

УДК 543.632.45

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ АЗОТА В СЫРЬЕ И ПРОДУКТАХ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МИКРОМЕТОДОМ КЬЕЛЬДАЛЯ

© П. С. Солманов, Н. М. Максимов¹

Статья поступила 1 июля 2014 г.

Предложена трехстадийная (избирательное концентрирование азотистых соединений, минерализация, индофенольная фотоколориметрия) методика определения микроколичеств азота в продуктах нефтепереработки модифицированным методом Кьельдаля. При замене метода Несслера индофенольным для фотоколориметрического определения становится возможным исключить трудоемкую стадию перегонки аммиака после минерализации. Внесение такого изменения позволяет увеличить чувствительность данного метода.

Ключевые слова: определение азота; метод Кьельдаля; нефтяные топлива и смазочные материалы.

Хотя метод определения общего содержания азота был предложен Кьельдалем в 1883 г., в некоторых областях (в медицине, пищевой промышленности и др.)

его используют и в наши дни. С 1883 г. метод претерпел множественные изменения, большинство которых касается макроанализа Кьельдаля (до 0,01 % масс.), что привело к созданию целого ряда приборов-автоматов, например, УДК 152, который по-

¹ ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия; e-mail: spase07@yandex.ru

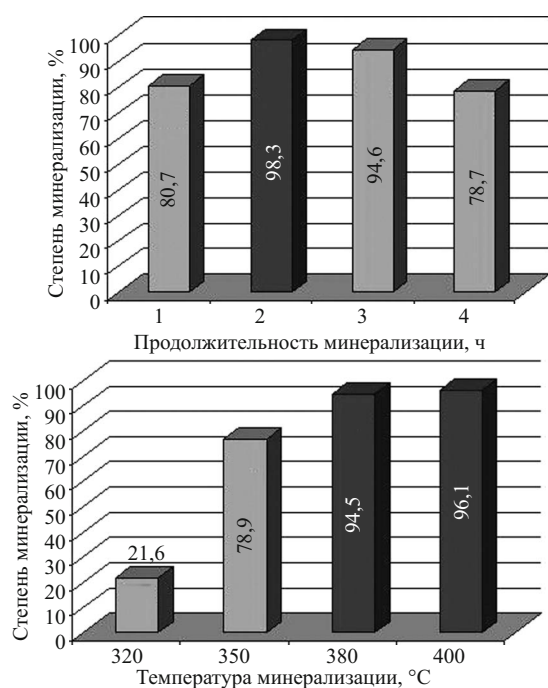


Рис. 1. Зависимость степени минерализации от времени и температуры

звolyет проводить определение на уровне 0,1 мг/г. Анализаторы на основе метода Кьельдаля отличаются хорошей воспроизводимостью, экспрессностью и возможностью одновременного анализа нескольких проб [1]. Историческим принципиальным изменением метода Кьельдаля стало применение фотоколориметрии, что повысило его чувствительность на два порядка и снизило трудоемкость анализа.

Применение экстракции позволяет понизить определяемое содержание до уровня 1,1 ppm [2]. Роль температуры изучена в статье [3]: при 320 °C реакции протекают с выходом 20 %, а при 380 °C — практически количественно. Оптимальное время проведения процесса минерализации, установленное в работе [4], составляет два часа после осветления продукта.

Большинство методик определения азотистых соединений в нефтяном сырье подразумевает использование газовой хроматографии и масс-спектрометрии, однако в случае тяжелого сырья или необходимости анализа большого числа проб предпочтение отдается методу Кьельдаля [4]. В настоящее время для анализа нефтяных топлив и смазочных масел широко используют модифицированный метод Кьельдаля Американского общества по испытанию материалов (ASTM) [5].

Авторами данной работы предложено использование индофенольного метода [6] (с применением хлорамина вместо гипохлорита натрия согласно методике [7]) взамен традиционного метода Несслера. Данное изменение позволяет исключить стадию перегонки аммиака в классическом методе Кьельдаля, что повышает чувствительность данного метода.

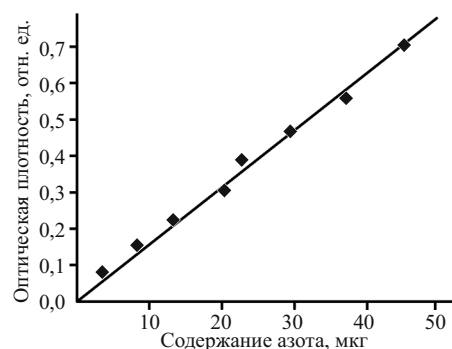


Рис. 2. Градуировочный график для колориметрического определения азота

Избирательное концентрирование азотистых соединений. Экстракцию азотистых соединений целесообразно проводить только в случае содержания азота в сырье не более 20 ppm [8]. Проведение экстракции возможно только для светлых нефтепродуктов. Проводят двукратную экстракцию 96 %-ной серной кислотой (хч) из навески нефтепродукта (5 г). Сернокислотные экстракты сливают в пробирку для разложения. В пробирку предварительно помещают 1 г K_2SO_4 (хч) для повышения температуры разложения, приливают 1 мл H_2SO_4 (хч) и 0,4 мл 30 %-ного пероксида водорода (хч) [9].

Минерализация. Пробирку с реакционной смесью на песчаной бане помещают в муфельную печь. Нагревание проводят со скоростью 4 °C/мин до 390 °C и выдерживают при этой температуре в течение двух часов.

Индофенольная фотоколориметрия. Реакционную смесь помещают в мерную колбу объемом 50 мл, добавляют 5,0 мл 5 %-ного раствора борной кислоты (хч) и разбавляют до 25 мл водой. Раствор охлаждают льдом до -3 °C. Затем вводят пипеткой при помешивании 4,0 мл 5 %-ного водного раствора хлорамина Т (чда). Через 20 ± 2 с быстро добавляют при помешивании 10 мл 8 %-ного водного раствора фенола (хч) и помещают сосуд в водяную баню (60 °C), нагревая раствор в течение 16 мин (± 30 с). Извлекают сосуд и прибавляют пипеткой при помешивании 5,0 мл 3 М NaOH (хч). Полученный окрашенный раствор переносят в делительную воронку на 100 мл, ополаскивают склянку 10 мл воды, присоединяя смыв к основному раствору. Добавляют пипеткой 10 мл изобутанола (хч) и взбалтывают 1 мин. Отстаивают и удаляют водную фазу. Органический слой отфильтровывают через бумажный фильтр в кювету прибора и измеряют светопоглощение при 625 нм на фотоколориметре Shimadzu UV-1700.

Определение полноты перехода азота в форму NH_4^+ на стадии минерализации в зависимости от ее длительности и температуры. Условия проведения эксперимента: эталонное вещество — пиридин (осч) в изооктане (хч), 100 ppm азота; температура — 390 °C; время проведения — 2 ч после осветления.

Содержание азота в различных контрольных образцах, ppm ($n = 5$; $P = 0,95$)

Образец (содержание азота, ppm)	1	2	3	4	5	$\bar{x} \pm \delta$
Диэтиламин (10)	9,8	10,1	10,1	9,7	9,8	$9,90 \pm 0,23$
Пиридин (10)	9,2	9,7	9,4	9,1	9,5	$9,38 \pm 0,29$
Хинолин (10)	9,3	8,7	9,4	9,0	9,4	$9,16 \pm 0,37$
Диэтиламин (100)	98,4	99,2	99,4	98,7	99,1	$99,0 \pm 0,50$
Пиридин (100)	95,2	94,6	97,4	95,7	97,1	$96,0 \pm 1,50$
Хинолин (100)	96,1	92,8	90,6	93,3	92,1	$94,1 \pm 2,51$
Дизельная фракция (гидроочищенная)	285	340	298	412	403	348 ± 73
Вакуумный газойль (гидроочищенный)	682	608	780	632	651	671 ± 83

Полученные результаты представлены на рис. 1.

Результаты показывают, что оптимальным является проведение минерализации в течение 2 ч после полного осветления. Последующее снижение содержания азота, вероятно, обусловлено его постепенным окислением (до N_2). Результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [3]. При температуре 320 °С гетероциклически связанный азот практически не переходит в форму NH_4^+ , однако при повышении температуры до 380 – 400 °С азот минерализуется практически количественно.

Контрольное определение азота. Построенный по стандартным растворам сернокислого аммония градуировочный график представлен на рис. 2. Видно, что линейный динамический диапазон составляет 0 – 50 мкг азота.

Для контрольного определения азота использовали диэтиламин (хч) в изооктане (хч), пиридин (осч) в изооктане (хч), хинолин (хч) в изооктане (хч), содержащие 100 и 10 ppm азота; время проведения — 2 ч после осветления; температура — 390 °С.

Полученные результаты представлены в таблице.

Для всех контрольных образцов введенное содержание несколько больше найденного и не попадает в его доверительный интервал при $P = 0,95$. Данная систематическая погрешность имеет место, по-видимому, из-за неполноты перехода азота как при экстракции на начальной стадии, так и при экстракции индофенола, а также на стадии минерализации.

Таким образом, показано, что полнота перевода азота в форму, определяемую фотометрически, зависит от времени и температуры проведения испытаний. Внесение изменений в фотоколориметрическое определение и исключение стадии перегонки аммиака позволяют увеличить чувствительность данного метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалева С. В., Рудакова И. П., Исаева И. В. и др. Методы определения азота / Фармацевт. 2004. № 5. С. 5 – 6.
2. Шмелева Т. А., Лебедевская В. Г., Задко И. И. Спектрально-химический метод определения микроколичеств азота в светлых нефтепродуктах / Нефтепереработка и нефтехимия. 1994. № 5. С. 5 – 8.
3. Жидяева Р. Д. Колориметрическое определение азота в тяжелых нефтепродуктах / Сб. научн. трудов БашНИИ. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. С. 122 – 128.
4. Pavlova A. I., Dobrev D. S., Ivanova P. G. Determination of total nitrogen content by different approaches in petroleum matrices / Fuel. 2009. Vol. 88. P. 27 – 30.
5. D 3228–05. Standard test method for total nitrogen in lubricating oils and fuel oils by modified Kjeldahl method. — West Conshohocken, PA, United States: ASTM International.
6. Данилина Е. И., Рогулин В. В., Бабичева Е. А. Определение обменного и водорастворимого аммония в почвах модифицированными индофенольными методами / Вестн. Челябинского ун-та, серия Химия. 1996. № 1. С. 28 – 36.
7. Вольнец В. Ф., Вольнец М. П. Аналитическая химия азота. — М.: Наука, 1977. — 307 с.
8. Методика № 391–83. — Л.: ВНИИ-Нефтехим, 1983.
9. Ханина А. М. Определение микроколичеств азота в бензиновых фракциях / Нефтепереработка и нефтехимия/ 1984. № 4. С. 624.