

И. Р. Гагиятуллин, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ В НЕФТИ СЫРОЙ И НЕФТИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

*Ключевые слова:* методика (метод) измерений, массовая концентрация, ванадий, никель, нефть, рентгенофлуоресцентный анализ.

*Предложена методика измерений массовой концентрации ванадия и никеля в нефти методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением. Предложен способ построения градуировочных кривых.*

*Keywords:* method (method) measurements, mass concentration, vanadium, nickel, oil, X-ray fluorescence analysis.

*A method for measuring the mass concentration of vanadium and nickel in oil by XRF analysis with total external reflection. We propose a method for constructing the calibration curves.*

### Введение

Ванадиеносные и никелиносные нефти как с экологической, так и с технико-экономической точки зрения давно привлекают внимание исследователей [1]. Этот интерес обусловлен, главным образом, возрастающим потреблением человечества тяжелых нефтей, которые в настоящее время составляют около 20 % всех добываемых нефтей. В этих нефтях концентрируется преобладающая часть таких металлов, как ванадий, никель, кобальт, хром и т.д.

Одним из путей рационального использования нефти является ее переработка по варианту, учитывающему потенциальную возможность извлечения из этого сырья ценных компонентов, в частности, ванадия и никеля. Содержание ванадия в природных битумах Татарстана находится в пределах 0,01-0,1 % мас., что сопоставимо с его концентрацией в промышленно разрабатываемых рудах. С другой стороны, присутствие в нефтях соединений ванадия является нежелательным, поскольку они вызывают коррозию оборудования, ухудшают параметры вторичных процессов, качество и эксплуатационные свойства готовой продукции. Кроме того, при переработке такого сырья токсичные соединения ванадия, попадая в атмосферу, обостряют экологическую обстановку. Следовательно, извлечение ванадийсодержащих соединений из природных битумов является одной из важных проблем нефтехимии.

Ванадий встречается в нефти в основном в виде ванадилпорфиринов (рис. 1).

Порфирины представляют собой соединения, в которых четыре пиррольных кольца соединены метиновыми мостиками в единую циклическую сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий 4 атома азота. Родоначальник и простейший представитель порфиринов – порфин. В качестве заместителя могут выступать радикалы предельных и непредельных углеводородов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений и т.д. Эти порфирины называются свободными порфириновыми основаниями и в

природе встречаются довольно редко. Обычно порфирины находятся в виде металлокомплексов,

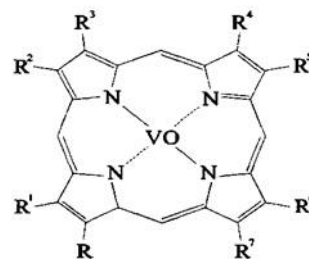


Рис. 1 – Структура ванадилпорфирина

образующихся при замещении иминовых водородов металлом [2].

Основной особенностью металлопорфиринов, в частности ванадилпорфиринов, нефтей является, во-первых, то, что ванадий, входящий в состав ванадилпорфиринов, является ядом для катализаторов в нефтепереработке [3], во-вторых, содержание ванадия сравнимо, а иногда и превышает его содержание в промышленно разрабатываемых рудах, поэтому извлечение ванадия из нефти может стать рентабельным [4, 5], в-третьих, металлопорфирины считаются биомаркерами нефти, т.е. аналогами углеводов, сохранившими особенности строения исходных биологических молекул [6].

Исходя из вышесказанного проблема разработки быстрых и точных методов определения ванадия и никеля в сырой нефти и продуктах её переработки весьма актуальна для нефтяной промышленности. Ванадий и никель оказывают большое влияние на формирование агрегативной структуры нефтей. Определение микроэлементного состава нефтей, в т.ч. содержания ванадия и никеля, представляет интерес для совершенствования технологий нефтеперерабатывающей промышленности в связи с вредным воздействием металлов на процессы нефтепереработки, а также эксплуатационные свойства продуктов нефтепереработки.

Для качественной и количественной определения порфиринов и металлокомплексов обычно используют спектральные методы. В этом аспекте наиболее информативной является электронная (адсорбционная) спектроскопия в видимой (в диапазоне 400-600 нм) и ближней УФ-области [7]. Метод довольно надежно позволяет разобраться в многообразии порфириновых структур и охарактеризовать группы, и даже отдельные соединения.

Для определения содержания металлов в нефти и нефтепродуктах, в частности ванадия и никеля, широко используется фотометрический метод [8, 9], который характеризуется достаточно высокой чувствительностью и селективностью, но, вместе с тем, требует глубокой минерализации или сжигания пробы, длителен, трудоемок.

Применяются методы атомно-абсорбционной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гамма-спектрометрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентного анализа, атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой и др. [10]. Большинство из них характеризуется высокой стоимостью оборудования и его эксплуатации.

С целью упрощения способа анализа, сокращения времени проведения анализа и уменьшения стоимости авторами [11] разработан редокс-потенциометрический метод определения ванадия в нефти и продуктах ее переработки. Потенциометрия имеет такие преимущества как высокая точность, чувствительность, обладает рядом достоинств, связанных с весьма простым аппаратным оформлением независимо от разнообразия конкретных условий аналитических определений, поэтому измерения могут проводиться как в стационарных условиях, так и в полевых, причем они удобны для непрерывного и дистанционного контроля за содержанием определяемого вещества с помощью автоматического оборудования, например, на установках для мониторинга окружающей среды. В качестве арбитражного метода авторы [11] применяли атомно-абсорбционную спектроскопию.

Содержание ванадия и других металлов в нефтях изменяется в широких пределах. По этой причине необходимо изучение нефтей конкретных месторождений, различных скважин и продуктивных горизонтов. Эта специфика вызывает необходимость исследования сотен образцов, в связи с чем возникает проблема использования высокоэкспрессных и чувствительных методов анализа микроэлементов.

### Экспериментальная часть

Для оценки наличия тяжелых металлов (ванадия и никеля) нами предлагается рентгенофлуоресцентный метод анализа (далее – РФА) содержания металлов в нефтях. РФА является более универсальным, чем другие методы, но менее информативным с химической точки зрения,

поскольку не дает сведений о степени окисления, структуре и др. Однако в нашу задачу на данном этапе не входило определение форм нахождения всех микроэлементов.

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

1. Спектрометром рентгенофлуоресцентный S2 PICOFOX (далее – спектрометр), диапазон определяемых элементов от Al до U; энергетическое разрешение (приведенное к K-alpha линии Mn (5,9 КэВ) 155 эВ при скорости счета 1000 имп/с; предел допускаемого относительного СКО выходного сигнала 0,5 %.

2. Весы лабораторные электронные Adventurer Pro модификации AV264 (далее – весы), класс точности I по ГОСТ 24104-2001; НПВ 260 г; НмПВ 0,01 г; дискретность отчета (d) 0,0001 г.

3. Колбы исполнения 2, вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74.

4. Встряхиватель IKA MS 3 digital.

5. Пипетка-дозатор автоматический регулируемого объема объемом 100 мкл, 500 мкл и 10 мкл.

6. Микропробирка типа Эппендорф объемом 2 мл.

7. Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87 или спирт этиловый технический по ГОСТ 17299-78.

8. Бензол по ГОСТ 5955-75.

9. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

10. Кобальт (II) азотнокислый 6-водный (ч.д.а.) по ГОСТ 4528-78.

11. Кварцевые подложки.

В результате выполненных экспериментальных работ предлагается технология получения данных о массовой концентрации тяжелых металлов ванадия и никеля в нефтях методом РФА, включающая в себя следующие последовательные операции:

1. Отбор проб нефти ГОСТ 2517-85;

2. Во избежание искажений результатов анализа за счет испарения бензиновых фракций пробы нефтей с момента отбора на месторождении и до исследования должны храниться в герметично закрытых стеклянных емкостях;

3. Подготавливают спектрометр в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Включают спектрометр в сеть и прогревают не менее 60 мин.

4. Кварцевые подложки промывают и высушивают в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр.

5. Приготовление раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного концентрации 0,2 г/л.

5.1. 0,01 г кобальта (II) азотнокислого 6-водного, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, растворяют в дистиллированной воде и мерной колбе вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки.

6. Подготовка пробы нефти для анализа

6.1. Взвешивают на весах пустую микропробирку типа Эппендорф (далее –

микропробирка) с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы ( $m_0$ ) в граммах.

6.2. Заливают в эту микропробирку с помощью пипетки-дозатора автоматического (далее – пипетка) 0,5 мл спирта и 0,5 мл бензола. Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы ( $m_1$ ) в граммах.

6.3. Заливают в эту микропробирку с помощью пипетки 0,5 мл пробы анализируемой нефти.

Примечание – Перед взятием пробы нефти емкость с анализируемой нефтью встряхивают в течение 20-30 секунд.

Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы ( $m_2$ ) в граммах.

6.4. Заливают в эту микропробирку с помощью пипетки 0,1 мл раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, приготовленного по п.5. Снова взвешивают на весах микропробирку с погрешностью не более 0,0002 г. Записывают значение массы ( $m_3$ ) в граммах.

6.5. Массу анализируемого раствора в пробирке ( $m_{раств}$ , г) находят по формуле

$$m_{раств} = m_3 - m_0, \quad (1)$$

6.4 Массу нефти в анализируемом растворе в пробирке ( $m_{нефть}$ , г) находят по формуле

$$m_{нефть} = m_2 - m_1, \quad (2)$$

6.5 Массу кобальта ( $m(Co(II))$ , мкг) в анализируемом растворе находят по формуле

$$m(Co(II)) = \frac{C_m(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O) \cdot A_r(Co(II)) \cdot V(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)}{M(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)} \cdot 10^6, \quad (3)$$

где  $C_m(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  – массовая концентрация раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, г/л;

$A_r(Co(II))$  – атомная масса кобальта (II), г/моль (58,9332 г/моль);

$V(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  – объем раствора кобальта (II) азотнокислого 6-водного, добавленного в микропробирку, л (0,0001 л);

$M(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$  – молярная масса кобальта (II) азотнокислого 6-водного, г/моль (291,034 г/л);

6.6 Микропробирку с анализируемым раствором ставят на встряхиватель и перемешивают в течение 100 секунд в режиме 1000-1500 об/мин.

6.7 После перемешивания при помощи пипетки отбирают 0,001 мл анализируемого раствора и наносят на кварцевую подложку в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр.

Примечание – Перед нанесением пробы на кварцевую подложку наконечник пипетки-дозатора автоматического промывают анализируемым раствором три раза.

Анализируемый раствор наносят на пять кварцевых подложек. Перед каждым отбором проб для нанесения на кварцевую подложку микропробирку с анализируемым раствором интенсивно встряхивают в течение 10-15 секунд.

6.8 Кварцевые подложки с анализируемым раствором высушивают при комнатной температуре.

### Выполнение измерений и обработка их результатов

Кварцевые подложки после высушивания устанавливают в устройство для подачи проб спектрометра.

В программе Spectra устанавливают режим измерений, приведенный в таблице 1, и проводят измерения в автоматическом режиме в соответствии с инструкцией по эксплуатации на спектрометр.

Таблица 1 – Режим измерений

| Наименование показателя      | Значение                    |
|------------------------------|-----------------------------|
| Продолжительность анализа, с | 500                         |
| Метод                        | Безэталонный (Standartless) |

После проведения измерений в автоматическом режиме и получения спектра на спектре выделяют все присутствующие элементы.

Выбирают режим измерений «Solids».

В графе «Элемент сравнения» выбирают элемент кобальт (II) (Co).

В графе «Единица измерения» выбирают размерность «мг/кг (mg/kg)».

В графе «Масса анализируемого раствора» записывают значение массы, полученного по п. 6.5 ( $m_{раств}$ ) в миллиграммах (мг (mg)).

В графе «Масса кобальта (II) в анализируемом растворе» записывают значение массы кобальта(II), полученного по п. 6.5 ( $m(Co(II))$ , мкг).

Нажимают кнопку «Рассчитать концентрации выделенных элементов».

Из протокола, выдаваемого программой «Spectra» записывают значения массовой концентрации ванадия ( $C_{mSpectra}(V)$ , мг/кг) и никеля ( $C_{mSpectra}(Ni)$ , мг/кг).

Массовую концентрацию ванадия ( $C_{тнефть}(V)$ , мг/кг) и никеля ( $C_{тнефть}(Ni)$ , мг/кг) в анализируемой нефти рассчитывают по формулам

$$C_{тнефть}(V) = \frac{C_{mSpectra}(V) \cdot m_{раств}}{m_{нефть}}, \quad (4)$$

$$C_{тнефть}(Ni) = \frac{C_{mSpectra}(Ni) \cdot m_{раств}}{m_{нефть}}, \quad (5)$$

Проводят обработку результатов пяти измерений в соответствии с ГОСТ Р 8.736 [11].

По данной методике были проанализированы пять образцов нефти. Эти же образцы были проанализированы в Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Сопоставление

результатов анализа двумя методами приведено в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, результаты анализа массовой концентрации ванадия и никеля в нефти методом РФА и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) достаточно близки, что дает повод сделать вывод о том, что разработанная методика анализа может быть использована при анализе нефти на содержание тяжелых металлов в

**Таблица 2 – Сопоставление результатов анализа массовой концентрации ванадия и никеля в нефтях методом РФА и методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)**

| Название образца нефти | Массовая концентрация ванадия, г/100г |        | Массовая концентрация никеля, г/100г |         |
|------------------------|---------------------------------------|--------|--------------------------------------|---------|
|                        | РФА                                   | ААС    | РФА                                  | ААС     |
| 102                    | 0,0104±0,0015                         | 0,0148 | 0,0056±0,0008                        | 0,0029  |
| 104                    | 0,0164±0,0038                         | 0,0204 | 0,00322±0,00073                      | 0,00155 |
| 207                    | 0,012±0,0028                          | 0,013  | 0,0037±0,0010                        | 0,00141 |
| 704                    | 0,0073±0,0016                         | 0,0126 | 0,00206±0,00047                      | 0,00133 |
| 8630н                  | 0,065±0,013                           | 0,062  | 0,0069±0,0025                        | 0,0057  |

нефти в лаборатории РФА ФГБОУ ВПО «КНИТУ», а так же при разработке методики (метода) количественного химического анализа с последующей ее аттестацией

### Заключение

Оценена возможность использования спектрометра S2 PICOFOX для анализа нефти. Процедура приготовления анализируемых растворов проста и не требует использования реактивов, которые могут вносить дополнительные погрешности в подготовку проб. Метод является более экспрессным по сравнению со стандартизованными методами, например, ГОСТ 10364 [8].

Использование предлагаемой технологии в практике изучения металлоносности нефти не только способствует получению однозначных результатов о содержании ванадия и никеля в добываемых нефтях, но также позволяет установлению сырьевых источников для промышленного извлечения и других ценных металлов.

### Литература

1. Насиров, Р. Использование данных по микроэлементам для решения экологических проблем Прикаспийского региона / Р. Насиров, С. П. Солодовников, М. Б.

© И. Р. Гагиятуллин – магистрант каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, ildaryang@rambler.ru; С. А. Бахтеев – канд. хим. наук, асс. той же кафедры; Р. А. Юсупов – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, yusupovraf@yandex.ru.

Килибаев // Нефтяное хозяйство. – 1994. – № 7. – С. 64-65.  
 2. Ахметов А.Ф. К вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях / А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова, О.В. Органюк // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2012. – №5. – С.336-342.  
 3. Filby R.F., Van Berkel G.J. Geochemistry of Metal Complexes in Petroleum, Source Rocks, and Coals: An Overview. In Metal Complexes in Fossil Fuels, edited by R. H. Filby and J. F. Branthaver, ACS Symposium Series, 344, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987, pp. 2 - 39.  
 4. Фахретдинов Р.Н. Металлопорфирины в остаточной нефти некоторых месторождений Башкирии/ Р.Н. Фахретдинов, Г.Г. Халитов, Н.В. Давиденко, Н.К. Ляпина, А.Д. Улендеева, К.С. Фазлутдинов // Нефтехимия. – 1991. – Том 31. – № 6 – С. 776-780.  
 5. Данилов В.И., Усачев Б.П., Усачев В.Н. Об изменении нефтей в залежах в процессе их разработки. Куйбышев, 1983. 126 с.  
 6. Абызгильдин Ю.М., Сюняев З.И., Масагутов Р.М. и др. Влияние минеральных примесей нефтей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 143 с.  
 7. Титов В.И. Особенности состава и свойств остаточных нефтей (обзор) / В.И. Титов, С.А. Жданов // Нефтяное хозяйство – 1989. – № 4. – С. 28.  
 8. ГОСТ 10364-90. Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 10 с.  
 9. Червенчук Г.А. Фотометрическое определение следов ванадия в нефтях Западной Сибири / Г.А. Червенчук, Ю.А. Карбаинов// Известия Томского ордена октябрьской революции и ордена трудового красного знамени политехнического института им. С.М Кирова. – 1976. – Т. 275 – С. 50-52.  
 10. Geisamanda Pedrini Brandao, Reinaldo Calixto de Campos, Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro, Honério Coutinho de Jesus. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry// Spectrochimica Acta Part.2007. B62. P. -962-969.  
 11. Малука Л.М. Определение ванадия (V) в сырой нефти и продуктах ее переработки редокс-потенциометрическим методом / Л.М. Малука, И.Г. Янкина // Заводская лаборатория. – 2013. – №1. – С.7-11.  
 12. ГОСТ Р 8.736–2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2013. – 24 с.