

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-7-7-15>

ПРЯМОЕ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В БЕНЗИНЕ, КЕРОСИНЕ И РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Дарья Александровна Коркина, Николай Николаевич Делятинчук*, Илья Львович Гринштейн

ООО «Аналит Продактс», Россия, 199106, г. Санкт-Петербург, ул. Линия 26-я, 15-2, А; *e-mail: lab@analit-spb.ru

Статья поступила 18 апреля 2019 г. Поступила после доработки 20 мая 2019 г. Принята к публикации 27 мая 2019 г.

Прямой анализ нефтепродуктов, органических растворителей и топлив методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой зачастую возможен только в режиме радиального обзора плазмы и требует использования специальных систем ввода пробы, конструкция которых существенно зависит от физических свойств пробы, в частности, ее летучести и вязкости. Наиболее проблемными объектами анализа являются легколетучие фракции нефти и соответствующие нефтепродукты (нафта, бензин), а также тяжелые и вязкие фракции и нефтепродукты (вакуумный газойль, мазут, густые смазочные масла). В данной работе рассмотрена возможность прямого анализа проб на основе бензина, керосина и смазочных масел, растворенных в керосине, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Исследованы возможности применения различных конфигураций систем ввода образцов и режимов обзора плазмы вертикально расположенной горелки для прямого анализа проб на основе керосина и бензина. Продемонстрировано значительное улучшение чувствительности определения ряда элементов в бензине и керосине за счет использования аксиального обзора плазмы при оптимальных конфигурациях систем ввода и режимах горения плазмы.

Ключевые слова: элементный состав; атомно-эмиссионный анализ; ИСП-АЭС; бензин; керосин; масла; нефтепродукты; аксиальный обзор плазмы; радиальный обзор плазмы.

DIRECT HIGH SENSITIVE DETERMINATION OF ELEMENTS IN GASOLINE, KEROSENE, AND MINERAL OIL SOLUTIONS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Daria A. Korkina, Nikolai N. Deliatinchuk*, Ilya L. Grinshtein

LTD Analit Produkts, 15-2, A, Liniya 26-ya st., St. Petersburg, 199106, Russia; *e-mail: lab@analit-spb.ru

Received April 18, 2019. Revised May 20, 2019. Accepted May 27, 2019.

Direct ICP-AES analysis of petroleum products, organic solvents and fuels is oftentimes possible only in the mode of radial plasma viewing and requires the use of special sample injection systems, the design of which depends significantly on the physical properties of the sample, in particular, on its volatility and viscosity. Volatile oil fractions and products (naphtha, gasoline), as well as and heavy and viscous oil fractions of and petroleum products (vacuum gas oil, fuel oil, thick lubricating oils) are the most problematic objects of analysis. We consider the possibility of direct analysis of the samples based on gasoline, kerosene and lubricating oils dissolved in kerosene using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The possibility of using various configurations of sample injection systems and modes of plasma viewing of vertically located torch for direct analysis of the samples based on kerosene and gasoline is considered. A significant improvement in the sensitivity of determination of the elements in gasoline and kerosene using an axial plasma viewing combined with optimal configurations of sample introduction systems and plasma burning modes is demonstrated.

Keywords: elemental analysis; atomic emission spectrometry; ICP-AES; gasoline; kerosene; oils; petrochemical; axial plasma viewing; radial plasma viewing.

Введение

Определение элементного состава нефти и нефтепродуктов — интенсивно развивающаяся область инструментальной аналитической химии. Перечень элементов, определяемых в нефтях на различных этапах нефтепереработки и при контроле качества готовых нефтепродуктов, постоянно расширяется, а необходимые пределы обнаружения (ПО) снижаются из-за ужесточения экологических и технологических требований. Многие элементы, содержащиеся в продуктах переработки нефти даже в следовых количествах, являются каталитическими ядами, некоторые вызывают интенсивную коррозию оборудования, информация о содержании других необходима при изучении механизмов образования нефти [1, 2].

Наиболее распространенными и чувствительными методами определения элементного состава нефтепродуктов являются атомно-спектральные: различные варианты атомно-абсорбционного анализа (ААС), атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [2, 3]. В табл. 1 приведены характеристики ряда действующих нормативных документов (НД) по определению микропримесей элементов в различных нефтепродуктах [4 – 20]. Метод ИСП-АЭС существенно превосходит по чувствительности метод ААС с атомизацией в пламени (ПААС) и, будучи многоэлементным методом с широким (5 – 6 порядков величины) динамическим диапазоном определяемых концентраций, обладает значительным преимуществом перед одноэлементным методом ААС по скорости и возможности одновременного определения большого количества элементов, содержащихся в пробе нефтепродукта в разных концентрациях [2, 3, 21]. Методически ИСП-АЭС существенно проще, а экономически — дешевле, чем ИСП-МС, и его более широкое использование для анализа нефтепродуктов было бы чрезвычайно желательно. Однако по чувствительности ИСП-АЭС уступает и ИСП-МС [22, 23], и ААС с электротермической атомизацией (ЭТААС) [1 – 3]. Этот недостаток усугубляется тем, что при прямом анализе проб с органической основой используют, как правило, наименее чувствительный вариант ИСП-АЭС — с радиальным обзором плазмы [1, 24, 25], чтобы уменьшить влияние основы и избежать интенсивного отложения углерода на оптических деталях [26 – 28]. Кроме того, при прямом вводе проб большинства нефтепродуктов горение плазмы становится неустойчивым, что дополнительно затрудняет анализ. Для уменьшения этих эффектов к распылительному и вспомогательному газам плазменной горелки добавляют кислород [29]. Однако это требует ис-

пользования специальных газовых смесей, горелок специальных конструкций, а самое главное — не решает проблемы при прямом анализе ряда продуктов.

В результате более чувствительный вариант ИСП-АЭС с аксиальным обзором плазмы используют в основном только после предварительного разбавления, снижающего чувствительность анализа, или после более сложной пробоподготовки, существенно удлиняющей и усложняющей процедуру анализа и уменьшающей надежность результатов. Именно поэтому ИСП-АЭС обычно применяют для определения в нефтепродуктах элементов с относительно высокими содержаниями, таких как V, Ni, или для предварительного скрининга уровней содержания различных элементов [1, 2, 30 – 31] с пределами обнаружения на уровне 200 ppb и выше. По той же причине в литературе практически отсутствуют данные по прямому определению элементного состава легких фракций нефтепродуктов, таких как бензин и нефтя, методами ИСП-АЭС: использование ИСП-АЭС в режиме радиального обзора плазмы не обеспечивает необходимых пределов обнаружения большинства элементов, а применение аксиального режима обзора плазмы для прямого анализа бензина и нефти невозможно или настолько затруднено, что вести речь о сколько-нибудь серийном анализе не приходится.

Следует отметить, что увеличение чувствительности ИСП-АЭС анализа проб со сложной органической основой за счет прямого ввода в сочетании с аксиальным обзором плазмы было бы актуально не только для нефтепродуктов, но и для многих других объектов, таких как растворы или экстракты на органической основе [32 – 35], различные органические растворители, биологические и пищевые пробы, а также при использовании ИСП-спектрометра в качестве детектора для ВЭЖХ [36] при определении химических форм элементов.

В данной работе показана возможность использования ИСП-спектрометра с вертикальной горелкой и пламегасителем со встречным потоком аргона для прямого ИСП-АЭС анализа углеводородных топлив и растворов минеральных масел в режиме аксиального обзора плазмы.

Экспериментальная часть

Аппаратура, стандартные образцы, реактивы и условия измерений. Измерения проводили с помощью стандартного ИСП-спектрометра ICPE-9820 Shimadzu с вертикально расположенной горелкой, двойным обзором плазмы и погружаемым в плазму водоохлаждаемым конусным пламегасителем, обеспечивающим встречную продувку холодной зоны плазмы узкой струей

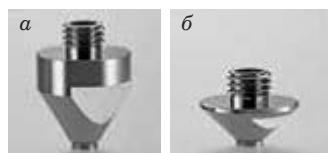


Рис. 1. Охлаждаемые конусы-пламегасители L2 (а) и S2 (б), располагаемые над горелкой спектрометра ICPE-9820

Fig. 1. Cooled cones L2 (a) and S₂ (b) located above the torch of an ICPE-9820 spectrometer

аргона, тем самым удаляя с оптического пути ее центральную холодную часть. Использовали два типа стандартных пламегасителей: S2 длиной 10 мм и L2 длиной 23 мм (рис. 1). В рабочем положении при использовании одной и той же горелки глубина погружения в плазму пламегасителя S2 была на 10 мм меньше, чем L2 (рис. 2).

Использовали радиальный и аксиальный режимы обзора плазмы, стандартную трехканальную горелку для работы с органическими пробами или четырехканальную горелку для работы со стандартной приставкой дожига органики производства компании Shimadzu. Схема конструкции использованной приставки для дожига органики приведена на рис. 3. Для ее работы использовали газовую смесь, содержащую 70 % аргона и 30 % кислорода.

В табл. 2 приведены конфигурации систем ввода, режимы обзора плазмы и параметры работы спектрометра при анализе проб на основе керосина и бензина. Для проб на основе керосина использовали распылительную камеру Скотта,

Таблица 1. Характеристики ряда нормативных документов для определения элементов в нефти и нефтепродуктах
Table 1. Characteristics of a number of regulatory documents for determination of the elements in petroleum and petroleum products

Наименование НД	Анализируемые продукты	Метод анализа	Пробоподготовка	Определяемые элементы	Диапазон определяемых значений, мг/кг	Пределы обнаружения, мг/кг
ГОСТ Р 52666 [4]	Смазочные масла	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Ba, Ca, Mg, Zn	20 – 10 000	~10
ГОСТ Р 51925 [5]	Бензины	ПААС	Прямой ввод	Mn	0,25 – 40	0,25
EN 237 [6]	Бензины	ПААС	Прямой ввод	Mn	2,5 – 10	~1
ASTM D 5863 [7]	Сырые нефти и отработанные топливно	ПААС	Кислотное разложение, разбавление органическими растворителями	Ni, V, Fe, Na	1 – 50	~1
ASTM D 5184 [8]	Топливные масла	ПААС	Озоление в пламени	Al, Si	5 – 250	5 – 10
ASTM D 3605 [9]	Турбинное топливо	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Na, Pb, Ca, V	0,1 – 100	0,1 – 1
ASTM D 4628 [10]	Отработанные масла	ПААС	Разбавление органическими растворителями	Ba, Ca, Mg, Zn	0,1 – 100	0,1 – 1
UOP 952 [11]	Бензин, лигроин	ЭТААС	Экстракция HNO ₃	Cu	—	0,005
ASTM D 6732 [12]	Ракетное топливо	ЭТААС	Прямой ввод	Cu	0,005 – 100	0,005
UOP 986 [13]	Тяжелые нефтяные фракции	ЭТААС	Микроволновое разложение	As	0,05 – 10	0,05
ASTM D 4951 [14]	Смазочные масла	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Ba, V, Ca, Cu, Mg, Mo, P, S, Zn	10 – 150	~1
ASTM D 7111 [15]	Дизельное топливо	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Na, Si, Ag, Ti, V, Zn	0,1 – 100	0,1 – 20
ASTM D 5708 [16]	Сырая нефть	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Ni, V, Fe	—	~0,1
UOP 549 [17]	Бензины	ИСП-АЭС	Разбавление органическими растворителями	Na	0,3 – 1000	0,3
UOP 699 [18]	Сжиженный газ	ИСП-АЭС	Прямой ввод	Na	0,1 – 10	0,1
UOP 1005 [19]	Широкий спектр нефтепродуктов	ИСП-МС	Кислотное разложение	Al, As, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pd, P, Pt, K, Na, Sr, Sn, Ti, V, Zn, Zr	0,05 – 100	~0,01 – 0,02
UOP 1006 [20]	Топлива	ИСП-МС	Кислотное разложение	Si	0,2 – 10	0,1

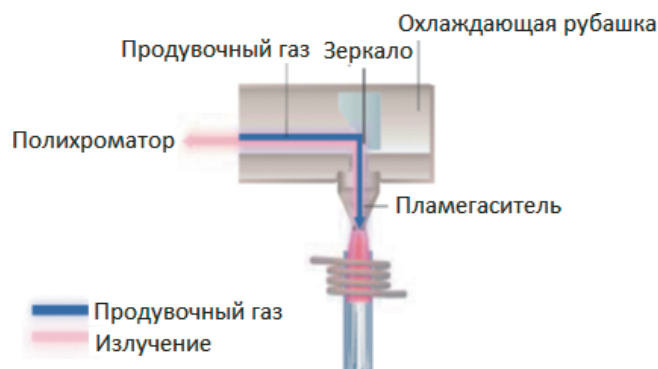


Рис. 2. Схема расположения пламегасителя в аксиальном режиме обзора плазмы

Fig. 2. Layout of the cones in the axial mode of plasma overview

а для проб бензина — охлаждаемую до $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ распылительную камеру циклонного типа IsoMist. Во всех случаях применяли гидрозатвор для циклонных камер и стандартный концентрический распылитель типа 10 UES, устанавливали скорость вращения встроенного четырехканального перистальтического насоса 20 мин^{-1} , мощность генератора — 1,4 кВт, поток плазмообразующего газа — 18 л/мин, высокочувствительный режим детектирования, время экспозиции — 15 с и промывку системы ввода в течение 70 с. Использовали условия измерений, обеспечивающие максимальную стабильность плазмы и максимальную чувствительность определения большинства элементов для различных конфигураций систем ввода и режимов обзора. В ка-

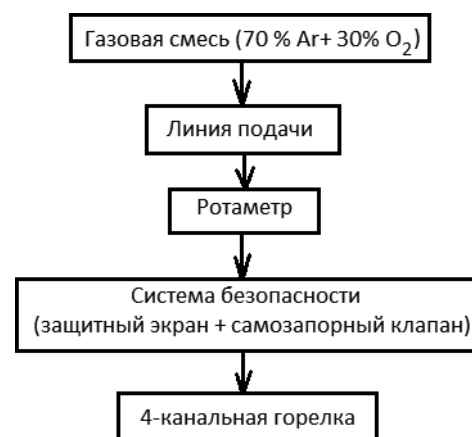


Рис. 3. Схема конструкции приставки для дожига органики производства компании Shimadzu

Fig. 3. Design of argon and oxygen gas mixture supply add-on unit (Shimadzu)

честве растворителей применяли керосин марки ТС-1 и *o*-ксилол. Градуировочные растворы готовили на основе стандартного образца Conostan S-21+2, разбавленного соответствующим растворителем (керосином или ксилолом).

Объекты исследования, пробоподготовка, приготовление градуировочных растворов. Анализировали растворенные в керосине марки ТС-1 пробы смазочного масла и бензин с октановым числом 95. Смазочное масло разбавляли керосином в 25 – 250 раз в зависимости от содержания определяемых элементов. Пробы бензина с октановым числом 95 вводили в прибор без предварительного разбавления.

Таблица 2. Конфигурации систем ввода пробы, режимы обзора плазмы и параметры работы спектрометра при анализе смазочного масла, растворенного в керосине (ксилоле), и бензина

Table 2. Configurations of the sample injection system, plasma viewing modes and parameters of the spectrometer operation when analyzing lubricating oil dissolved in kerosene (xylene) and gasoline samples

Характеристика	Номер конфигурации системы						
	1	2	3	4	5	6	7
Анализируемый образец	Раствор смазочного масла в керосине				Бензин		
Режим обзора	Радиальный	Аксиальный	Аксиальный	Радиальный	Аксиальный	Аксиальный	Аксиальный
Пламегаситель	—	S2	L2	—	S2	S2	L2
Приставка для дожига органики	-	-	+	-	-	+	+
Горелка	Стандартная	Стандартная	Четырехканальная	Для летучих органических растворителей	Для летучих органических растворителей	Четырехканальная	Четырехканальная
Поток вспомогательного газа, л/мин	1,50	1,40	1,40	1,50	1,40	1,40	1,40
Поток газа-носителя, л/мин	0,70	0,55	0,40	0,70	0,55	0,40	0,55
Поток смешанного газа, л/мин	0	0	0,15	0	0	0,15	0,55

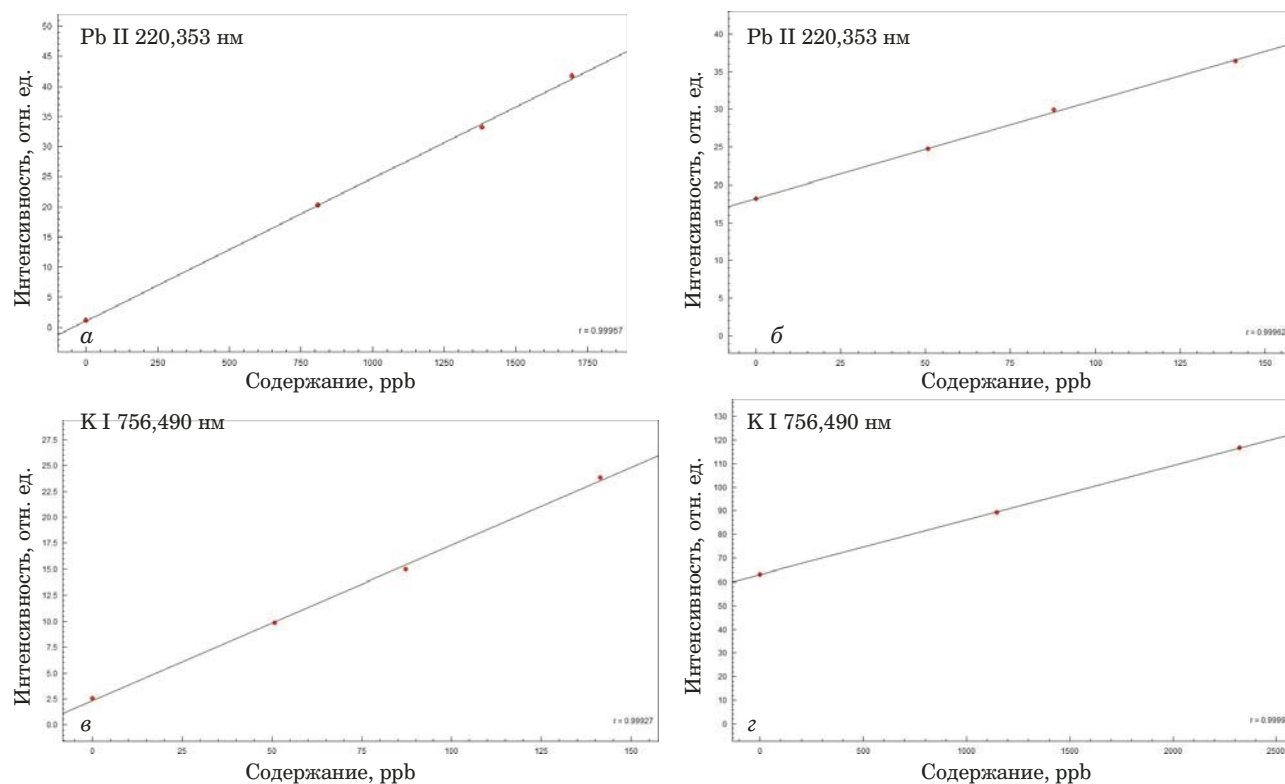


Рис. 4. Градуировочные зависимости для определения свинца по линии Pb II 220,353 нм в пробах на основе керосина, полученные при радиальном (а) и аксиальном (б) обзоре плазмы, а также для определения калия по линии K I 766,490 нм, полученные при аксиальном обзоре плазмы с приставкой для дожига органики (в) и без нее (г)

Fig. 4. Calibration curves for Pb and K determination in kerosene-based samples: a) Pb II 220.353 nm, radial view; b) Pb II 220.353 nm, axial view; c) and d) K I 766.490 nm, obtained for axial plasma view with and without using argon and oxygen gas mixture supply add-on unit, respectively

Для построения градуировочных зависимостей в спектрометр вводили градуировочные растворы, полученные последовательным разбавлением стандартного раствора Conostan S-21+2 в керосине и бензине соответственно. Контроль правильности результатов анализа проводили методом добавок, также используя стандартный раствор Conostan S-21+2. В пробы бензина непосредственно перед проведением измерений вводили добавки стандартного образца Conostan S-21+2.

Обсуждение результатов

В исследованных пробах определяли Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Li, Ni, P, Cd, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn.

Из всех параметров работы спектрометра на стабильность плазмы и значения пределов обнаружения значительнее всего влияли мощность ВЧ-генератора и значение потока газа, несущего пробу. Снижение скорости потока распыляющего газа и скорости подачи раствора дополнительно увеличивало интенсивности аналитических линий за счет уменьшения количества испаряющегося растворителя и пробы. Уменьшение количества образца, вводимого в газообразном состоя-

нии в плазму, также способствовало получению оптимальных параметров плазмы. При использовании приставки для дожига органики значительное влияние на ПО оказывала величина потока смешанного газа: например, для улучшения чувствительности определения щелочных металлов ее значение увеличивали до 0,55 л/мин.

При выборе аналитических линий для определения разных элементов учитывали литературные данные о спектрах органических растворителей. В работе [37] при распылении в плазму различных органических растворителей (более 30) наблюдали полосы следующих молекул: $CN \geq C_2 \geq CS > OH > NO(\gamma) > CH > NH \geq CCl$ (порядок расположения соответствует уменьшению интенсивностей соответствующих полос). При этом область 190 – 300 нм в значительной степени свободна от спектральных помех со стороны органических растворителей: здесь присутствуют лишь слабые полосы NO с максимумами на длинах волн 204,70; 215,49; 226,94; 237,02; 259,57 и 272,22 нм. Авторы работы [37] отмечают, что ПО элементов в органических растворах существенно хуже, чем в водных, если 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) возможны спектральные помехи от CN, C_2 и аргоновых линий.

Длины волн аналитических линий выбирали с помощью программного обеспечения ICPE-9820, которое автоматически определяло спектральную линию, позволяющую получить минимальный предел обнаружения для каждого элемента (т.е. с максимальным соотношением сигнал – фон и максимально свободную от помех).

На рис. 4 в качестве примера представлены градуировочные зависимости для определения свинца в пробах на основе керосина ТС-1, полученные без приставки для дожига при радиальном (а) и аксиальном (б) обзоре плазмы, а также градуировочные зависимости для определения калия при аксиальном обзоре с приставкой для дожига органики (в) и без нее (г). Из рисунка видно, что для построения градуировочных зависимостей и получения коэффициентов корреля-

ции лучше, чем 0,999, в случаях (а) и (г) необходимо было использовать градуировочные растворы с концентрацией определяемых элементов на порядок величины больше, чем в случаях (б) и (в). То же справедливо и для градуировочных зависимостей при анализе бензина.

В табл. 3 приведены пределы обнаружения ряда элементов в пробах смазочного масла, разбавленных керосином, полученные при использовании различных конфигураций систем ввода и режимов наблюдения за плазмой.

В табл. 4 приведены пределы обнаружения элементов, для которых наблюдали значительное улучшение чувствительности при переходе от радиального обзора к аксиальному, полученные при анализе проб неразбавленного бензина без использования системы дожига органики. Для Ba, Mn, Mg, P, Pb и Ti пределы обнаружения при аксиальном и радиальном обзоре были сопоставимы.

Таблица 3. Пределы обнаружения элементов в растворенном в керосине минеральном масле для различных конфигураций системы ввода и наблюдения за плазмой спектрометра ICPE-9820

Table 3. Limits of the element detection in the mineral oil dissolved in kerosene for various configurations of sample injection system and modes of observing plasma of an ICPE-9820 spectrometer

Определяемый элемент	Длина волны аналитической линии, нм	Предел обнаружения, мкг/кг		
		Конфигурация 1 (радиальный обзор)	Конфигурация 2 (аксиальный обзор, пламегаситель S2)	Конфигурация 3 (аксиальный обзор, пламегаситель L2, приставка для дожига органики)
Калий (K)	766,490	676	30	3
Натрий (Na)	589,592	33	14	1
Литий (Li)	670,784	26	2	0,8
Серебро (Ag)	338,289	17	2	3
Алюминий (Al)	167,081	45	12	13
Бор (B)	249,678	34	3	3
Барий (Ba)	233,527	5	1	0,3
Кальций (Ca)	393,366	0,5	0,4	0,2
Кадмий (Cd)	226,502	3	0,6	0,2
Хром (Cr)	205,552	7	2	1
Медь (Cu)	324,754	5	3	0,4
Железо (Fe)	238,204	5	1	1
Магний (Mg)	279,553	0,2	0,02	0,01
Марганец (Mn)	259,373	1	0,3	0,1
Молибден (Mo)	202,030	8	2	2
Никель (Ni)	221,647	7	2	3
Фосфор (P)	213,618	6	13	3
Свинец (Pb)	220,353	20	4	12
Кремний (Si)	288,158	10	2	5
Олово (Sn)	189,989	35	8	≥ 141
Титан (Ti)	334,941	1	0,9	0,2
Ванадий (V)	292,402	4	2	2
Цинк (Zn)	202,548	5	1	0,2

В табл. 5 приведены пределы обнаружения щелочных металлов, полученные при анализе проб бензина с использованием приставки для дожига органики. В этом случае пробы перед введением разбавляли керосином в соотношении 1:1.

Во всех случаях значения ПО рассчитывали по 3 σ -критерию по результатам четырех параллельных определений 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; $I_{ст+ф}$, $I_{ф}$ — значения интенсивности пика определяемого элемента и фона под ним соответственно; 3σ — значение утроенного стандартного отклонения сигнала чистого растворителя на длине волны аналитической линии.

Так как содержания элементов в проанализированных бензине и керосине без добавок были ниже пределов обнаружения, для оценки правильности полученных результатов проводили анализ пробы бензина и керосина с добавками известного количества стандартного раствора Conostan S-21+2 (содержание каждого из определяемых элементов во внесенной добавке составляло 87 мкг/кг). В табл. 6 приведены доверительные интервалы, в которые с вероятностью 95 % попадают результаты анализа проб бензина ИА-95 и керосина марки ТС-1 с добавкой без использования приставки для дожига органики. При этом в данный интервал не попадает не более 20 % результатов (при выборке из результатов 15 параллельных определений).

Из табл. 3 – 5 видно, что при анализе проб на основе керосина и бензина для большинства элементов наилучшие пределы обнаружения получаются при использовании радиального режима обзора плазмы. В то же время при анализе бензина без приставки для дожига органики не наблюдали улучшения пределов обнаружения для следующих элементов: Ва, Мп, Мг, Р, Рb и Тi. В слу-

чае спектрометра с вертикально расположенной горелкой, системой устранения (вскрытия) холодной зоны плазмы встречной струей аргона (аргоновым ножом) и изменяемой геометрией охлаждаемых конусных пламегасителей становится возможным проведение прямого анализа проб на основе углеводородных топлив в аксиальном режиме обзора плазмы как с использованием дополнительной приставки для дожига органики, так и без какого-либо дополнительного оборудования. В последнем случае следует использовать короткий пламегаситель типа S2, что исключает осаждение сажи на конусе. Как видно из данных

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов в бензине для различных конфигураций системы ввода спектрометра ICPE-9820 без использования приставки для дожига органики

Table 4. Limits of the element detection in gasoline for various injection configurations for an ICPE-9820 spectrometer without using argon and oxygen gas mixture supply add-on unit

Определяемый элемент	Длина волны, нм	ПО, мкг/кг	
		Конфигурация 4 (радиальный обзор, без дожига)	Конфигурация 5 (аксиальный обзор, без дожига, пламегаситель S2)
Серебро (Ag)	338,289	30	10
Алюминий (Al)	396,153	66	16
Бор (B)	249,678	17	10
Кальций (Ca)	396,847	1	0,6
Кадмий (Cd)	228,802	11	0,5
Хром (Cr)	267,716	5	0,1
Медь (Cu)	324,754	3	0,4
Железо (Fe)	259,940	5	0,1
Молибден (Mo)	281,615	25	6
Никель (Ni)	221,647	38	9
Кремний (Si)	251,611	18	8
Олово (Sn)	283,999	37	35
Ванадий (V)	290,882	14	3
Цинк (Zn)	213,856	8	3

Таблица 5. Пределы обнаружения щелочных металлов в бензине для различных конфигураций системы ввода спектрометра ICPE-9820

Table 5. Limits of alkali metal detection in gasoline for various injection configurations of an ICPE-9820 spectrometer

Определяемый элемент	Длина волны, нм	ПО, мкг/кг		
		Конфигурация 4 (радиальный обзор, без дожига)	Конфигурация 6 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, приставка для дожига органики)	Конфигурация 7 (аксиальный обзор, пламегаситель L2, приставка для дожига органики)
Калий (K)	766,490	777	141	212
	769,896	461	613	102
Натрий (Na)	558,995	222	48	54
	589,592	254	256	98

табл. 3, при использовании стандартной вертикально расположенной горелки для анализа органических растворов в аксиальном режиме обзора плазмы с коротким пламегасителем для большинства исследованных элементов пределы обнаружения улучшаются в 2 – 270 раз по сравнению с полученными в режиме радиального обзора. Для большинства элементов значения ПО при аксиальном обзоре плазмы лежат в диапазоне от 0,1 до 10 ppb, что сравнимо с ПО для водных растворов. Лишь при определении некоторых элементов в бензине (Ba, Mg, Mn, P, Pb и Ti) улучшения не наблюдали или оно было незначительным.

Помимо этого, значительное улучшение пределов обнаружения щелочных элементов, в особенности Na и K, можно получить, используя приставку для дожига органики. Из табл. 3, 5 видно, что можно добиться существенного (в 3 – 200 раз) улучшения чувствительности определения Na и K в пробах керосина и бензина при ее

Таблица 6. Результаты анализа проб бензина АИ-95 и керосина ТС-1 с внесенной добавкой 87 мкг/кг

Table 6. Results of the analysis of gasoline and kerosene samples with an analyte additive 87 µg/kg

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Содержание элемента в бензине с добавкой, мкг/кг	
		Конфигурация 5 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, без дожига органики)	Конфигурация 2 (аксиальный обзор, пламегаситель S2, без дожига органики)
Серебро (Ag)	338,289	90 ± 3	85 ± 3
Алюминий (Al)	396,153	89 ± 3	93 ± 4
Бор (B)	249,678	85 ± 2	84 ± 3
Барий (Ba)	233,527	91 ± 3	89 ± 2
Кальций (Ca)	396,847	88 ± 3	84 ± 2
Кадмий (Cd)	228,802	90 ± 2	87 ± 2
Хром (Cr)	205,552	92 ± 3	88 ± 2
Медь (Cu)	324,754	86 ± 3	84 ± 2
Железо (Fe)	259,940	84 ± 3	85 ± 3
Магний (Mg)	279,553	87 ± 2	89 ± 2
Марганец (Mn)	257,610	85 ± 2	91 ± 3
Молибден (Mo)	281,615	92 ± 3	83 ± 3
Никель (Ni)	221,647	95 ± 4	80 ± 3
Фосфор (P)	213,618	<П.О.	97 ± 4
Свинец (Pb)	220,353	<П.О.	82 ± 4
Кремний (Si)	251,611	88 ± 2	92 ± 3
Олово (Sn)	283,999	96 ± 5	95 ± 4
Титан (Ti)	334,941	92 ± 3	83 ± 4
Ванадий (V)	290,882	85 ± 3	87 ± 2
Цинк (Zn)	213,856	89 ± 2	85 ± 2

использовании в аксиальном режиме обзора относительно анализа в радиальном режиме. Для Li в керосине при использовании аксиального режима обзора плазмы с четырехканальной горелкой и приставкой для дожига органики ПО снижается до 0,8 ppb, а со стандартной трехканальной горелкой и коротким пламегасителем — до 2 ppb. Использование приставки для дожига органики при прямом анализе проб на основе керосина также дополнительно улучшает пределы обнаружения таких элементов, как Ba, Cd, Cu, Mn, Ti, Zn. При этом введение в плазму кислорода приводит к ухудшению пределов обнаружения для некоторых аналитических линий, которые находятся в коротковолновой области, в связи с большим количеством спектральных помех от кислородсодержащих молекул, образующихся в плазме [37].

Заключение

Таким образом, предложенный авторами вариант метода ИСП-АЭС с вертикально расположенной горелкой, погружаемым в плазму пламегасителем с аргоновым ножом, прямым вводом органических проб и аксиальным режимом обзора плазмы открывает широкие возможности для определения следовых концентраций элементов в нефтепродуктах. Он характеризуется высокой экспрессностью по сравнению с методами, основанными на предварительном разложении органической матрицы: время анализа одного образца предложенным методом составляет не более 7 мин. Отсутствие пробоподготовки снижает вероятность загрязнения пробы и потери определяемых элементов.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность компании «СЖС Восток», предоставившей некоторые пробы для проведения исследований.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Kishore Nadkarni R. A., ed.** Elemental Analysis of Fuels and Lubricants: Recent Advances and Future Prospects. — Baltimore, MD: ASTM International, 2005. — 275 p.
2. **Keshore Nadkarni R. A., Bover W. J.** Bias Management and Continuous Quality Improvements. Committee D02's Proficiency Testing / ASTM Standardization News. 2004. Vol. 32. N 6. P. 36 – 39.
3. **Speight J. G.** Handbook of Petroleum Analysis. Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, Vol. 158. — John Wiley & Sons, 2001. — 474 p.
4. RF State Standard GOST R 52666–2006. Lubricating oils. Determination of barium, calcium, magnesium and zinc concentrations by atomic absorption spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2007. — 11 p. [in Russian].

5. RF State Standard GOST R 51925–2011. Gasolines. Determination of manganese by atomic absorption spectroscopy. — Moscow: Standartinform, 2012. — 7 p. [in Russian].
6. RF State Standard GOST R EN 237:2004. Liquid petroleum products. Petrol. Determination of low lead concentrations by atomic absorption spectrometry. — Moscow: Standartinform, 2008. — 7 p. [in Russian].
7. ASTM D 5863–00a(2016). Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5863.htm> (accessed May 27, 2019).
8. ASTM D 5184–12(2017). Standard Test Methods for Determination of Aluminum and Silicon in Fuel Oils by Ashing, Fusion, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, and Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5184.htm> (accessed May 27, 2019).
9. ASTM D 3605–17. Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy. <https://www.astm.org/Standards/D3605.htm> (accessed May 27, 2019).
10. ASTM D 4628–16. Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D4628.htm> (accessed May 27, 2019).
11. UOP 952–97. Trace Lead in Gasolines and Naphthas by GF-AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP952.htm> (accessed May 27, 2019).
12. ASTM D 6732–04(2015). Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/UOP952.htm> (accessed May 27, 2019).
13. UOP 986–08. Arsenic in Heavy Petroleum Fractions using Microwave Digestion and Graphite Furnace-AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP986.htm> (accessed May 27, 2019).
14. ASTM D 4951–14. Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D4951.htm> (accessed May 27, 2019).
15. ASTM D 7111–16. Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <https://www.astm.org/Standards/D7111.htm> (accessed May 27, 2019).
16. ASTM D 5708–15. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. <https://www.astm.org/Standards/D5708.htm> (accessed May 27, 2019).
17. UOP 549–09. Sodium in Petroleum Distillates by ICP-OES or AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP549.htm> (accessed May 27, 2019).
18. UOP 699–09. Sodium in Liquefied Petroleum Gas by ICP-OES or AAS. <https://www.astm.org/Standards/UOP699.htm> (accessed May 27, 2019).
19. UOP 1005–14. Trace Metals in Organics by ICP-MS. <https://www.astm.org/Standards/UOP1005.htm> (accessed May 27, 2019).
20. UOP 1006–14. Trace Silicon in Petroleum Liquids by ICP-MS. <https://www.astm.org/Standards/UPO1006.htm> (accessed May 27, 2019).
21. **Gutiérrez Sama S., Barrère-Mangote C., Bouyssière B.** Recent trends in element speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions / *Trends Anal. Chem.* 2018. Vol. 104. P. 69 – 76.
22. **Kroisa M., Kobler Waldisa J., Lindera H.** Investigation of fuel crude by means of ICP-MS and TEM Ines Günther-Leopolda / *Sousan Abolhassani Procedia Chemistry.* 2012. Vol. 7. P. 673 – 678.
23. **Walkner C., Gratzner R., Meisel T., Bokhari S. N. H.** Multi-element analysis of crude oils using ICP-QQQ-MS/ *Org. Geochem.* 2017. Vol. 103. P. 22 – 30.
24. **Mitić M., Pavlović A., Tošić S., et al.** Optimization of simultaneous determination of metals in commercial pumpkin seed oils using inductively coupled atomic emission spectrometry / *Microchem. J.* 2018. Vol. 141. P. 197 – 203.
25. **Gazulla M., Rodrigo M.** Determination of Phosphorus in Crude Oil and Middle Distillate Petroleum Products by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry / *Anal. Lett.* 2017. Vol. 50. N 15. P. 217 – 221.
26. **Kralj P., Veber M.** Investigation into Nonspectroscopic effects of organic compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry / *Acta Chim. Slov.* 2003. Vol. 50. N 4. P. 633 – 644.
27. **McCurdy E., Potter D.** Techniques for the analysis of organic chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2002. <http://www.youngin.com/application/AN-0809-0095EN.pdf> (accessed May 27, 2019).
28. **Larsen E. H., Stürup S.** Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. N 10. P. 1099 – 1105.
29. **Maryutina T. A., Musina N. S.** Determination of metals in heavy oil residues by inductively coupled plasma atomic emission spectrum / *J. Anal. Chem.* 2012. Vol. 67. N 10. P. 862 – 867.
30. **Poirier L., Nelson J., Leong D., et al.** Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution Energy Fuels / *J. Am. Chem. Soc.* 2016. P. 3783 – 3790.
31. **Lienemann C. P., Dreyfus S.** Trace Metal Analysis in Petroleum Products: Sample Introduction Evaluation in ICP-OES and Comparison with an ICP-MS / *Oil Gas Sci. Technol.* 2007. Vol. 62. N 1. P. 69 – 77.
32. **Venkatesh Iyengar G., Subramanian K. S., Woititz J. R. W.** Element Analysis of Biological Samples: Principles and Practices. Vol. II. — NY: CRC Press, 1997. — 272 p.
33. **Nelms S. M., ed.** Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. — Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2005. — 485 p.
34. **Taylor H. E.** Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. Practices and Techniques. — Boston: Academic press, 2001. — 306 p.
35. **Boorn A. W., Cresser M. S., Browner R. F.** Evaporation characteristics of organic solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry / *Spectrochim. Acta. Part B*, 1990. Vol. 35. N 11 – 12. P. 823 – 832.
36. **Sutton K., Sutton R. M. C., Caruso J. A.** Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for chromatography and capillary electrophoresis / *J. Chromatogr. A.* 1997. Vol. 789. N 1 – 2. P. 85 – 126.
37. **Yen T. F., ed.** Chemical aspects of metals in native petroleum / The role of metals in petroleum. — Ann Arbor, MI: Ann Arbor Sci. Publ., 1975. P. 1 – 30.