко И.П., Титова Н.П. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2006. -Вип. 14(37), № 731. -С. 120—125.
7. Юрченко О.И., Харенко И.П. // Журн. прикл. спектроскопии. -2007. -74, № 2. -С. 263—266.
8. Юрченко О.И., Титова Н.П., Курочкина Е.С. // Там же. -2010. -77, № 2. -С. 316—320.
9. Юрченко О.И., Титова Н.П., Мандрыка Т.С. и др. // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2011. Хімія. Вип. 20 (43), № 976. -С. 216—221.
10. Колодяжный А.В., Ковальчук Т.Н., Коровин Ю.В., Антонович В.П. // Методы и объекты химического анализа. -2006. -1, № 2. -С. 90—104.
11. Liu L.H., Deng W., Yang B. // Spectroscopy and Spectral Analysis. -2002. -22, № 1. -P. 165—167.
12. Liu L.H., Shen C.Y. // Ibid. -2002. -22, № 4. -P. 687—688.
13. Roseli M. de Souza, Mathias B.M., Scarmínio I.S. // Microchim. Acta. -2006. -153, № 3—4. -P. 219—225.
14. Aucelio R.Q. T. // Spectrochim. Acta. -2007. -№ 62. -P. 1033—1042.

Поступила 12.11.2015