

Определение микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Состояние и проблемы (Обзор)

А.В. Колодяжный¹, Т.Н. Ковальчук², Ю.В. Коровин³, В.П. Антонович³

¹ОАО "ЛУКОЙЛ - ОДЕССКИЙ НПЗ",

ул. Шкодова гора, 1/1, 65041 Одесса, Украина; e-mail: a_kolodiazhnyy@mail.ru.

²СКТБ с ОП Физико-химического института им. А.В. Богатского НАН Украины,

ул. Пушкинская, 37, 65011 Одесса, Украина; e-mail: sctb@farlep.net.

³Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины

ул. Люстдорфская дорога, 86, 65080 Одесса, Украина; e-mail: antonovich@te.net.ua.

В обзорном плане рассмотрены возможности и ограничения широко используемых в аналитическом контроле методов определения микроэлементного состава нефтей и нефтепродуктов. Внимание акцентировано на проблемах метрологического обеспечения прямых атомно-спектральных методов определения серы и различных металлов в нефтепродуктах, в частности, разработки и создания отечественных стандартных образцов состава.

Possibilities and limitations of the widely used in analytical control methods on the determination of microelement composition of oils and oil-products have been considered in review. The attention has been focused on the issues concerned with providing of direct atomic-spectral methods for the determination of sulfur and various metals in oil-products, in particular, development and creation of the national standard samples of composition.

Ключевые слова: нефть, следы элементов, определение, стандартные образцы

Keywords: oil, trace elements, determination, reference materials

Микроэлементный состав нефти – важная характеристика этого вида сырья. Во-первых, он несет в себе геолого-геохимическую информацию, указывая, в частности, на возраст нефти, пути и направления ее миграции и скопления. Различия в содержаниях микроэлементов (МЭ) в нефти можно использовать для идентификации нефтяных пластов и рекомендаций по использованию скважин. Во-вторых, в ближайшем будущем ввиду наблюдающейся тенденции обеднения рудных месторождений нефть может стать сырьем для получения ванадия, никеля, меди, благородных металлов. В-третьих, МЭ, содержащиеся в нефти, могут оказывать значительное влияние на технологические процессы переработки нефти, вызывая отравление катализаторов, коррозию оборудования и попадая в значительных количествах в получаемые нефтепродукты. Применение таких нефтепродуктов в качестве топлива приводит к выбросу в атмосферу соединений металлов, обладающих токсическим действием. Использование их в качестве смазочных масел вызывает коррозию активных элементов двигателей. Совокупность вышеперечисленных обстоятельств показывает необходимость и целесообразность изучения микроэлементного состава нефти в интересах целого ряда отраслей народного хозяйства [1].

Нахождение МЭ в нефти проистекает от исходного нефтематеринского биоорганического материала или привнесено в нефть при ее контакте с соответствующими породами и пластовыми водами.

Установлено, что концентрации МЭ в нефтях колеблются в сравнительно широких пределах, а их средние значения снижаются от $n \times 10^{-3}$ до $n \times 10^{-8}\%$ (масс.) в ряду: V, Fe, Ca, Ni, Na, K, Mg, Al, Hg, Zn, Mo, Cr, Cu, Co, Mn, Ba, Ge, Ag, U, Hf, La, Pb, Au, Be, Ti, Sn. Всего в нефтях обнаружено более 60 микроэлементов [2–4].

Из всего этого многообразия металлов, содержащихся в нефтях, наибольшая информация имеется о ванадии и никеле. Это связано с тем, что они в сравнительно больших концентрациях постоянно обнаруживаются в нефтях. Не удивительно поэтому, что как с геохимической позиции, так и с точки зрения промышленного выделения из нефтяного сырья особый интерес представляют именно эти два элемента. Они практически полностью сконцентрированы в смолисто-асфальтеновой части, т.е. во фракциях, выкипающих при температуре выше 350°C.

Установлено, что до 50% ванадия и никеля, содержащихся в нефтях, находятся в порфириновых комплексах [5]. Ванадилпорфиринов относительно

больше содержится в тяжелых нефтях, а никель-порфиринов – в легких. Предполагается, что данные металлопорфирины имеют биогенное происхождение и образовались в результате металлообменных реакций из метаболитических пигментов животного и (или) растительного происхождения, таких как гемоглобин и хлорофилл.

Суммарное содержание в нефтях микроэлементов в среднем уменьшается с увеличением глубины залегания и возраста отложений. Установлено, что часть металлов входит в состав смолисто-асфальтеновых веществ в форме солей органических кислот и хелатных комплексов, другая, основная масса металлов – в виде сложных полидентатных комплексов [2, 6, 7].

Следует отметить, что наблюдается симбатная зависимость между содержанием в нефтях ванадия, никеля и серы. Содержание серы в нефтях увеличивается не только с ростом суммарного содержания ванадия и никеля, но и с ростом отношения V:Ni. Как правило, чем ближе к поверхности Земли находится источник нефти, тем выше в ней содержание серы, ванадия, никеля, смолисто-асфальтеновых веществ [2, 8, 9].

Отмеченные корреляции, низкие, как правило, содержания металлов и соединений серы в нефтях и нефтепродуктах, их негативная технологическая и экологическая роль определяют достаточно общие подходы в аналитическом контроле содержания этих примесей.

Определение металлов в нефтях и нефтепродуктах

Ряд нормативных документов регламентирует содержания микроэлементов в нефтях и нефте-

продуктах и рекомендует соответствующие методы анализа [10–17].

Кроме того, технологическими регламентами соответствующих производств нормируется содержание металлов – каталитических ядов, в частности:

- содержание Pb, As, Cu для сырья (бензиновые фракции) установок риформинга, изомеризации и др.;
- содержание V, Ni, Fe для сырья (вакуумные газойли и нефтяные остатки) каталитического крекинга и гидроочистки высококипящих фракций нефти.

Часто требуется определять содержания металлов, искусственно вносимых в нефтепродукты в виде присадок. Их перечень, а также соответствующие нефтепродукты и определяемые элементы приведены в табл. 1 [18]. Также металлы попадают в нефтепродукты в процессе эксплуатации. Фирмы изготовители автомобилей, такие как Detroit Diesel, Caterpillar, Cummins, устанавливают нормы на содержание металлов – продуктов износа в отработанных моторных маслах. Рекомендуется замена отработанного масла при превышении концентрации от 15 до 150 ppm таких элементов как Fe, Cr, Pb, Cu, Sn, Al, Si, B, Na, K [19].

Металлы в нефтях и нефтепродуктах можно определять химическими, физико-химическими и физическими методами [6, 7, 20]. Химические методы, к которым относят титриметрию, применяют в основном для определения ванадия, свинца, меди, мышьяка, кальция, бария, цинка.

Из второй группы методов наиболее применимы фотометрия и полярография в сочетании с предварительной пробоподготовкой анализируемых нефтепродуктов. Результаты анализа существенно

Таблица 1. Нефтепродукты, присадки и определяемые микроэлементы

Вид присадок	Нефтепродукты, в которые вводят присадки	Элементы, содержащиеся в присадках
Биоциды	Топлива	Ni, Cu
Антидетонаторы	Бензины	Pb, Fe, Mn
Выносители металлов	Топлива	P, B, галогены
Антидымные	Дизельные топлива	Ba, Fe
Антисажевые	Дизельные топлива	Fe, Cu
Катализаторы горения	Мазуты	Fe, Ni
Антифрикционные	Бензины, дизельные топлива	Mo
Прирабочные	Дизельные топлива	Al, Cr
Противокоррозионные	Мазуты, остаточные топлива	Mg, Ba
Антистатические	Реактивные топлива	Cr
Противоизносные	Масла	Zn, Cu, Sn, Pb, Mo, Ca, Mg

зависят от способа пробоподготовки (сухое или мокрое озоление, экстракция). Необходимо подчеркнуть, что озоление исходных проб природных битумов (и, соответственно, нефтей) может приводить к заметным потерям определяемых металлов, как правило, из-за образования летучих металлоорганических комплексов [1, 6].

Современными методами контроля содержаний металлов в нефтях и нефтепродуктах являются атомно-спектральные методы анализа [20]. Эти методы позволяют определять металлы в широком диапазоне их концентраций, непосредственно анализировать жидкие пробы после их разбавления подходящим растворителем. Методы характеризуются высокой чувствительностью и селективностью.

В Украине в аналитическом контроле нефтепереработки для определения металлов используют, как правило, отечественные ДСТУ [21], стандарты СССР и России [22–27], методики, рекомендуемые ISO (Международной организацией по стандартизации) [28–31], UOP (американской фирмой Universal Oil Products) [32–44], ASTM (Американским обществом испытания материалов) [45–68], EN (Европейским комитетом по стандартизации) [10, 11].

В табл. 2 систематизированы различные методы определения металлов в нефтепродуктах, рекомендуемые нормативной документацией. На ее основании можно заключить, что практически все задачи определения большого ассортимента металлов (как правило, в низких концентрациях) в разнообразных нефтепродуктах можно наиболее эффективно решать с привлечением физических методов анализа: атомно-абсорбционных, атомно-эмиссионных и рентгеноспектральных. Мало-чувствительная титриметрия и недостаточно избирательная спектрофотометрия позволяют устанавливать содержания ограниченного круга элементов. Существенно шире возможности в плане селективности, экспрессности, автоматизации, метрологических характеристик у рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Недостатками этого метода можно считать лишь его ограниченную чувствительность и высокую стоимость и сложность эксплуатации волнодисперсионных РФА-спектрометров.

Наиболее перспективным методом для одновременного определения большого числа металлов в большом интервале их концентраций нужно признать атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП). Среди многих достоинств этого метода, в частности, хорошей воспроизводимости измерений

как высоких, так и низких содержаний металлов, можно отметить широкие возможности его применения для аналитического обеспечения многих технологических процессов нефтепереработки, включая контроль загрязнений объектов окружающей среды. С учётом современных тенденций развития аналитического приборостроения можно ожидать внедрения в практику анализа нефти и нефтепродуктов метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП).

На основании рассмотренных данных можно констатировать, что наиболее производительными, экономичными, многоэлементными, достаточно чувствительными и воспроизводимыми методами определения микроэлементов в нефти и нефтепродуктах следует признать РФА, АЭС ИСП и ААС.

Методы определения соединений серы в нефтях

Общепризнана технологическая, эксплуатационная и экологическая "вредность" примесей серы в нефтях и продуктах ее переработки [6–8]. Сернистые соединения ухудшают окислительную стабильность бензинов, вызывают образование смол в продуктах крекинга, коррозию металлов. Наиболее коррозионно опасны сероводород, низшие меркаптаны, элементная сера. Экологическая вредность обусловлена главным образом тем, что при сгорании топлив практически все сернистые соединения нефти превращаются в SO_2 со всеми известными последствиями.

Соединения серы содержатся в нефтях в широком диапазоне концентраций: от сотых долей до 8–14%. Показатель "общая сера" включает ряд соединений серы, входящих в состав нефтепродуктов: элементную серу (обычно не более 0,1%), сероводород (до 0,02 %), органические сульфиды и дисульфиды, тиолы и тиофены. Как правило, в легких фракциях нефти сосредоточены меркаптаны (до 70 % от всех сернистых соединений фракций). В средних дистиллятных фракциях нефти около половины сернистых соединений составляют тиоэфиры, диалкилсульфиды (в бензинах, керосинах), производные тиофена (керосины, дизтоплива, масла).

Содержание общей серы в нефтепродуктах (НП) обычно нормируют на уровне: от 0,5% в дизельном топливе до 0,05% в авиационном бензине. Для европейских дизельных топлив в последние годы этот показатель ужесточён до 0,0010% [10] и для бензинов до 0,0050–0,0010% [11]. В ряде случаев

Таблица 2. Стандартизованные методы определения микроэлементов в нефтепродуктах

Нормативный документ	Принцип метода	Анализируемые продукты	Определяемые элементы	Литература
1	2	3	4	5
Химические и физико-химические методы				
ГОСТ 13210-72	Титриметрия	Бензин	Pb	[23]
ГОСТ 13538-68	Титриметрия	Присадки, масла	Ba, Ca, Zn	[24]
ГОСТ 10364-90	Фотометрия	Нефть, мазуты и др. нефтепродукты	V	[22]
УОР387-62	Фотометрия	Бензин	As	[32]
ГОСТ 28828-90	Фотометрия	Бензин	Pb	[26]
ISO 3830:1993	Фотометрия	Бензин	Pb	[28]
ASTM D3341-05	Фотометрия	Бензин	Pb	[46]
Физические методы (водные растворы после пробоподготовки)				
ГОСТ 25784-83	Фотометрия пламени	Газотурбинное топливо	Na, K, Ca	[25]
ISO 8691:1994	ААС	Нефтепродукты	V	[30]
УОР391-91	ААС	Нефтепродукты	14 элементов	[34]
УОР549-81	ААС	Нефтепродукты	Na	[35]
УОР787-78	ААС	Нефтепродукты	Si	[37]
УОР800-79	ААС	Нефть, нефтепродукты	V, Ni, Fe	[38]
УОР848-84	ААС	Нефтепродукты	Ni, V, Fe, Pb Cu, Na	[40]
УОР938-00	ААС	Гидрокарбонатные растворы	Hg	[41]
УОР952-97	ААС	Бензин	Pb	[43]
ASTM D3635-01	ААС	Масла	Cu	[48]
УОР962-98	ААС, АЭС ИСП	Бензин	Cu	[44]
УОР389-04	АЭС ИСП	Нефть	14 элементов	[33]
ASTM D5184-01	ААС, АЭС ИСП	Нефть, мазуты и др.	Al, Si	[55]
Физические методы (органические матрицы)				
ДСТУ EN 237:2003	ААС	Бензин	Pb	[21]
ГОСТ Р 51942-2002	ААС	Бензин	Pb	[27]
УОР946-96	ААС	Нефть	As	[42]
ASTM D3237-02	ААС	Бензин	Pb	[45]
ASTM D3605-00(2005)	ААС	Газотурбинное топливо	Na, Ca, V, Pb	[47]
ASTM D3831-01	ААС	Бензин	Mn	[49]
ASTM D4628-02	ААС	Масла	Ba, Ca, Mg, Zn	[50]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
ASTM D5863-00a(2005) (B)	ААС	Нефть	Ni, V, Fe, Na	[59]
ASTM D6732-04	ААС	Реактивное топливо	Cu	[65]
ISO 14597:1997	РФА	Нефтяные топлива, мазуты	V, Ni	[31]
UOP842-83	РФА	Масла, нефтепродукты, нефть	Ni, Fe, S, V	[39]
ASTM D4927-05	РФА	Масла, присадки	Ba, Ca, P, S, Zn	[51]
ASTM D5059-98(2003)e1	РФА	бензин	Pb	[54]
ASTM D6376-99	РФА	Нефтяной кокс	Многоэлементный анализ	[60]
ASTM D6443-04	РФА	Масла, присадки	Ca, Cl, Cu, Mg, P, S, Zn	[61]
ASTM D6481-99(2004)	РФА	Масла	Ca, P, S, Zn	[62]
ASTM D6595-00(2005)	АЭС	Масла	Многоэлементный анализ	[63]
ASTM D6728-01	АЭС	Газотурбинное и дизельное топлива	Многоэлементный анализ	[64]
ISO 10478:1994	АЭС ИСП	Нефтяные топлива	Al, Si	[29]
ASTM D4951-02	АЭС ИСП	Масла	8 элементов	[52]
ASTM D5185-02e2	АЭС ИСП	Масла, нефть	22 элемента	[56]
ASTM D5600-04	АЭС ИСП	Нефтяной кокс	Многоэлементный анализ	[57]
ASTM D7040-04	АЭС ИСП	Масла	P	[66]
ASTM D7111-05	АЭС ИСП	Керосин, дизельное топливо	19 элементов	[67]
ASTM D7151-05	АЭС ИСП	Масла	Многоэлементный анализ	[68]

нормировано содержание отдельных химических форм серы: тиолов (0,01% для бензинов, дизельного топлива и 0,005% в топливах для реактивных двигателей), элементной серы (0,0015%) и сероводорода (0,0003%) в автомобильных бензинах [6]. Очень жесткие требования по содержанию серы предъявляются к сырью установок каталитического получения высокооктановых бензинов – содержание серы должно быть менее 0,0001 % [12].

Создана обстоятельная нормативно-аналитическая документация для разнообразных методов определения различных химических форм серы и общей серы в нефтях и нефтепродуктах [39, 51, 52, 56, 61, 62, 69–116]. Обсуждается необходимость повышения чувствительности определения серы в связи с общемировой тенденцией ужесточения требований к допустимым содержаниям общей серы в бензинах и дизельных топливах в Украине, России и странах ЕС [117].

Систематически методы качественного обнаружения и количественного определения сернистых соединений в нефтепродуктах рассмотрены в книгах [6, 7, 118]. В настоящее время для обнаружения тиолов и сероводорода (до $6 \times 10^{-4}\%$) продолжают использовать так называемую "докторскую пробу" (по реакции испытуемого бензина с плюмбитом натрия) [76, 98]. Весьма чувствительна и селективна для обнаружения H_2S и элементной серы (до $1 \times 10^{-5}\%$) проба на медную пластинку [78, 116].

Для количественного определения серы и некоторых ее химических форм после их окисления или восстановления широко используют гравиметрию [69, 72, 89], титриметрию с визуальным [70, 71, 73, 90, 91], потенциометрическим [75, 77, 80, 94, 111], кулонометрическим [86, 87, 93, 95] или амперометрическим детектированием точки эквивалентности [104, 107], а также различные виды хроматографии [100, 102, 109, 112]. Для дифферен-

цированного определения различных сернистых соединений эффективны полярографические методы [85] и хромато-масс-спектрометрия. В последние годы для определения общей серы стали применять РФА [51, 61, 62, 92, 97, 105, 110, 114] и методы атомного спектрального анализа [20], включая АЭС-ИСП [52, 56, 57, 67, 68, 119–121]. Весьма перспективен метод восстановительного пиролиза и колориметрирования на ленте [96], который позволяет определять до $1 \times 10^{-5}\%$ (0,1 ppm) серы в потоке. Метод не получил распространения в России и Украине, возможно, по причине недостаточно полного восстановления серы при пиролизе дизельных топлив.

По данным [122] менее перспективными являются методы окислительного пиролиза с электрохимическим детектированием [104, 107] по причине плохой воспроизводимости.

Одним из наиболее чувствительных методов определения серы в нефтепродуктах (до $2 \times 10^{-6}\%$ или 0,02 ppm) является окислительный пиролиз с детектированием ультрафиолетовой флуоресценции SO_2 [99, 106]. Метод рекомендован стандартом ISO 20846 (кроме ASTM) и может быть реализован с помощью, например, анализаторов TS3000 (Thermo Electron, Голландия), (ANTEK 9000S (Antek, США), Multi 3100S (Миллаб).

Микрокулонометрическое титрование (после сжигания анализируемой пробы в токе кислорода и перевода всех химических форм серы в её диоксид) продолжают широко применять для определения низких содержаний серы в нефтях и нефтепродуктах (до $n \times 10^{-5}\%$). Эффективное использование этого безэталонового метода возможно при строгом выполнении всех условий методики анализа высококвалифицированным аналитиком. Для микрокулонометрического метода характерна недостаточно высокая воспроизводимость результатов измерений.

Одним из наиболее широко применяемых методов определения серы в нефтепродуктах является энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный анализ (Energy-Dispersive X-ray Fluorescence, ED XRF), который основан на возбуждении характеристического рентгеновского излучения серы с помощью низковольтной рентгеновской трубки (или радиоизотопа Fe-55), регистрации К-флуоресценции серы соответствующим детектором (газоразрядным пропорциональным счетчиком) и последующей дисперсии измеренного излучения по энергии. В странах СНГ широко применяют РФА-анализаторы: Lab-X3500 (Oxford, Англия), SLFA-20 (Horiba, Япония), RX-360S (Tanaka,

Япония), Asoma200T Spectro Xepos (Spectro, Германия), Mini Mate (Philips, Голландия), TX 2000 (Ital Structures, Италия) АЭС-1 ("Экрос", "Буревестник", Россия), Спектроскан Макс F1E (Спектрон, Россия). Для всех перечисленных приборов интервал определяемых содержаний серы 0,002–5,0% мас., относительная погрешность измерений не более 10%.

EDXRF-метод не требует специальной пробоподготовки, обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов измерений, удобен для рутинных массовых анализов. Однако недостаточная чувствительность не позволяет использовать его в контроле качества высокочистых бензинов и дизельных топлив.

Более универсальным, чувствительным и надёжным нужно признать рентгенофлуоресцентный анализ с дисперсией по длинам волн (Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence, WDXRF). В этом методе предел обнаружения серы может достигать $(2-3) \times 10^{-4}\%$, а относительная погрешность измерений в интервале 5–20 ppm составляет 2–4%. Но при этом надо отметить более высокую стоимость волнодисперсионных РФА-анализаторов, повышенную сложность их эксплуатации. Возможности, преимущества и ограничения рентгеноспектральных методов анализа органических веществ, в том числе нефти и нефтепродуктов, рассмотрены в обстоятельном обзоре [123].

Современное состояние аппаратного обеспечения методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах достаточно подробно освещено в работе [122].

Перспективным методом определения общей серы в нефти и нефтепродуктах следует признать АЭС ИСП [20, 52, 56, 57, 67, 68, 119–121]. К безусловным достоинствам метода нужно отнести:

- высокую скорость анализа (менее 1 минуты);
- низкие пределы обнаружения;
- широкий диапазон прямолинейной зависимости аналитического сигнала от концентрации (до шести порядков);
- хорошую воспроизводимость результатов определений как микро-, так и макроконцентраций;
- возможность одновременного определения до 80 элементов.

В табл. 3 приведено сопоставление некоторых метрологических характеристик метода АЭС ИСП, РФА, лампового и ускоренного методов определения серы в нефтепродуктах.

Преимущества АЭС ИСП как в плане чувствительности, так и воспроизводимости результатов определений серы не вызывают сомнений. Ограни-

Таблица 3. Сравнительная характеристика некоторых методов определения серы в нефтепродуктах

Параметры	Методы анализа			
	АЭС-ИСП ASTM D 5185 [56]	РФА ASTM D 4294 [97]	Сжигание в лампе ГОСТ 19121-73 [73]	Ускоренный метод ГОСТ 1437-75 [70]
Анализируемые нефтепродукты	Жидкие, газы	Жидкие, твердые	Жидкие (светлые)	Жидкие (темные)
Интервалы определяемых концентраций, %	0,09–0,60	0,015–5,00	≥ 0,01	≥ 0,1
Возможные пределы обнаружения, %	0,000001	0,0001	0,001	0,01
Достижимые пределы обнаружения в лаборатории, %	0,0001	0,001	0,001	0,01
Скорость анализа (без подготовки прибора)	2–10 минут	2–5 минут	1–4 часа	1 час
Допускаемая сходимость для метода, %	0,0005–0,005	0,005–0,15	0,02	0,05–0,1
Допускаемая воспроизводимость для метода, %	0,001–0,01	0,007–0,60	0,08	0,20–0,45
Сходимость в лаборатории (диз. топливо), %	0,0001	0,002	0,005	0,02

чения метода АЭС ИСП связаны с обязательным использованием растворов анализируемого объекта. В случае анализа нефтепродуктов применяют органические растворители, круг которых ограничен керосином, ксилолом, толуолом, метилизобутилкетон (МИБК) и пиридином [124]. Кроме того, аналитические сигналы в АЭС ИСП могут существенно зависеть от химических форм серы в нефтепродукте. Для получения правильных результатов необходимо учитывать и элиминировать ряд эффектов: "памяти" серы, сероводородный (завышающий результаты определения серы), легколетучих фракций (занижающий результаты) [121].

Метод АЭС ИСП, как и многие другие, рекомендованные нормативной документацией, позволяют определять общую серу. Поэтому сохраняется интерес к поиску возможностей определения химических форм серы в нефтепродуктах.

Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов предложена для идентификации и определения в нефти S-оксидов тиофенов [125] и полисульфидов [126]. Достаточно чувствительна (до 3 мг/л) и селективна спектрофотометрическая методика определения

меркаптановой серы в светлых нефтепродуктах с использованием в качестве реагента нитропруссид натрия [127]. Современное состояние методов анализа нефти и нефтепродуктов охарактеризовано в обстоятельном обзоре [128].

Эталонирование в методах определения металлов и серы в нефтепродуктах

Из приведенных выше данных можно сделать вывод об эффективности и масштабном практическом использовании в контроле качества нефти и нефтепродуктов физических (инструментальных) методов анализа. Все эти методы в обязательном порядке используют градуировочные зависимости аналитического сигнала от массовой доли определяемого элемента, для получения которых необходимы соответствующие стандартные образцы состава (образцы сравнения). Проблема эталонирования в атомно-спектральных методах анализа нефтепродуктов чрезвычайно важна для обеспечения надлежащих воспроизводимости и правильности результатов определений микроэлементного состава [1, 20, 105, 120, 123, 124, 129].

Общие вопросы и специфические особенности изготовления и применения стандартных образцов состава (СО) элементов для анализа нефтепродуктов атомно-спектральными методами хорошо систематизированы в книге [20]. Различные аспекты градуировки в рентгеноспектральных методах анализа органических материалов, в том числе нефти и нефтепродуктов, предметно рассмотрены в обзоре [123].

В тех случаях, когда анализ нефтепродукта сопряжен с предварительным разложением пробы и получением конечного водного раствора, градуировку обычно проводят с помощью различных СО состава растворов неорганических соединений. Однако применение таких водных эталонов не позволяет оценить возможные потери и полноту выделения определяемого элемента в процессе пробоподготовки [20]. Современная тенденция аналитического контроля микроэлементного состава нефтепродуктов связана с их прямым анализом (без предварительного разложения проб). Поэтому существует потребность в стандартных образцах состава металлоорганических соединений, так называемых элементоорганических СО, хорошо растворимых в органических растворителях и нефтепродуктах.

К СО микроэлементного состава, применяемых для метрологического обеспечения прямых атомно-спектральных методов анализа нефти и нефтепродуктов, предъявляются общие требования: достоверность данных об аттестованных значениях массовых долей нормируемых компонентов, однородность состава, стабильность при хранении, максимальное соответствие химических форм матричных и примесных компонентов образца и анализируемой пробы.

Следует отметить некоторые принципиальные особенности применения таких СО. Их, как правило, используют для целей градуировки и лишь в редких случаях для контроля правильности методом добавок. Методические вопросы метрологической аттестации СО микроэлементного состава нефтепродуктов в литературе практически подробно не обсуждают. Существенно, что в аналитическом контроле нефтепродуктов, в отличие от анализа неорганических природных объектов (горных пород, руд, концентратов и т.д.), практически не используют образцы реальных объектов (нефти, мазута, масла и т.д.), проанализированные межлабораторно с привлечением различных методов [123]. В большинстве работ для целей градуировки в прямых атомно-спектральных методах анализа нефтепродуктов рекомендованы растворы элементоорганических или комплексных соединений метал-

лов в органических растворителях. Металлоорганические СО предложено изготавливать на основе растворов комплексных соединений (β -дикетонатов, нафтенатов, олеатов, пальмитатов, сульфонов и др.) в углеводородах, хлороформе, ксилоле, МИБК, высших спиртах [20, 124, 129], растворов неорганических солей металлов в смесях циклогексанола, бутанола, этанола, толуола и уксусной кислоты при различных соотношениях [1, 124], анодным растворением металлических V, Co, Cu, Ni, Zn в смесях ацетона–этанола–о-ксилола [130]. Проблема выбора подходящего органического растворителя для изготовления СО микроэлементного состава нефтепродуктов, а также для обеспечения необходимой точности (правильности и сходимости) прямого определения примесей микроэлементов в нефтепродуктах методом АЭС ИСП наиболее полно и разнопланово обсуждена в работе [124].

Наиболее известны металлоорганические СО для анализа нефтепродуктов, созданные Национальным институтом стандартов и технологий США (НИСТ), перечень которых представлен в табл. 4. Практическое использование этих СО сопряжено с их предварительным тщательным высушиванием, растворением точных навесок образцов в чистом углеводородном масле и стабилизацией полученного раствора с помощью ди(2-этилгексил)амин [20].

В настоящее время широко используют СО микроэлементного состава нефтепродуктов CONOSTAN, которые производит Фирма Conoco (США). Фирма выпускает 32 одноэлементных и несколько многоэлементных СО в виде растворов диалкилбензилсульфонатов металлов в чистом углеводородном масле. Образец S-21 включает различные аттестованные (от 10 до 900 ppm) содержания Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn. Известны одноэлементные СО состава Ag, Hg, Se, Sc, Be, Bi, Co, In, K, La, Li, Sb, Sr, W, Y, а также стандартные образцы состава серы с аттестованным содержанием от 0,005% (50 ppm) до 5,0% и хлорида (от 0,001% до 5,0%). В случае СО состава серы фирма-производитель не указывает химическую форму серы в соответствующих образцах. Дополнительно можно выразить сомнение в единообразии химической формы (диалкилбензилсульфонаты) многих элементов в СО CONOSTAN, по крайней мере, в случае As, Hg, Se, B, P, Si, Ti и др.

В последние годы металлоорганические СО для метрологического обеспечения прямых атомно-спектральных методов анализа нефтепродуктов стали выпускать различные фирмы (Merck, Accu Standart, Perkin Elmer и др).

Таблица 4. Элементоорганические стандартные образцы НИСТ

Элемент	Соединение	Номер образца
Алюминий	2-этилгексанат алюминия	1075а
Барий	Циклогексилбутират бария	1051в
Бор	Ментоловый борат	1063а
Кадмий	Циклогексанбутират кадмия	1053
Кальций	2-этилгексанат кальция	1074а
Хром	Три(1-фенилбутадион-1,3) хрома (III)	1078
Кобальт	Циклогексанбутират кобальта	1055в
Медь	Ди(1-фенилбутадион-1,3) меди (II)	1080
Железо	Три(1-фенилбутадион-1,3) железа (III)	1079в
Свинец	Циклогексанбутират свинца	1059в
Литий	Циклогексанбутират лития	1060а
Магний	Циклогексанбутират магния	1061в
Марганец	Циклогексанбутират марганца (II)	1062а
Ртуть	Циклогексанбутират ртути (II)	1064
Никель	Циклогексанбутират никеля	1065в
Фосфор	Трифенилфосфат	1071а
Калий	Эрукат калия	1076
Кремний	Октафенилциклотетрасилоксан	1066
Серебро	2-этилгексанат серебра	1077а
Натрий	Циклогексанбутират натрия	1069в
Стронций	Циклогексанбутират стронция	1070а
Олово	Ди(2-этилгексаноат)дибутил олова	1057в
Ванадий	Ди(1-фенилбутадион-1,3) оксованадат (IV)	1052в
Цинк	Циклогексанбутират цинка	1073в

Стандартные образцы для метрологического обеспечения методов определения серы в нефтепродуктах на основе реальных объектов выпускались НИСТ. Так, в 1971 году были выпущены сертифицированные стандартные материалы серы в моторных маслах (SRM 1623, SRM 1624). Выпуск данных образцов был частью большого межлабораторного исследования, проведенного совместно с агентством по охране окружающей среды (US EPA) [131]. До 1992 года содержание серы в дизельных топливах не регулировалось и составляло более 3000 мкг/г. В связи с тем, что с 1993 года US EPA нормирует содержание серы в дизельном топливе на уровне 500 мкг/г, для обеспечения потребностей нефтеперерабатывающей промышленности НИСТ выпустил сертифицированный стандартный материал с аттестованным содержанием серы 425 ± 4 мкг/г (SRM

2724). Для контроля качества дизельных топлив с ультранизким содержанием серы НИСТ были выпущены сертифицированные стандартные материалы, перечисленные в табл. 5. Установление аттестованной величины в данных образцах проводилось в нескольких лабораториях либо с привлечением одного эталонного метода, либо двух или более методов с известными и независимыми источниками неопределенности. В качестве эталонного метода для сертификации стандартных материалов дизельных топлив с аттестованным содержанием серы был использован масс-спектрометрический метод с термической ионизацией [131].

В России для метрологического обеспечения методов РФА-определения серы в нефти и нефтепродуктах созданы комплект государственных стандартных образцов массовой доли серы в

Таблица 5. Сертифицированные стандартные материалы (SRM) НИСТ для определения серы в нефтепродуктах

Номер образца	Наименование	Содержание серы, мкг/г	Расширенная неопределенность (U), мкг/г
1616b	Сера в керосине	8,41	0,12
1617 a	Сера в керосине	1730,7	3,4
1624d	Сера в дизельном топливе	3882,0	20
2723a	Сера в дизельном топливе	11,0	1,1
2724b	Сера в дизельном топливе	426,5	5,7
8771	Сера в дизельном топливе	0,071	0,014
2294	Сера в газолине	40,9	1,0
2295	Сера в газолине	308,0	2,0
2296	Сера в газолине	40,0	0,4
2297	Сера в газолине	303,7	1,5
2298	Сера в газолине	4,7	1,3
2299	Сера в газолине	13,6	1,5

минеральном масле на основе дибутилсульфида (ГСО 8170-2002÷8172-2002), комплект ГСО содержания меркаптановой серы в нефтепродуктах (ГСО 8415-2003÷8419-2003), а также комплект ГСО массовой доли серы в минеральном масле (ГСО 8494-2003÷8498-2003). В Украине СО для метрологического обеспечения прямых атомно-спектральных методов анализа нефтепродуктов не производится.

Вопрос о химических формах микроэлементов в соответствующих СО имеет принципиальное значение для обеспечения качества химико-аналитического контроля нефтепродуктов, прежде всего в части правильности результатов определений. Ряд авторов указывал на возможность значительных систематических погрешностей в результате несоответствия форм определяемого элемента в нефти и образцах сравнения [20, 105, 120]. Так, при определении ванадия в нефтепродуктах методом пламенной ААС расхождения между градуировочными графиками, полученными с помощью СО CONOSTAN и образцов сравнения на основе растворов ди(1-фенилбутандион-1,3) оксованадата и тетрафенилпорфирина ванадия(IV) в ксилоле, достигали 50% и испытывали разное влияние калия, специально введенного в градуировочные растворы [20, 132]. На основании этих данных можно заключить, что СО CONOSTAN с аттестованным содержанием ванадия изготовлен не на основе его порфирина, хотя это доминирующая химическая форма ванадия в нефтях.

Возможно, что причины указанных расхождений связаны не только с различными формами ванадия в градуировочных растворах, но с влиянием разных органических растворителей.

Уже в первых работах по определению серы в органических продуктах методом АЭС ИСП было обнаружено существенное влияние форм серы (N-октилмеркаптан, тиофен, дитиооксамид, диметилсульфон, ДМСО) в градуировочных растворах на предел её обнаружения даже в одном растворителе (гексан, бутанол, этилацетат, ДМФА, бензол) [120]. Эти результаты были подтверждены при изучении поведения более широкого круга сернистых соединений в условиях метода АЭС ИСП [121]. Установлено, что легколетучие соединения тиофена, меркаптана, H₂S по сравнению с дибензотиофеном дают повышенные (иногда на порядок) значения аналитических сигналов. Игнорирование таких эффектов приводило к тому, что результаты определения серы методом АЭС ИСП в авиационном бензине, содержащем сероводород, оказались в 20 раз выше данных, полученных с помощью РФА [121]. На основании полученных результатов сделан вывод о необходимости градуировки в АЭС ИСП по соединениям серы, идентичным её формам в анализируемом нефтепродукте [120, 121].

Такой вполне обоснованный вывод требует комментариев. Во-первых, это требование очень трудно реализовать на практике из-за многообразия форм серы в нефти. Во-вторых, при использовании

СО состава растворов серы необходима информация о том, на основании каких сернистых соединений приготовлены градуировочные растворы. Представляется целесообразным и вполне реальным создание СО растворов различных химических форм серы (по крайней мере, элементной, тиофеновой, меркаптановой). В-третьих, для контроля правильности результатов определения серы в нефтепродуктах наряду с АЭС ИСП необходимо применять другие методы анализа, как специфичные к её формам (например, свободной [85, 86], тиофеновой [109], меркаптановой [75, 77, 78, 80, 87, 94, 113]), так и не чувствительные к ним (например, РФА).

Любопытно отметить, что при постоянном упоминании работ [120, 121], при обсуждении эталонирования методов определения микропримесей серы в нефти, систематические исследования в этом направлении не получили продолжения.

Заключая обзор научно-технической и нормативной литературы о методах определения содержания микроэлементов (металлов и серы) в нефти и нефтепродуктах, можно констатировать перспективность применения методов атомной спектроскопии (АЭС ИСП и ААС) для решения таких задач. Принципиально важно для получения достоверных результатов определения серы и металлов с помощью этих методов использование соответствующих стандартных образцов, состав которых, прежде всего в отношении химических форм нормируемых компонентов, будет не эмпирически подобран, а научно обоснован.

В этой связи актуальны и целесообразны систематические исследования влияния природы, химических и физических свойств серусодержащих веществ и металлоорганических соединений, а также органических растворителей на аналитические сигналы определяемых элементов в условиях атомно-спектральных методов анализа нефтепродуктов.

В рамках этой проблемы нами проведены работы в двух направлениях:

1. Выяснение возможностей градуирования с помощью различных соединений серы в разных растворителях при её определении в нефтепродуктах методом АЭС ИСП.
2. Выяснение возможностей градуирования с помощью различных комплексов V(IV), Ni(II), Pb(II), Fe(II,III) при определении этих металлов методом ААС с электротермической атомизацией.

Ниже в реферативной форме приведены полученные основные результаты.

1. Сера

Исследования проведены на эмиссионном спектрометре с ИСП "Optima 2000 DV" (Perkin Elmer) с регистрацией интенсивностей аналитических сигналов серы на линиях 180,669, 181,975 и 182,563 нм. В качестве исходных использовали растворы элементной серы, сероуглерода, дибутилсульфида, 2-бензолтиофена и тетраэтиламдисульфида в н-гексане, изооктане, бензоле, толуоле, ксилоле, керосине "Merck" с концентрацией 1 мг/мл (в пересчете на серу). Для растворов элементной серы в различных растворителях установлено их существенное влияние на величину аналитического сигнала серы. Для растворителей с низкими температурами кипения и высокими значениями давления насыщенных паров (н-гексан, изооктан, бензол) аналитический сигнал серы сильно подавлен. Наиболее высокие и стабильные значения интенсивностей эмиссии атомов серы получены для растворов элементной серы в высококипящих растворителях (ксилоле и керосине), которые могут быть рекомендованы как градуировочные. Показано, что влияние изученных химических форм серы на интенсивность ее аналитических сигналов существенно только для легколетучего сероуглерода, что может исказить правильность результатов определения серы методом АЭС ИСП при анализе нефтепродуктов, содержащих значительные количества сероводорода и меркаптанов. Предложено при анализе средних фракций нефти методом АЭС ИСП использовать в качестве градуировочных растворы элементной серы в керосине или ксилоле. При таком эталонировании установлено хорошее соответствие результатов определения серы в нефти, керосине, разных дизельных топливах (содержащих серу от 0,02% до 0,8%) разными методами: ускоренным, сжиганием в лампе, РФА и АЭС ИСП. Для получения достоверных результатов определения серы в бензинах, а также в высококипящих нефтепродуктах (вакуумных газойлях и мазутах) требуется дополнительная оптимизация аналитической процедуры: выбор степени разбавления пробы (бензин 1:5, вакуумные газойли, мазуты 1:10÷1:25) и параметров атомно-эмиссионного определения (характеристик плазмы, скорости подачи пробы, диаметра инжектора).

2. Металлы

Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С115 М 1 (г. Сумы) с электротермическим атомизатором Графит-5. В качестве объектов исследования изучены специаль-

но синтезированные нами комплексы Ni (II), V (IV), Pb (II) и Fe (II, III) с карбоновыми кислотами C₁₀-C₁₂ (каприновой, ундекановой и лауриновой), меркаптохинолином (тиоксином), ацетилацетонатом и мезо-тетрафенилпорфирином. Для всех изученных комплексов установлено, что наибольшая их растворимость в толуоле (по сравнению с о-ксилолом, керосином, МИБК). Диапазон концентраций металлов в толуольных растворах составляет 2–2,5 мкг/мл. Для резонансных линий никеля (232,0 нм), ванадия (318,5 нм), свинца (283,3 нм) и железа (248,3 нм) диапазон определяемых концентраций составляет 1–100 мкг/л. Во избежание снижения точности, связанного с разбавлением растворов, определение металлов проводили с использованием менее чувствительных нерезонансных спектральных линий данных металлов: 352,4 нм для никеля; 368,4 нм для свинца; 306,6 нм для ванадия; 271,9 нм для железа. Для уменьшения спектральных помех и помех, связанных с влиянием органической матрицы, использовали дейтериевый корректор фона и графитовую платформу Львова с программированием температуры (озоления и атомизации). На основании полученных данных можно констатировать существенное влияние химических форм изученных металлов на их аналитические сигналы при ААС определении.

Наиболее интенсивный сигнал наблюдается для меркаптохинолинов и ацетилацетонатов никеля. Для свинца лучшими формами являются капринаты. Ундеканаты и капринаты являются также наиболее подходящими формами для ААС определения железа (II) и (III). Таким образом, наиболее перспективными формами для ААС определения никеля и ванадия в нефтях и нефтепродуктах являются меркаптохинолинаты, а для свинца, железа (II, III) – капринаты и ундеканаты.

Полученные данные указывают на необходимость использования в ААС-анализе в качестве

градуировочных растворов комплексов металлов, адекватных их химическим формам в анализируемых нефтепродуктах. Различия аналитических сигналов от порфиринов никеля и ванадия (основных форм этих металлов в нефтях) и от их меркаптохинолинов (наиболее чувствительных аналитических форм для градуировки) должны приводить к систематическим погрешностям определения. Это означает, что даже наиболее чувствительный вариант ААС с электротермической атомизацией не гарантирует правильности определения содержания микропримесей металлов в нефтепродуктах при использовании для градуировки различных комплексов этих металлов. Можно предположить, что в методе АЭС с ИСП (где температура атомизации много выше, чем в ААС с ЭТА) влияние химических форм определяемых металлов на их аналитические сигналы будет незначительным, что должно позволить осуществлять градуировку соответствующих методик с использованием различных химических форм микроэлементов.

На основании обзора литературных данных и результатов собственных предварительных исследований эталонирования атомно-спектральных методов определения серы и металлов в нефтепродуктах можно заключить, что вопросы создания и применения металлоорганических СО требуют систематического изучения влияния химических форм нормируемых микроэлементов на их аналитические сигналы. Такие исследования должны позволить сформулировать научно обоснованные рекомендации к химическому составу растворов стандартных образцов, которые обеспечат адекватность эталонирования и правильность определения микроэлементов в нефти и нефтепродуктах. Решение такой задачи необходимо для организации выпуска отечественных стандартных металлоорганических образцов.

Литература

1. Бухбиндер Г.Л., Шабанова Л.Н., Гильберт Э.Н. Определение микроэлементов в нефти атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43, № 7. – С. 1323–1328.
2. Надиров Н.К., Котова А.В., Камьянов В.Ф. Металлы в нефтях. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
3. Мир-Бабаев М.Ф. Микроэлементный состав нефтей по данным нейтронно-активационного анализа // Хим. технол. топлив и масел. – 1997. – № 5. – С. 46–47.
4. Алешин Г.Н., Самедова Ф.И., Мир-Бабаев М.Ф., Камьянов В.Ф. Микроэлементный состав высокомолекулярных компонентов нефтей и нефтяных остатков Азербайджана // Нефтехимия. – 1990. – 30, № 2. – С. 175–183.
5. Серебренникова О.В., Белоконов Т.В. Геохимия порфиринов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 88 с.
6. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. и др. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
8. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1986. – 243 с.
9. Лурье М.А., Курец И.З., Шмидт Ф.К. О возможности абиогенного происхождения нефти и газа // Хим. технол. топлив и масел. – 2003. – № 1–2. – С. 3–5.
10. BS EN 590:2004. Automotive fuels. Diesel. Requirements and test methods. ISBN 0580441199.

11. *BS EN 228:2004*. Automotive fuels. Unleaded petrol. Requirements and test methods. ISBN 0580441180.
12. *Рудин М.Г., Драбкин А.Е.* Краткий справочник нефтепереработчика. – Л.: Химия, 1980. – 328 с.
13. *ГОСТ Р 51858-02*. Нефть. Общие технические условия.
14. *ТУ 39-1623-93*. Нефть Российская. Поставляемая для экспорта.
15. *ISO 8217:1996*. Petroleum products - Fuels (class F) - Specifications of marine fuels.
16. *ГОСТ Р 51105-97*. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин.
17. *ДСТУ 4063-2001*. Бензини автомобільні. Технічні умови.
18. *Бойченко С.В., Иванов С.В. Бурлака В.Г.* Моторные топлива и масла для современной техники: Монография. – К.: НАУ, 2005. – 216 с.
19. *Караулов А.К., Худолый Н.Н.* Автомобильные масла. Моторные и транспортные. Ассортимент и применение: Справочник. – К.: Радуга, 2000. – 436 с.
20. *Кюрегян С.К.* Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. – М.: Химия, 1985. – 319 с.
21. *ДСТУ EN 237:2003*. Нафтопродукти рідкі. Бензини. Визначення низьких концентрацій свинцю методом атомно-абсорбційної спектрометрії.
22. *ГОСТ 10364-90*. Нефть и нефтепродукты. Метод определения ванадия.
23. *ГОСТ 13210-72*. Бензины. Метод определения свинца комплексометрическим титрованием.
24. *ГОСТ 13538-68*. Присадки и масла с присадками. Метод определения содержания бария, кальция и цинка комплексометрическим титрованием.
25. *ГОСТ 25784-83*. Топливо нефтяное. Метод определения натрия, калия и кальция в газотурбинном топливе.
26. *ГОСТ 28828-90*. Бензины. Метод определения свинца.
27. *ГОСТ Р 51942-2002*. Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии.
28. *ISO 3830:1993*. Petroleum products – Determination of lead content of gasoline - Iodine monochloride method.
29. *ISO 10478:1994*. Petroleum products – Determination of aluminium and silicon in fuel oils – Inductively coupled plasma emission and atomic absorption spectroscopy methods.
30. *ISO 8691:1994*. Petroleum products – Low levels of vanadium in liquid fuels – Determination by flameless atomic absorption spectrometry after ashing.
31. *ISO 14597:1997*. Petroleum products – Determination of vanadium and nickel content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry.
32. *UOP387-62*. Arsenic in Petroleum Stocks and Catalysts by Spectrophotometry.
33. *UOP389-04*. Trace Metals in Oils by Wet Ashing and ICP-OES.
34. *UOP391-91*. Trace Metals in Petroleum Products or Organics by AAS.
35. *UOP549-81*. Sodium in Petroleum Distillates by Flame Emission, Using an Atomic Absorption Spectrophotometer.
36. *UOP699-91*. Sodium in Liquefied Petroleum Gas by AAS.
37. *UOP787-78*. Silicones in Petroleum Distillates by Atomic Absorption Spectrophotometry.
38. *UOP800-79*. Vanadium, Nickel and Iron in Petroleum Oils by Atomic Absorption Spectrophotometry.
39. *UOP842-83*. Nickel, Iron, Sulfur and Vanadium in Distillate, Residual Oils and Pitches by XRF.
40. *UOP848-84*. Nickel, Vanadium, Iron, Lead, Copper and Sodium in Gas Oils by AAS.
41. *UOP938-00*. Total Mercury and Mercury Species in Liquid Hydrocarbons.
42. *UOP946-96*. Arsenic in Petroleum Naphthas by HG-AAS.
43. *UOP952-97*. Trace Lead in Gasolines and Naphthas by GF-AAS.
44. *UOP962-98*. Copper in Gasoline and Naphtha by Flame-AAS or ICP-AES.
45. *ASTM D3237-02*. Standard Test Method for Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy.
46. *ASTM D3341-05*. Standard Test Method for Lead in Gasoline-Iodine Monochloride Method.
47. *ASTM D3605-00(2005)*. Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy.
48. *ASTM D3635-01*. Standard Test Method for Dissolved Copper In Electrical Insulating Oil By Atomic Absorption Spectrophotometry.
49. *ASTM D3831-01*. Standard Test Method for Manganese In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy.
50. *ASTM D4628-02*. Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry.
51. *ASTM D4927-05*. Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components-Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.
52. *ASTM D4951-02*. Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
53. *ASTM D5056-04*. Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Atomic Absorption.
54. *ASTM D5059-98(2003)e1*. Standard Test Methods for Lead in Gasoline by X-Ray Spectroscopy.
55. *ASTM D5184-01*. 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.
56. *ASTM D5185-02e2*. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
57. *ASTM D5600-04*. Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
58. *ASTM D5708-02*. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry
59. *ASTM D5863-00a(2005)*. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry.
60. *ASTM D6376-99*. Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy.
61. *ASTM D6443-04*. Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure).
62. *ASTM D6481-99(2004)*. Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication

63. Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy. *ASTM D6595-00(2005)*. Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry.
64. *ASTM D6728-01*. Standard Test Method for Determination of Contaminants in Gas Turbine and Diesel Engine Fuel by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry.
65. *ASTM D6732-04*. Standard Test Method for Determination of Copper in Jet Fuels by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry.
66. *ASTM D7040-04*. Standard Test Method for Determination of Low Levels of Phosphorus in ILSAC GF 4 and Similar Grade Engine Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry.
67. *ASTM D7111-05*. Standard Test Method for Determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
68. *ASTM D7151-05*. Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
69. *ГОСТ 1431-85*. Нефтепродукты и присадки. Метод определения серы сплавлением в тигле.
70. *ГОСТ 1437-75*. Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы.
71. *ГОСТ 13380-81*. Нефтепродукты. Метод определения микропримеси серы.
72. *ГОСТ 3877-88*. Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе.
73. *ГОСТ 19121-73*. Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в лампе.
74. *ГОСТ 31197-2003*. Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы.
75. *ГОСТ 17323-71*. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием.
76. *UOP 41-74*. Doctor Test for Petroleum Distillates.
77. *UOP 163-05*. Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by Potentiometric Titration.
78. *UOP 197-89*. Mercaptan Sulfur - Copper Number.
79. *UOP 202-02*. Disulfide Sulfur in Light Petroleum Distillates and LPG.
80. *UOP 212-05*. Hydrogen Sulfide, Mercaptan Sulfur, and Carbonyl Sulfide in Hydrocarbon Gases by Potentiometric Titration.
81. *UOP 262-99*. Phenols and Thiophenols in Petroleum Products by Spectrophotometry.
82. *UOP 286-89*. Free Sulfur in Distillates by Mercury Number.
83. *UOP 377-90*. Free Sulfur in LPG by Mercury Number.
84. *UOP 381-63*. Traces of Sulfur in Liquefied Petroleum Gases by the Nickel Reduction Method.
85. *UOP 700-70*. Free Sulfur in Petroleum Distillates and LPG by the AC Polarograph.
86. *UOP 731-74*. Total Sulfur in Heavy Oils, Tars and Solids by Microcoulometric Titration, Single Entry Boat Technique.
87. *UOP 772-77*. Mercaptan Sulfur in LPG by Microcoulometry.
88. *UOP 923-97*. Total Sulfur in LPG by Hydrogenolysis.
89. *ASTM D129-00(2005)*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (General Bomb Method).
90. *ASTM D1266-98(2003)e1*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method).
91. *ASTM D1552-03*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method).
92. *ASTM D2622-03*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
93. *ASTM D3120-03a*. Standard Test Method for Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry.
94. *ASTM D3227-04a*. Standard Test Method for (Thiol Mercaptan) Sulfur in Gasoline, Kerosine, Aviation Turbine, and Distillate Fuels (Potentiometric Method).
95. *ASTM D3246-05*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Gas by Oxidative Microcoulometry.
96. *ASTM D4045-04*. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Hydrogenolysis and Rateometric Colorimetry.
97. *ASTM D4294-03*. Standard Test Method for Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry.
98. *ASTM D4952-02*. Standard Test Method for Qualitative Analysis for Active Sulfur Species in Fuels and Solvents (Doctor Test).
99. *ASTM D5453-05*. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.
100. *ASTM D5623-94(2004)e1*. Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection.
101. *ASTM D5705-03*. Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Sulfide in the Vapor Phase Above Residual Fuel Oils.
102. *ASTM D6021-96(2001)e1*. Standard Test Method for Measurement of Total Hydrogen Sulfide in Residual Fuels by Multiple Headspace Extraction and Sulfur Specific Detection.
103. *ASTM D6334-98(2003)e1*. Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence.
104. *ASTM D6428-99*. Test Method for Total Sulfur in Liquid Aromatic Hydrocarbons and Their Derivatives by Oxidative Combustion and Electrochemical Detection.
105. *ASTM D6445-99(2004)e1*. Standard Test Method for Sulfur in Gasoline by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry.
106. *ASTM D6667-04*. Standard Test Method for Determination of Total Volatile Sulfur in Gaseous Hydrocarbons and Liquefied Petroleum Gases by Ultraviolet Fluorescence.
107. *ASTM D6920-03*. Standard Test Method for Total Sulfur in Naphthas, Distillates, Reformulated Gasolines, Diesels, Biodiesels, and Motor Fuels by Oxidative Combustion and Electrochemical Detection.
108. *ASTM D6968-03*. Standard Test Method for Simultaneous Measurement of Sulfur Compounds and Minor Hydrocarbons in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Atomic Emission Detection.
109. *ASTM D7011-04*. Standard Test Method for Determination of Trace Thiophene in Refined Benzene by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection.
110. *ASTM D7039-04*. Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.
111. *ASTM D7041-04*. Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels, and Oils by Online Gas Chromatography with Flame Photometric Detection.
112. *ГОСТ Р 50802*. Нефть. Метод определения сероводорода, метил и этилмеркаптанов.
113. *ГОСТ Р 52030-2003*. Нефтепродукты. Потенциометрический метод определения меркаптановой серы.

114. *ГОСТ Р 50442-92*. Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы.
115. *ГСТУ 32000149943.018-2003*. Нефть. Метод определения сероводорода, метил-, этилмеркаптанов.
116. *ГОСТ 6321-92*. Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке.
117. *Медведева Т.В., Иванов С.В., Бойченко С.В.* Сполуки сірки у складі моторних палив. Вплив на навколишнє середовище під час експлуатації транспортних засобів // Актуальные проблемы транспортной медицины. – 2005. – № 2. – С. 63–65.
118. *Белянин Б.В., Эрих В.Н.* Технический анализ нефтепродуктов и газа. – Л.: Химия, 1975. – 336 с.
119. *Томпсон М., Уолш Д.Н.* Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. – М.: Недра, 1988. – 288 с.
120. *Ellebracht S. R., Fairless C. M., Manahan S.E.* Plasma Atomic Emission Spectro-metric Determination of Sulfur in the Vacuum Ultraviolet Region of the Spectrum // *Anal. Chem.* – 1978. – 50, № 12. – P. 1649–1651.
121. *Fabec J.L., Ruschak M.L.* Determination of Nickel, Vanadium and Sulfur in Crude and Heavy Crude Fractions by Inductively Coupled Argon Plasma/Atomic Emission Spectrometry and Flame Atomic Absorption Spectrometry // *Anal. Chem.* – 1985. – 57, № 9. – P. 1853–1863.
122. *Бродский А.Л.* Приборное обеспечение современных методов определения микроколичеств серы в нефти и нефтепродуктах // *Мир нефтепродуктов*. – 2005. – № 3. – С. 26–27.
123. *Смагунова А.Н., Коржова Е.Н., Великова Т.М.* Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – 53, № 7. – С. 678–690.
124. *Шабанова Л.Н., Бухбиндер Г.Л., Гильберт Э.Н.* Анализ органических жидкостей на содержание примесей неорганических элементов атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой // *Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе*. Сб. науч. трудов. – Л.: Наука, 1987. – С. 114–128.
125. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Шереховец В.Г., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. S-оксиды тиофенов // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – 53, № 6. – С. 658–662.
126. *Имашев У.Б., Хвостенко О.Г., Лукин В.Г., Везириев Р.Р., Хайрудинов И.Р., Туктаров Р.Ф., Мазунов В.А.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов для анализа нефти и нефтепродуктов. Определение полисульфидов // *Журн. аналит. химии*. – 1998. – 53, № 8. – С. 886–890.
127. *Булатов А.В., Гончарова Д.В., Москвин Л.Н.* Фотометрическое определение меркаптанов в светлых нефтепродуктах // *Журн. аналит. химии*. – 2006. – 61, № 5. – С. 540–543.
128. *Mansfield C.T., Barman B.N., Thomas J.V., Mehrotra A.K., Mc Cann J.M.* Petroleum and Coal // *Anal. Chem.* – 1999. – 71. – P. 81R–107R.
129. *Чарыков А.К., Осипов Н.Н., Немец С.М., Ковеня А.В.* Экстракция карбоновыми кислотами как способ приготовления образцов сравнения металлов в неводных средах // *Журн. аналит. химии*. – 1987. – 42, № 5. – С. 821–824.
130. *Абдуллин И.Ф., Будников Г.К., Бадретдинова Г.З.* Кулонометрическое приготовление растворов сравнения металлов в органических растворителях для атомно-абсорбционного анализа нефтей и нефтепродуктов // *Журн. аналит. химии*. – 1994. – 49, № 6. – С. 639–641.
131. *Zeisler R., Murphy K.E., Becker D.A., Davis W.C., Kelly W.R., Long S.E., Seiber J.R.* Standard Reference Materials (SRMs) for measurement of inorganic environmental contaminants // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – 386. – P. 1137–1151.
132. *Sebor G., Land J., Vavrecka P., Sychra V., Weissner O.* The determination of metals in petroleum samples by atomic absorption spectrometry. Part. I. Determination of vanadium // *Anal. Chim. Acta.* – 1975. – 78, № 1. – P. 99–106.