

УДК: 543.423.1

ПРОСТОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ В НАФТЕ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ICP-OES)

© 2024 г. Ahmed Shawki Ali¹, Ashraf M. Ashmawy¹, Hazem F. Khalil¹, Elsayed M. Elnagga^{1,*}¹ Al-Azhar University, Faculty of Science, Chemistry Department, Cairo, 11884 Egypt

* E-mail: elsayed_elmahdy80@azhar.edu.eg

Поступила в редакцию 31 марта 2023 г.

Доработана 14 ноября 2023 г.

Принята к публикации 19 февраля 2024 г.

В качестве аналитического подхода для измерения содержания металлов Al, Ca, Cu, Na, Ni, Si, Fe, P, V и Zn в высоколетучих нефтепродуктах (нафте) была использована оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой при уровне чувствительности в миллиардных долях (ppb). Стадия дистилляции предназначалась для предварительного концентрирования металлов путем удаления матрицы. Такое умножение концентраций металлов дало возможность измерять их в диапазоне чувствительности прибора ICP-OES. Была продемонстрирована достоверность данных измерений в широком диапазоне концентраций каждого металла и проведена валидация метода. По среднеквадратическим отклонениям девяти последовательных измерений, выполненных для десяти металлов, рассчитывали повторяемость метода для образцов с большой концентрацией металлов. Были определены следующие значения этого индекса (в ppb): 20.8 (Al), 20.4 (Ca), 13.7 (Na), 19.09 (Ni), 13.4 (Fe), 1.4 (P), 26.9 (V) и 45.15 (Zn). Воспроизводимость метода определяли по девяти измерениям, выполненным в течение нескольких дней. Исследования степени извлечения с учетом погрешности измерения показали отличные результаты для большей части исследованных металлов, включая Al (100.33%), Na (102%) и V (96.55%). Тест на линейность проведенный для Ca и Si, показал $R = 0.999$ для обоих элементов. В зависимости от среднеквадратического отклонения, полученного в ходе теста на линейность, диапазон предела обнаружения (LOD) для всех исследованных металлов был определен в пределах от 2 до 10 ppb.

Ключевые слова: следы металлов; нефтя; ICP-OES; ICP-MS; элементный анализ; обнаружение металлов; минерализация; метод статистической валидации элементного анализа

DOI: 10.53392/27823857-2024-4-1-118; EDN: PTBTQZ

Наличие ионов металлов в жидком топливе нежелательно не только из-за риска повреждения компонентов автомобиля, каталитического отравления и ухудшения характеристик топлива, но и из-за загрязнения окружающей среды опасными металлами, выбрасываемыми в атмосферу при сжигании топлива. Кроме того, принимая во внимание огромное количество автомобилей в городских районах, опасные ионы металлов могут вызвать серьезные проблемы со здоровьем населения [1–2]. Учитывая вышеупомянутые факторы, для обеспечения качества продукции необходим точный анализ и измерение содержания ионов металлов в жидком топливе [3–4]. Концентрация ионов металлов в образцах жидкого топлива, такого как нефтя и бензин, часто находится в следовых количествах, что создает проблемы с

пределами обнаружения. В результате требуются чувствительные, воспроизводимые и быстрые методы определения таких микроэлементов в жидком топливе [5–8].

Ионы металлов в образцах нефтя количественно определяют с помощью различных аналитических методов, основанных на спектрометрических подходах [9–11]. Лучшие методы определения — масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP OES), пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (FAAS) и атомно-абсорбционная спектрометрия в графитовой печи (GFAAS) [12]. В светлых нефтепродуктах для количественного определения ионов металлов используют также электротермическую

атомно-абсорбционную спектрометрию (ETAAS), поскольку этот метод подходит для образцов с высоким содержанием органических веществ и характеризуется высокой чувствительностью и низким порогом обнаружения. Однако вследствие ограниченной производительности, по сравнению с методами на основе плазмы, данный метод редко используется для регулярного анализа [13].

Методы, основанные на использовании индуктивно-связанной плазмы (ICP), обеспечивающие возможность и чувствительность многоэлементного анализа, применяют в качестве альтернативы рутинному анализу микроэлементов [11]. Однако исследование жидких топлив этими методами, в частности методом ICP-MS, требует особой осторожности во избежание образования углеродистого слоя на горелке (скиммере и пробоотборнике), а также нестабильности или даже затухания плазмы из-за перегрузки органическими парами. Помехи, вызванные частицами углерода и аргона, могут еще больше снизить количественные показатели Fe, Cu и Zn [9, 13]. Хотя для идентификации содержания металлов и предпочтительны плазменные методы, при измерении содержания металлов непосредственно в органической среде может возникнуть множество проблем:

1) летучесть нефти приводит к некоторым потерям образца при его поступлении в прибор, за счет чего увеличивается измеряемая концентрация металлов, особенно в случае следовых количеств ионов металлов [12];

2) недостаток кислорода вызывает накопление углеродистого слоя на внутренних стенках горелки, поскольку инжекция происходит с использованием газообразного азота, а выделение плазмы зависит от перехода аргона из газообразной фазы в плазменную; для решения данной проблемы некоторые производители при эмиссии смешивают кислород с аргоном, но это дорогостоящий метод, который имеет ряд недостатков, влияющих на точность прибора [7];

3) колебания и нестабильность плазмы, вызванные нестабильностью электрического тока, делают невозможным возбуждение некоторых атомов; этот эффект проявляется при обнаружении следов металлов;

4) разбавление образца уменьшает количество измеряемых ионов металлов, что требует использования высокочувствительных приборов, таких как ICP-MS;

5) приборы ICP-MS применяют для определения следов металлов в легких продуктах; они характеризуются высокой точностью и чувствительностью при измерении металлов, однако химики-лаборанты,

работающие в нефтяных компаниях, сталкиваются с некоторыми проблемами, такими как высокая цена такого оборудования по сравнению с прибором ICP-OES.

В 2016 г. Laura Poirier и ее коллеги [3] исследовали образцы, содержащие растворы нефтепродуктов в органических растворителях в определенной концентрации, на приборе без минерализации. Исследователи считали, что процесс минерализации требует много времени и сопряжен с опасностью потери образца, его утечки или даже взрыва, и предполагали, что их метод безопаснее и проще, поскольку образцы нефти не нужно разлагать при высоком давлении и высоких температурах. Однако прямое введение нефтепродуктов в устройство ICP-OES зачастую сопряжено с некоторыми аспектами, которые следует обязательно учитывать.

В случае же применения методов минерализации и озоления приемлемы экономически эффективные водные эталонные растворы. Из-за плохого растворения многих минеральных компонентов в сырой нефти работать с летучими нефтепродуктами, содержащими крайне низкие концентрации микроэлементов невозможно, так как они находятся вне диапазона чувствительности измерительного прибора. Кроме того, в предыдущем случае приходится применять большие объемы дорогостоящих органических растворителей для приготовления промывочных растворов, тогда как процедуры минерализации и эмульгирования требуют лишь 2% HNO_3 . Все эти сложности сделали данный метод непопулярным [14, 15].

В 2004 г. Saint-Pierre и его коллеги [16] предложили другой метод использования воды и определенного типа ПАВ (или вспомогательного растворителя) для создания эмульсии или микроэмульсии (трехкомпонентной системы). Благодаря ПАВ система могла оставаться гомогенной и стабильной в течение длительного времени. Однородность, стабильность и разбавление микрокапель нефти в воде значительно снижают органическую нагрузку и вязкость системы. И эмульсию, и микроэмульсию можно было непосредственно поместить в прибор для анализа [17–20]. Кроме того, было показано, что эмульсии сохраняют стабильность в пределах 80 ч, а в случае некоторых анализируемых веществ — лишь 20–50 мин [21].

В 2002 г. Calixto [22] и его коллеги смогли измерить содержание Cu, Fe, Pb и Ni в смеси бензина, воды и изопропанола методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии. Однако добиться конечных результатов им не удалось, так как растворимость металлов в трех средах была разной, за счет чего неравномерно распределялись минера-

лы в измеряемом образце, а процесс разбавления светлых нефтепродуктов приводил к снижению концентрации микроэлементов и, следовательно, к недостаточной точности измерений. Teixeira и его коллеги [23] использовали энергодисперсионную рентгеновскую флуоресценцию (EDXRF) для определения Fe и Cu в образцах бензина путем перегонки образца и нанесения остатка на бумагу для гомогенного распределения с последующим его измерением с помощью рентгеновского спектрометра. Этот метод оказался достаточно эффективным, но имел и недостаток: калибровочную кривую строили для жидкой фазы, тогда как образцы металлов испытывали в твердой фазе, и различие сред приводило к неточным результатам. Кроме того, точность измерений с помощью рентгеновского анализа страдает от помех со стороны твердых частиц и пыли.

В США используется стандартный метод измерения концентрации металлов в светлых нефтепродуктах, основанный на оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Однако он не достигает требуемой цели обеспечения минимально возможного порога для определения концентраций следов металлов, поскольку утвержденные пределы обнаружения для этого метода варьируют от 1000 до 20 000 ppb. Более того, если результат измерения оказывается за этими пределами, трудно обеспечить требуемую точность измерения. В настоящем исследовании сделана попытка решить эту проблему и обеспечить точное измерение концентраций ниже этого диапазона [19, 24].

Цель данного исследования — разработка эффективного и малозатратного метода определения следовых концентраций металлов Al, Ca, Cu, Fe, Na, Ni, P, Si, V и Zn в нефти методом ICP-OES с предварительными амплификацией и концентрированием микроэлементов путем перегонки. В отличие от предыдущих работ, в данном исследовании проведено измерение крайне низких концентраций металлов в светлых нефтепродуктах с беспрецедентной точностью, тогда как для этих веществ характерны высокие показатели давления паров и трудности точного измерения концентраций. Кроме того, авторам настоящей статьи удалось избежать многих проблем, возникающих при измерении содержания углеводородов. Одна из таких проблем — образование углеродистого слоя на внутренней стенке горелки, что приводит к необходимости замены или же подаче аргона, смешанного с чистым кислородом, для окисления углеводородных материалов и предотвращения их накопления, что, в свою очередь, повышает стоимость измерения. Отметим, что представленный метод позволяет определять металлы

с порогом концентрации ниже 20 ppb, в то время как предел обнаружения, обеспечиваемый методом ICP-OES, не позволяет пользователю достичь этого порога.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инструментарий. Для извлечения 10% остатка образца, который содержал следовые количества металлов, использовали ручную систему атмосферной дистилляции (электрическая плитка, круглодонная колба емкостью 1000 мл и водяной холодильник). Для предотвращения влияния примесей на результаты измерений использовали систему УФ-очистки воды Direct-Q 3 (Merck KGaA, Германия) для получения воды высокой чистоты с проводимостью <0.05 мкСм. Для полного разложения образцов использовали муфельную печь Vulcan (Ransom&Randolph, США) с диапазоном температур от 25 до 3000°C. Для обнаружения металлов в соответствии с рекомендациями производителя и на основе ежедневной оптимизации использовали систему Optima™ 7000 DV ICP-OES (Perkin Elmer, США) с аргоном и азотом высокой чистоты (99.99%). Условия работы спектрометра ICP-OES во время измерений были следующими: прямая мощность — 1400 Вт; расход плазменного аргона — 13 л мин⁻¹; расход вспомогательного аргона — 2.00 л мин⁻¹; расход аргона через распылитель — 0.95 л мин⁻¹. В работе также использовали платиновую пластинку (диаметр 7 см, высота 4 см), полипропиленовые мерные колбы объемом 100 мл (класс А) и аналитические весы с нижним порогом взвешивания 0.2 мг.

Реагенты и растворы. Растворы винной и соляной кислот готовили добавлением 5 г 99.5% винной кислоты (Merck KGaA, Германия) в мерную колбу емкостью 1000 мл, содержащую 40 мл 38% соляной кислоты (Scharlab, Испания) с дополнительным добавлением деионизированной воды до объема 1000 мл. Концентрированную серную кислоту высокой чистоты закупали у компании Sigma-Aldrich (Швейцария). Стандартные водные растворы металлов (1000 мг/л), приобретенные у компании Sigma-Aldrich (Швейцария), использовали в качестве исходных растворов для приготовления разбавленных калибровочных стандартов в пределах концентраций исследуемых микроэлементов. Платиновую пластину очищали с помощью гидросульфата калия (99%, SDFCL, Индия).

Отбор образцов. Образцы нефти были отобраны непосредственно из резервуаров-хранилищ компании Sonatrach Petroleum Corporation (Skikda, Алжир). Перед анализом бутылки для образцов, круглодонные колбы и мерные цилиндры очищали

последовательным промыванием соляной кислотой и деионизированной водой. Все образцы нефти собирали в чистые бутылки и хранили в холодильной камере при температуре 4°C. Удельный вес образцов составлял 0,7, диапазон перегонки варьировался от 30 до 200°C [17].

Обеспечение чистоты стеклянной посуды.

Круглые и мерные колбы замачивали на 2 ч в разбавленной соляной кислоте, затем несколько раз промывали деионизированной водой. Для облегчения заливки образцов при многократном обжиге следует использовать металлические пластины с высокой термической и химической стойкостью, например, пластины из платины или циркония. В данном случае платина более предпочтительна, так как ее нагрев и охлаждение требуют достаточно короткого времени. Очистку платиновой пластины проводили нанесением 2 г гидросульфата калия и 5-минутным нагревом в муфельной печи при температуре 550°C с последующей промывкой пластины деионизированной водой высокой чистоты.

Подготовка образца. Взвешивали 2 л образца в сухой и чистой круглодонной колбе и добавляли к ним концентрированную серную кислоту из расчета 1 мл на каждые 1000 мл объема образца [20]. Аликвоту образца перегоняли с использованием ручной системы атмосферной дистилляции. Температуру нагрева плавно, шаг за шагом, повышали до выделения 90% нефти; остальные 10% выливали на чистую платиновую пластину. Затем пластину подвергали воздействию пламени под вытяжным колпаком для обжига и переносили в муфельную печь на 30–45 мин для полного разложения всех углеродных остатков. Полученный образец растворяли в 50 мл раствора винной и соляной кислот (см. подраздел «Реагенты и растворы») и переливали в мерную колбу вместимостью 100 мл. Общий объем образца доводили до 100 мл деионизированной водой. После построения калибровочной кривой с помощью эталонных растворов вводили образец в спектрометр ICP-OES. Начальные концентрации металлов в образце рассчитывали по следующему уравнению (рис. 1):

$$C_{\text{металла}} = \frac{C_{\text{экс}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начальная масса каждого образца нефти составляла 1183,2 г. После разложения собранных образцов и приготовления образцов, растворенных в 100 мл водных растворов (см. подраздел «Подготовка образца»), строили калибровочные кривые

для Al, Ca, Cu, Fe, Na, Ni, P, Si, V и Zn с использованием четырех эталонных растворов для каждого металла с разными концентрациями (200, 400, 600 и 800 ppb); для всех кривых соответствующий коэффициент корреляции составил 0,999, что подтвердило их высокую точность (табл. 1). Для предотвращения загрязнения образцов и увеличения их измеряемой концентрации после добавления кислоты сначала измеряли дистиллированную воду как холостой образец, а затем повторно измеряли воду с добавленными кислотами как холостой образец реагента. Результаты, полученные для этих двух образцов, были автоматически вычтены из результатов для эталонных растворов и тестируемых образцов, для гарантии, что измеренные концентрации являются фактическими концентрациями металлов, присутствующих в образце. После измерения двух холостых образцов в прибор вводили испытуемые образцы и рассчитывали полученные результаты по следующим уравнениям:

$$m_{\text{образца}} \times C_{\text{металла}} = m_{\text{раствора}} \times C_{\text{экс}};$$

$$C_{\text{металла}} = \frac{C_{\text{экс}}}{m_{\text{образца}}} \cdot 100;$$

$$C_{\text{металла}} = \frac{C_{\text{экс}}}{1183,2} \cdot 100;$$

$$C_{\text{металла}} = 0,0845 C_{\text{экс}},$$

где $m_{\text{образца}}$ — измеренная масса образца; $C_{\text{металла}}$ — фактическая концентрация металла в исходном образце; $C_{\text{экс}}$ — концентрация металла, измеряемая после предварительного концентрирования образца.

Спектрометрию ICP-OES нельзя использовать для прямого анализа и идентификации металлов, содержащихся в образцах нефти, поскольку чувствительность данного метода недостаточна для количественного определения этих элементов. Сначала был проведен прямой анализ образцов нефти в их естественном состоянии методом ICP-OES для определения присутствия металлов. Однако чувствительность метода оказалась недостаточной для определения точной концентрации обнаруженных металлов. В результате стало ясно, что использование подхода с предварительным концентрированием, предложенным в этом исследовании, представляет собой важнейший этап анализа. Разложение образца серной кислотой было отличным способом, гарантирующим, что ни один металл не избежал перегонки в составе металлоорганических соединений. Для калибровки использовали эталонные растворы неорганических элементов для уменьшения возможных матричных эффектов.



Рис. 1. Схема исследования.

В табл. 1 представлены результаты исследования, рассчитанные с использованием вышеупомянутых уравнений и соответствующих коэффициентов корреляции. Для сбора данных об образце использовали простой метод калибровки, при котором калибровочные кривые для металлов и неорганических эталонных растворов представляют собой линейную характеристику. Их коэффициенты корреляции составили 0.999. С увеличением массы образца, из которого концентрируются металлы, в 100 мл водного раствора увеличивается потенциал чувствительности; данное свойство представляет собой одно из ключевых преимуществ предлагаемого метода.

Это решающий фактор, поскольку он позволяет предложить несколько альтернатив для регулировки чувствительности метода в зависимости от концентрации анализируемого вещества в образце.

Валидация метода [25]. Исследование повторяемости. Образец был проверен на наличие металлов девять раз одним и тем же оператором в одно и то же время с использованием одного и того же прибора. Среднеквадратическое отклонение (STD) определяли для каждого металла, а повторяемость рассчитывали по уравнению (1)

$$r = 2.8 \cdot \text{STD}. \quad (1)$$

Результаты приведены в табл. 2 и 3.

Среднеквадратическое отклонение вычисляли по следующему уравнению (2):

$$\text{STD} = \sqrt{\frac{\sum(x - x')^2}{n}}, \quad (2)$$

где x — измеренное значение; x' — среднее арифметическое измеренных значений; n — количество значений.

Исследование воспроизводимости (R). Каждый образец тестировали один раз в день в течение девяти дней одним и тем же человеком с использованием одного и того же устройства. Полученные результаты были использованы для расчета среднеквадратического отклонения, среднего значения, относительного среднеквадратического отклонения и воспроизводимости по уравнению (1). Среднеквадратическое отклонение определяли по уравнению (2).

Результаты расчетов, представленные в табл. 4 и 5, были получены для того, чтобы продемонстрировать разницу и расхождение между

Таблица 1. Фактическое содержание металлов и других элементов в образце

Химический элемент	Длина волны обнаружения, нм	Кoeff. корреляции	Концентрация, ppb
Al	396.153	0.9998	18.03
Ca	317.933	0.9994	46.97
Na	589.592	0.9993	23.50
Ni	221.648	0.9991	10.02
Si	212.410	0.9997	68.03
Fe	238.204	0.9999	34.23
P	178.221	0.9992	00.13
V	310.230	0.9990	27.30
Zn	213.857	0.9995	11.00
Cu	327.393	0.9994	30.70

Таблица 2. Исследование повторяемости метода атмосферной дистилляции, ppb

Химический элемент	Результаты опытов								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Al	195	203	193	202	195	205	216	208	207
Ca	523	523	539	527	527	534	525	516	536
Na	262	265	267	270	255	264	259	265	270
Ni	119	113	118	116	116	103	104	105	120
Si	748	787	750	781	748	784	748	784	750
Fe	381	389	381	381	393	381	385	390	381
P	1	2	1	2	1	2	1	2	1
V	296	300	296	315	320	303	301	307	320
Zn	140	98	139	138	139	106	110	120	123
Cu	346	355	345	347	356	291	346	357	360

Таблица 3. Статистическая оценка повторяемости метода атмосферной дистилляции

Химический элемент	Средняя концентрация, ppb	Среднеквадратическое отклонение	Относительное среднеквадратическое отклонение (RSD), %	Повторяемость, ppb
Al	202.67	7.43	3.7	20.80
Ca	527.77	7.29	1.4	20.40
Na	264.11	4.91	1.9	13.70
Ni	112.67	6.82	6	19.09
Si	764.44	18.63	2.4	52.16
Fe	384.67	4.79	1.2	13.42
P	1.44	0.53	3.6	1.47
V	306.44	9.63	3.1	26.97
Zn	123.67	16.26	1.3	45.50
Cu	344.78	20.95	6	58.66

Таблица 4. Исследование воспроизводимости метода атмосферной дистилляции по дням, ppb

Химический элемент	Дни								
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й	9-й
Al	214	223	234	245	250	234	200	233	220
Ca	523	600	539	527	527	534	525	554	550
Na	262	265	278	290	290	298	259	265	265
Ni	124	143	144	145	116	145	134	123	120
Si	748	790	750	781	748	784	748	784	720
Fe	381	400	432	465	435	465	432	390	381
P	1	6	1	8	1	2	5	2	7
V	306	300	320	315	320	316	333	320	320
Zn	140	180	139	138	139	106	110	120	123
Cu	321	306	250	300	276	320	315	300	360

Таблица 5. Статистическая оценка воспроизводимости метода атмосферной дистилляции

Химический элемент	Среднее арифметическое, ppb	Среднеквадратическое отклонение	Воспроизводимость, ppb
Al	228.11	15.56	43.59
Ca	542.11	24.35	68.19
Na	274.66	14.63	40.96
Ni	132.66	11.98	33.54
Si	761.44	23.99	67.18
Fe	420.11	33.36	93.41
P	3.66	2.83	7.91
V	316.66	9.39	26.30
Zn	132.77	22.037	61.67
Cu	305.33	30.66	85.85

результатами в зависимости от вычисления среднего значения для каждого металла за девять дней. Эта процедура была полезна для оценки стабильности растворов в течение девяти дней. Оба образца оказались стабильными, а результаты — схожими, следовательно, метод измерения металлов в водных растворах значительно лучше и точнее, чем измерение металлов в органических растворах. Исследование повторяемости показало положительные результаты для многих исследованных минералов, но при этом продемонстрировало увеличение среднеквадратических отклонений для меди, кремния, цинка и железа.

Исследование степени извлечения. Этот эксперимент был проведен для проверки того, что данный метод обеспечивает извлечение всех измеряемых металлов без каких-либо потерь. Среды для извлечения металлов моделировали путем приготовления смеси метанола высокого качества, ацетона, толуола

и ксилола для формирования образца, полностью свободного от металлов. В эту смесь добавляли сертифицированный эталонный раствор (0.2 ppb), содержащий все исследуемые металлы. После приготовления 2 л модельного образца все процедуры и измерения выполняли с использованием прибора ICP-OES в одном и том же диапазоне калибровочных кривых и в одинаковых условиях измерений. Полученные результаты были близки к исходным (истинным) значениям (рис. 2, табл. 6).

Линейность. Как уже упоминалось ранее, идея измерения следов металлов была основана на увеличении количества нефти, которую подвергали сжиганию или перегонке. Для обеспечения содержания металлов в измеряемых образцах в пределах калибровочной кривой и диапазона чувствительности измерительного прибора необходимо было оценить результаты, полученные для разных количеств измеряемого образца (125, 100, 75 и 50% от

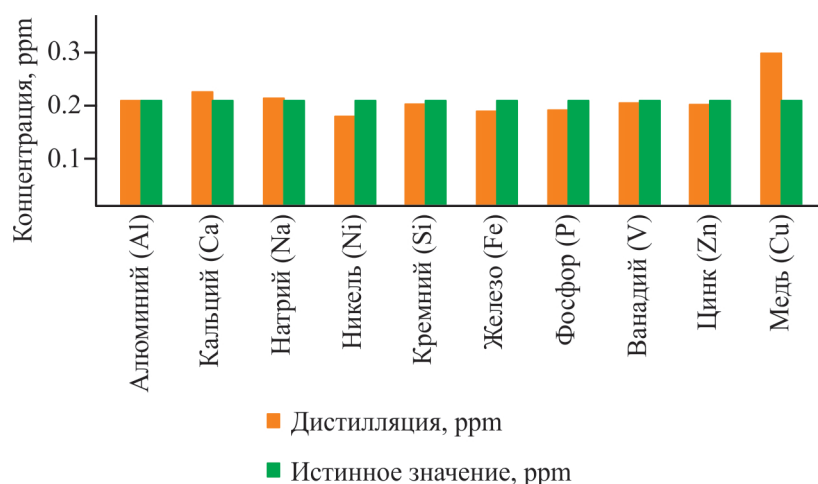
**Рис. 2.** Сравнение исходных (истинных) и измеренных концентраций исследуемых элементов в образцах нефти.

Таблица 6. Результаты исследования степени извлечения металлов

Химический элемент	Дистилляция, ppm	Начальное значение, ppm	Степень извлечения (с погрешностью опытов), %
Al	0.204	0.2	100
Ca	0.210	0.2	105*
Na	0.200	0.2	100
Ni	0.170	0.2	85
Si	0.197	0.2	98.5
Fe	0.180	0.2	90
P	0.180	0.2	90
V	0.190	0.2	95
Zn	0.190	0.2	95
Cu	0.280	0.2	140*

* Превышение 100% указывает на возможные методологические проблемы с анализом.

массы ранее измеренного исходного образца нефти) (табл. 7).

Таким образом, была исследована линейность измерения металлов с помощью прибора ICP-OES. Мы определяли предел обнаружения концентрации (LOD) и предел количественного определения (LOQ) для каждого металла. LOD, рассчитанный как 3.3-кратное стандартное отклонение от наклона калибровочной кривой ($LOD = 3.3 \times STD/наклон$); он представляет собой самую низкую концентрацию, при которой металл может быть обнаружен с помощью этого метода. И наоборот, логарифм, вычисленный как 10-кратное стандартное отклонение по наклону ($LOQ = 10 \times STD/наклон$), означает минимальную

концентрацию, при которой металл может быть количественно определен с приемлемой точностью.

Исследование линейности проводили для Ca при длине волны 317.933 нм и для Si на длине волны 212.410 нм методом атмосферной дистилляции (табл. 7, табл. 8 и рис. 3). Были получены хорошие коэффициенты корреляции ($R = 0.99959$ для Ca и $R = 0.99989$ для Si), а значение LOQ составило 43.4 ppb для кальция и 16.34 для кремния. Это имело решающее значение для установления пределов концентрации, которые могут быть точно измерены с помощью ICP-OES (табл. 8 и рис. 3).

Важным выводом нашего исследования стало понимание того, что измерения концентраций ме-

Таблица 7. Исследование линейности кальция и кремния

Химический элемент	Мас%	Концентрация, ppm	Интенсивность сигнала	Коэффициент корреляции R
Ca	125	0.544	6204.5	0.99959
	100	0.415	5064	
	75	0.283	3798	
	50	0.136	2532	
	125	0.956	3120	
Si	100	0.764	2510.2	0.99989
	75	0.573	1865	
	50	0.382	1240	

Таблица 8. Расчет пределов обнаружения LOD и LOQ для кальция и кремния

Химический элемент	Среднеквадратическое отклонение	Наклон калибровочной кривой	LOD, ppb	LOQ, ppb
Ca	9055.26	39.3327	14.3	43.40
Si	3288.79	10.3036	10.34	31.33

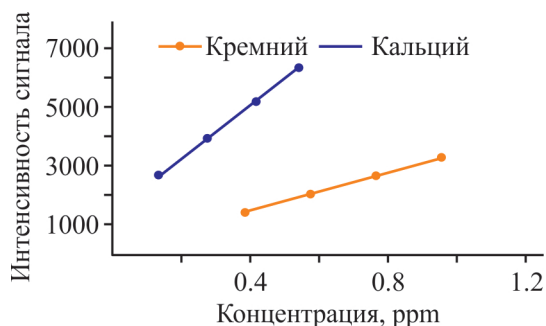


Рис. 3. Исследование линейности концентраций кальция и кремния.

таллов в светлых нефтепродуктах, которые оказываются ниже LOQ, дают неустойчивые и нерепрезентативные результаты. Такие концентрации находятся в зоне колебаний, что делает их ненадежными для научных или статистических целей.

ВЫВОДЫ

Использование метода предварительного концентрирования следов металлов перед анализом методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой представляет собой чувствительный и простой подход для идентификации металлов в образцах нефти и светлых нефтепродуктов. Метод был успешно применен для измерения содержания следов металлов в нефти путем перегонки большого объема образца нефти с последующим разложением его до 10% остатка. В результате было определено, что концентрации металлов находились в пределах чувствительности прибора. Научно-статистический подход был использован систематически для обеспечения точности и достоверности результатов. Для всех металлов измеряли среднеквадратическое отклонение, повторяемость, воспроизводимость, линейность, степень извлечения, предел обнаружения и предел количественного определения. Таким образом, все результаты подтверждают обоснованность метода, его исключительную эффективность, экономическую доступность и простоту использования в промышленной сфере.

Метод был разработан и протестирован с использованием более доступного анализа методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой вместо более дорогого метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Удалось избежать таких проблем, как образование слоя угля внутри трубки или чрезмерный расход газов из-за необходимости использования смеси кислорода с аргоном для предотвращения образова-

ния слоя угля, а также проблемы плазменных колебаний, которые препятствуют возбуждению атомов металла и приводят к результату, не отражающему реальную ситуацию. Кроме того, наше исследование подчеркивает важность регулярного мониторинга отложений металла на нефтеперерабатывающих заводах для уменьшения коррозии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят компанию Rochem за предоставление образцов нефти, использованных в исследовании. Авторы также хотели бы поблагодарить инженера Amg Bahig, председателя совета директоров компании, и инженера Tarek Fahmy, консультанта по химическим вопросам компании, за плодотворное сотрудничество и поддержку.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Elsayed M. Elnaggar

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9002-3526>

Hazem F Khalil

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7339-232X>

Ashraf M. Ashmawy

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8006-7605>

Ahmed M Shawky

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-0841-4270>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P., Gacem A., Ahmad M.T., Kumar Yadav V., Singh S., Kumar Yadav K., Alam M., Dawane V., Piplode S., Maurya P., Ahn Y., Jeon B.-H., Cabral-Pinto M. Environmental and human health implications of metal(loid)s: Source identification, contamination, toxicity, and sustainable clean-up technologies // *Front. Environ. Sci.* 2022. V. 10. August. P. 1–23. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.949581>
2. Vale M.G.R., Damin I.C.F., Klassen A., Silva M.M., Welz B., Silva A.F., Lepri F.G., Borges D.L.G., Heitmann U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchem. J.* 2004. V. 77. N 2. P. 131–40. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.02.007>
3. Poirier L., Nelson J., Leong D., Berhane L., Hajdu P., Lopez-Linares F. 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*. 2016. V. 30. N 5. P. 3783–3790. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02997>
4. *Aguirre Pastor M. Á., Canals A., López-García I., Hernández-Córdoba M.* Determination of cadmium in used engine oil, gasoline and diesel by electrothermal atomic absorption spectrometry using magnetic ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction // *Talanta*. 2020. V. 220. March. P. 121395. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121395>
 5. *Chaves E. S., Lepri F. G., Silva J. S. A., de Quadros D. P. C., Saint’Pierre T. D., Curtius A. J.* Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS // *J. Environ. Monit.* 2008. V. 10. P. 1211–1216. <https://doi.org/10.1039/b809501a>
 6. *Cassella R. J., Barbosa B. A. R. S., Santelli R. E., Rangel A. T.* Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion sample introduction and iridium permanent modifier // *Anal. Bioanal. Chem.* 2004. V. 379. N 1. P. 66–71. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2500-x>
 7. *Björn E., Frech W.* Introduction of high carbon content solvents into inductively coupled plasma mass spectrometry by a direct injection high efficiency nebuliser // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 376. N 2. P. 274–278. <https://doi.org/10.1007/s00216-003-1874-5>
 8. *Nomngongo P. N., Ngila J. C.* Determination of trace Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in diesel and gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry after sample clean up with hollow fiber solid phase microextraction system // *Spectrochim. Acta, Part B: At. Spectrosc.* 2014. V. 98. P. 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.001>
 9. *Kolling L., Zmozinski A. V., Rodrigues Vale M. G., Messias da Silva M.* The use of dried matrix spot for determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2019. V. 205. July. P. 120105. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.105>
 10. *Akpoveta O. V., Osakwe S. A.* Determination of heavy metal contents in refined petroleum products // *IOSR J. Appl. Chem.* 2014. V. 7. N 6. P. 1–2. <https://doi.org/10.9790/5736-07610102>
 11. *Souza R. M., da Silveira C. L. P., Aucélio R. Q.* Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICPOES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. N 2. P. 351–355. <https://doi.org/10.2116/analsci.20.351>
 12. *Leite C. C., de Jesus A., Kolling L., Ferrão M. F., Samios D., Silva M. M.* Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta, Part B: At. Spectrosc.* 2018. V. 142. P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.01.018>
 13. *Carballo-Paradelo S., Soto-Ferreiro R. M., Amor-Pastoriza S., Carlosena-Zubieta A., Fernandez-Fernandez E., Lorenzo S. M., Lopez-Mahia P., Rodriguez D. P.* Direct determination of V, Ni, and Co in emulsified fuel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) // *At. Spectrosc.* 2009. V. 30. N 4. P. 129–138.
 14. *Brandão G. P., De Campos R. C., Luna A. S.* Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media // *Spectrochim. Acta: Part B. At. Spectrosc.* 2005. V. 60. N 5. P. 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.02.026>
 15. *Meeravali N. N., Kumar S. J.* The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuel oils and naphtha by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. N 5. P. 527–532. <https://doi.org/10.1039/b100032m>
 16. *Saint’Pierre T. D., Dias L. F., Maia S. M., Curtius A. J.* Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques // *Spectrochim. Acta: Part B. At. Spectrosc.* 2004. V. 59. N 4. P. 551–558. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2003.12.025>
 17. *Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C. L., Aucélio R. Q., Campos R. C., Grinberg P., Brandão G. P.* The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta: Part B. At. Spectrosc.* 2007. V. 62. N 9. P. 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.04.013>
 18. *Saint’Pierre T. D., Dias L. F., Pozebon D., Aucélio R. Q., Curtius A. J., Welz B.* Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction // *Spectrochim. Acta: Part B. At. Spectrosc.* 2002. V. 57. N 12. P. 1991–2001. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(02\)00202-1](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00202-1)
 19. *Wang T., Jia X., Wu J.* Direct determination of metals in organics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in aqueous matrices // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. V. 33. N 4. P. 639–646. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00357-1](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00357-1)
 20. *Aucélio R. Q., Doyle A., Pizzorno B. S., Tristão M. L. B., Campos R. C.* Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions // *Microchem. J.* 2004. V. 78. N 1. P. 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.02.018>
 21. *Silva I. A., Campos R. C., Curtius A. J., Sella S. M.* Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry:

- Stabilization of metals in organic media by a three-component solution // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8. N 5. P. 749–754.
<https://doi.org/10.1039/ja9930800749>
22. *Calixto de Campos R., Reis dos Santos H., Grinberg P.* Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three-component solutions // *Spectrochim. Acta: Part B. At. Spectrosc.* 2002. V. 57. N 1. P. 15–28.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00362-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00362-7)
23. *Teixeira L. S. G., Rocha R. B. S., Sobrinho E. V., Guimarães P. R. B., Pontes L. A. M., Teixeira J. S. R.* Simultaneous determination of copper and iron in automotive gasoline by X-ray fluorescence after pre-concentration on cellulose paper // *Talanta.* 2007. V. 72. N 3. P. 1073–1076.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.12.042>
24. American Standard Test Method, Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), 2021.
<https://www.astm.org/d7111-16r21.html>
25. *Kuselman I., Fajgelj A.* IUPAC/CITAC guide: selection and use of proficiency testing schemes for a limited number of participants-chemical analytical laboratories (IUPAC technical report) // *Pure Appl. Chem.* 2010. V. 82. N 5. P. 1099–1135.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-08-15>
-