

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**А.В. Булатов, А.Ю. Шишов, В.В. Панчук**

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

**Учебно-методическое пособие**

Санкт-Петербург, 2016

*Рекомендовано учебно-методической комиссией Института химии СПбГУ*

Рецензенты:

доктор хим. наук, проф. Гармонов С.Ю. (КНИТУ)

кандидат хим. наук, ст. преподаватель Пулялина А.Ю. (СПбГУ)

**Булатов А.В., Шишов А.Ю., Панчук В.В.**

Методы анализа нефти и нефтепродуктов. Учебно-методическое пособие. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – 38 с

В учебно-методическом пособии рассмотрены общие вопросы о составе нефти. Кратко обсуждаются нефтепродукты и альтернативные виды топлив как объект анализа. В пособии описаны основные методы определения свойств и состава нефти и нефтепродуктов.

Лабораторные работы, представленные в пособии, посвящены определению различных химических, физических и физико-химических показателей качества нефти и нефтепродуктов. Специальной задачей иллюстрируется возможность анализа биодизельного топлива методом газовой хроматографии.

Учебно-методическое пособие предназначено для магистров Института химии СПбГУ.

## Содержание

Нефть и основные продукты ее переработки .....	4
Альтернативные виды топлива .....	8
Лабораторные работы .....	10
Лабораторная работа № 1. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах.....	10
Лабораторная работа № 2. Определение серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентного анализа .....	13
Лабораторная работа № 3. Потенциометрическое определение меркаптанов в нефтепродуктах .....	17
Лабораторная работа № 4. Спектрофотометрическое определение ферроцена в бензинах .....	20
Лабораторная работа № 5. Определение фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении .....	22
Лабораторная работа № 6. Определение температуры вспышки нефтепродуктов .....	26
Лабораторная работа № 7. Определение кинематической вязкости нефтепродуктов .....	30
Лабораторная работа № 8. ИК-спектрометрическое определение нефтепродуктов в воде и почве .....	32
Лабораторная работа № 9. Газохроматографическое определение глицерина в биодизельном топливе .....	36
Литература.....	38

## 1. Нефть и основные продукты ее переработки

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и гетероатомных органических соединений. Элементный состав нефти характеризуется наличием пяти основных элементов: С (82-87%), Н (11-15%), S (0,01-6%), О (0,01-2%), N (0,01-3%). При этом основными соединениями, входящими в состав нефти, являются различные углеводороды (алканы, нафтеновые и ароматические углеводороды), кислородсодержащие, азотсодержащие, серосодержащие, органические соединения, смолы, асфальтены и минеральные вещества.

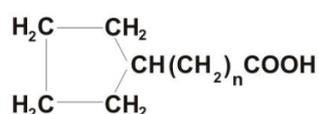
Алканы ( $C_nH_{2n+2}$ ) составляют основную часть нефти. Обычно содержание алканов в нефтях колеблется от 20 до 50%.

Моноциклические нафтеновые углеводороды ( $C_nH_{2n}$ ) представлены в нефтях в основном производными циклопентана и циклогексана. Так же нефти содержат бициклические, трициклические и полициклические нафтеновые углеводороды. Содержание нафтеновых углеводородов в нефти составляет от 30 до 50%.

Ароматические углеводороды нефти представляют собой производные бензола ( $C_nH_{2n-6}$ ) и полициклических аренов ( $C_nH_{2n-12}$ ,  $C_nH_{2n-18}$ ,  $C_nH_{2n-24}$ ). Кроме того, в нефти присутствуют ароматические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические и нафтеновые кольца и парафиновые цепи. Содержание ароматических углеводородов составляет от 15 до 20%.

От углеводородного состава зависит плотность нефти. С увеличением содержания алканов или ароматических углеводородов плотность нефти уменьшается или увеличивается соответственно. Плотность нефти лежит в диапазоне от 0,75 до 1 г/см<sup>3</sup>. Редко встречаются месторождения с «легкой» нефтью с плотностью меньше 0,75 г/см<sup>3</sup> и «тяжелые» нефти с плотностью больше 1 г/см<sup>3</sup>.

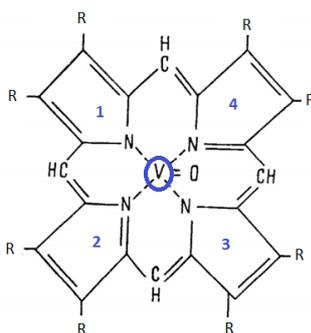
Кислородсодержащие органические соединения представлены в основном фенолами, алифатическими и нафтеновыми кислотами. Нафтеновые кислоты ( $C_nH_{2n-1}COOH$ ) являются производными либо циклопентана, либо циклогексана, причем карбоксильная группа, как правило, удалена от ядра на 1-5 атомов углерода:



Присутствие нафтеновых кислот в продуктах переработки нефти крайне нежелательно, так как они могут приводить к коррозии металлических поверхностей.

Азотсодержащие соединения являются производными пиридина, хинолина, индола, карбазола и порфирина. Азотистые соединения, входящие в состав нефти, могут окисляться

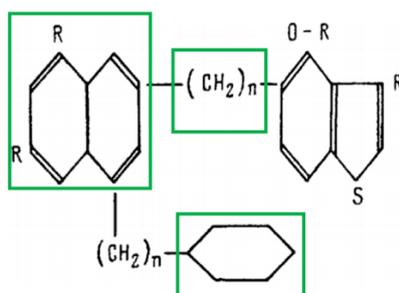
кислородом воздуха с образованием смолистых продуктов. В свою очередь молекулы порфиринов способны образовывать устойчивые комплексы с никелем и ванадием:



Серосодержащие соединения являются постоянными компонентами сырой нефти. Сернистые соединения, входящие в состав нефти, являются каталитическими ядами и приводят к сильной коррозии любых металлических поверхностей. Основные формы присутствия серосодержащих соединений в нефти следующие:

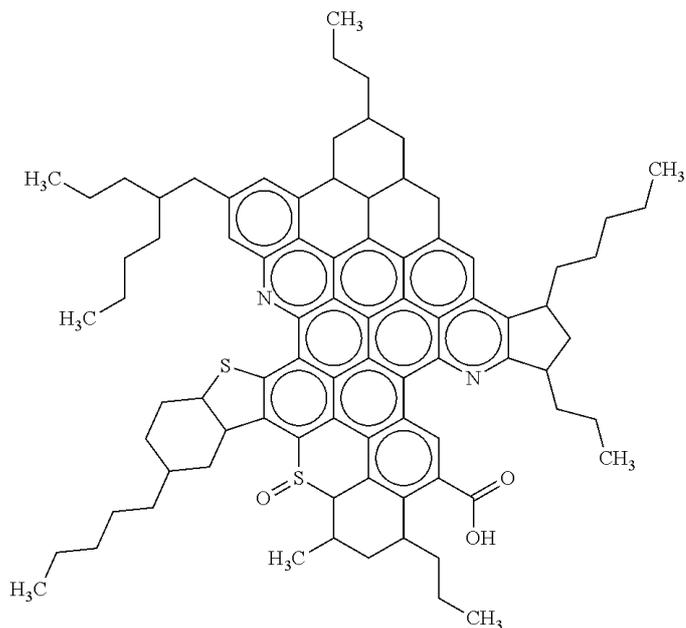
- сероводород ( $H_2S$ );
- элементарная сера;
- меркаптаны ( $R-SH$ );
- органические сульфиды ( $R-S-R$ );
- органические дисульфиды ( $R-S-S-R$ );
- тиофен ( $C_4H_4S$ ) и его производные;
- тиофан ( $C_4H_8S$ ) и его производные;
- бициклические и полициклические серосодержащие соединения.

Нефтяные смолы состоят из нейтральных смол и асфальтогеновых кислот. Нейтральные смолы – густые вязкие вещества бурого цвета с молярной массой 600-700 г/моль. Основными структурными единицами нейтральных смол являются конденсированные циклические системы, связанные между собой алифатическими цепочками и состоящие из ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец с алкильными боковыми цепями:



Асфальтогеновые кислоты близки по структуре к нейтральным смолам. Отличие заключается в наличии нескольких гидроксильных и карбоксильных групп.

Асфальтены – твердые высокоплавкие вещества с молярной массой 1000-6000 г/моль. Молекулы асфальтенов можно рассматривать как продукты конденсации нескольких молекул нейтральных смол:



К минеральным веществам относится вода (до 4%) и различные минеральные соли, которые находятся в растворенном в воде состоянии. Вода в нефти может находиться в растворенном и диспергированном состоянии. Нефти, содержащие значительные количества нефтяных смол и серосодержащих соединений, отличаются большей способностью к образованию устойчивых эмульсий с водой.

Как правило, первым этапом первичной переработки нефти является удаление из нее неорганических веществ (воды, минеральных солей, механических примесей), присутствие которых в нефти при дальнейшей переработке приводит к коррозии оборудования и отложению в нем солей, ухудшая теплообмен.

Далее осуществляют ректификацию нефти при атмосферном давлении и под вакуумом в специальных ректификационных установках. Под ректификацией подразумевают процесс разделения нефти на фракции, основанный на различиях в температурах ее кипения. Выделение фракций определяется необходимостью получения конкретных нефтепродуктов. Основные нефтяные фракции и соответствующие им нефтепродукты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Основные фракции нефти и их применение.

<b>Фракция</b>	<b>Пределы вскипания, °С</b>	<b>Выход фракции, %</b>	<b>Применение</b>
Нефтяные газы	ниже 0	1,5-5	метан, этан, пропан, бутан используют как топливо и сырье
Бензиновая	27-205	18-26	для производства бензина
Керосиновая	140-160	10-22	для производства реактивного и «арктического» дизельного топлива
Дизельная	180-360	25-32	для производства дизельного топлива
Мазут	Более 300	40-60	котельное топливо или направляют на вакуумную перегонку
Вакуумные дистилляты (вакуумный газойль)	340-550	25-35	для производства нефтяных масел
Гудрон	Более 550	15-25	для производства кокса и битума

## 2. Альтернативные виды топлива

Растущие темпы потребления ископаемых нефтепродуктов при постепенном их уменьшении привели к тому, что, уже начиная с прошлого века человечество активно развивает технологии создания альтернативных источников энергии. Одним из перспективных и быстро развиваемых направлений в этой области является синтез биологического топлива.

В настоящее время под биологическим топливом понимают топливо, произведенное из растительного или животного сырья или из продуктов жизнедеятельности организмов.

Биологическое топливо разделяют на твёрдое, жидкое и газообразное. Примером твёрдого биологического топлива могут служить дрова и топливные гранулы (пеллеты), которые получают измельчением с последующим спрессовыванием различного сырья. Таким сырьем для них могут служить торф, древесина, древесные и сельскохозяйственные отходы.

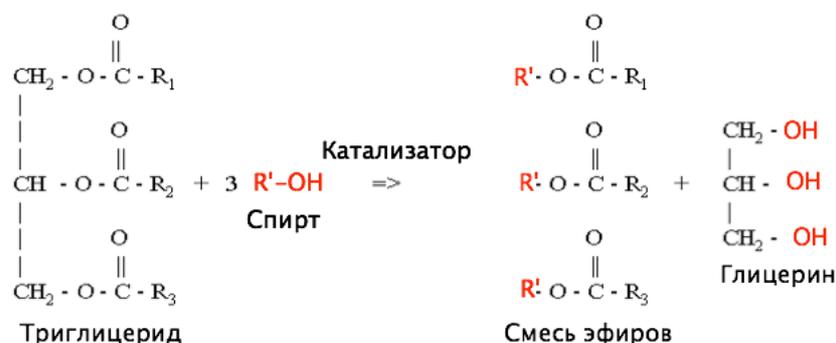
К жидким видам биологического топлива относятся спирты – биометанол, биоэтанол, биобутанол, которые синтезируют по реакции брожения различных видов биомассы, в том числе и водорослей.

Наиболее перспективным и быстро развивающимся направлением исследований в области получения биологического топлива является технология получения биодизельного топлива, которое обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с нефтепродуктами ископаемого происхождения:

- Технологическая схема производства биодизельного топлива проще, чем производства и очистки топлива нефтяного происхождения.
- Весь выброшенный в атмосферу углекислый газ в ходе сгорания биодизельного топлива будет поглощен растениями, из которых будет производиться следующая партия топлива.
- Содержание тяжелых металлов (ванадия и никеля), серы и фосфора в биодизельном топливе на порядки меньше, чем в дизельном топливе нефтяного происхождения, что приводит к уменьшению их выброса в атмосферу и продлению срока службы автомобильных катализаторов.
- Высокие эксплуатационные свойства, такие как цетановое число (не меньше 47-51) и высокая температура вспышки (не менее 150°C).
- В процессе производства топлива растительного происхождения образуется еще один ценный продукт – глицерин, используемый для получения синтетических моющих средств и жидкого мыла.

- Биоразлагаемость биодизельного топлива. Полный биологический распад биодизельного топлива в естественных условиях (на суше или в воде) происходит в среднем за три месяца.

Промышленное производство биодизельного топлива основано на реакции переэтерификации. В общем виде реакцию переэтерификации триглицеридов жирных кислот можно представить следующим образом:



Для проведения реакции переэтерификации используют триглицериды жирных кислот, полученных из растительных или животных жиров, спирт (в основном метанол, этанол или изопропиловый спирт), который добавляется в избытке для смещения равновесия в сторону образования продукта, и различные катализаторы. В ходе реакции получают соответствующие сложные эфиры и глицерин.

Газообразным видом биологического топлива является биогаз (смесь метана и углекислого газа), получаемый путём метанового брожения органических отходов. При нагревании биомассы без доступа кислорода до температуры 500 – 800°C получают биоводород, который, кроме того, можно синтезировать и биохимическим методом с помощью различных бактерий или используя водоросли.

### 3. Лабораторные работы

#### Лабораторная работа № 1. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах

Вода может в значительных количествах присутствовать в сырой нефти в форме стабильных эмульсий. Значительно меньше воды содержится в нефтепродуктах. Присутствие воды в смазочных маслах, бензинах, реактивных и дизельных топливах крайне нежелательно. Так, содержание воды в масле усиливает его склонность к окислению, а также ускоряет процесс коррозии металлических поверхностей, контактирующих с маслом. При низких температурах происходит кристаллизация воды в топливе и засорение топливных фильтров.

Для определения воды в нефти (от 0,1 до 10%) наиболее часто используют метод Дина-Старка, сущность которого заключается в азеотропной перегонке воды с органическим растворителем с последующим их разделением и измерением объема сконденсированной воды в градуированной приемнике-ловушке. Перегонка осуществляется при атмосферном давлении в стеклянной установке (рис. 1). В качестве растворителя применяются толуол или *o*-ксилол.



Рис. 1. Установка Дина Старка: 1 – круглодонная колба, 2 – приемник-ловушка, 3 – обратный холодильник.

Для определения низких концентраций воды в нефтепродуктах (от 10 мкг/г) используют метод кулонометрического титрования Карла Фишера. В этом методе в качестве титранта выступает йод, который генерируется в ячейке для титрования (рис. 2), снабженной двумя платиновыми электродами, в процессе электролиза метанольного раствора иодид-

ионов. Выделившийся йод взаимодействует с водой и диоксидом серы в среде органического азотсодержащего основания:



Содержание воды рассчитывают по количеству электричества (закон Фарадея), пошедшего на электрохимическое генерирование йода, который расходуется на взаимодействие с водой.



Рис. 2. Кулонометрический титратор К. Фишера (1 – ячейка для титрования, 2 – перемешивающее устройство, 3 – кулонометр).

### **Определение содержания воды в нефти методом Дина Старка**

#### *Средства измерения*

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Цилиндр мерный вместимостью 100 мл

#### *Вспомогательное оборудование*

- Аппарат для определения воды методом Дина Старка (приемник-ловушка, обратный холодильник, колба круглодонная вместимостью 500 мл)
- Колбонагреватель
- Керамические кипелки
- Перемешивающее устройство LOIP LS-210 (ЛОИП, Россия)

#### *Реактивы*

- *o*-ксилол (х.ч.)

На аналитических весах взвешивают флакон с пробой нефти. С помощью перемешивающего устройства интенсивно перемешивают содержимое флакона в течение 15 минут.

Нефть количественно переносят из флакона в колбу для перегонки вместимостью 500 мл, промывают флакон 4 порциями по 25 мл *o*-ксилола, промывные жидкости сливают в колбу для перегонки. Взвешивают пустой флакон и по разности двух взвешиваний определяют массу пробы нефти, взятой для проведения анализа.

В колбу для перегонки опускают стеклянную кипелку, после чего собирают установку (рис. 1) так, чтобы обеспечить герметичность всех соединений и исключить утечку пара и проникновение посторонней влаги. Сверху холодильник закрывают ватным тампоном, чтобы исключить конденсацию воды из атмосферного воздуха. Включают проточную воду для охлаждения холодильника.

Включают колбонагреватель, содержимое колбы доводят до кипения и далее нагревают так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемник была от 3 до 5 капель в с.

Перегонку прекращают через 60 мин. После охлаждения пробы до комнатной температуры, оставшиеся на стенках трубки холодильника капельки воды сталкивают в приемник-ловушку скрученной в спираль проволокой. Измеряют объем сконденсированной воды в приемнике-ловушке и рассчитывают массовую долю воды в пробе.

Проводят три измерения массовой доли воды. За результат определения массовой доли воды принимают среднее значение.

### **Определение содержания воды в нефтепродуктах методом кулонометрического титрования Карла Фишера**

#### *Средства измерения*

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Кулонометрический титратор Metrohm 831 KF (Германия)

#### *Вспомогательное оборудование*

- Стеклянный шприц вместимостью 10 мл
- Перемешивающее устройство LOIP LS-210 (ЛОИП, Россия)

С помощью перемешивающего устройства встряхивают пробу нефтепродукта во флаконе в течение 15 минут.

В шприц отбирают 5 мл анализируемого нефтепродукта и сразу взвешивают шприц с пробой на аналитических весах.

Вкалывают иглу шприца в электрохимическую ячейку титратора, после чего в нее дозируют около 1 мл пробы. Перед извлечением из ячейки иглы шприца следует втянуть в шприц каплю пробы, которая обычно остается на конце иглы.

Взвешивают шприц с оставшимся нефтепродуктом на аналитических весах и определяют массу пробы, пошедшей на анализ. Значение массы пробы учитывают при расчете массовой доли воды в пробе.

Проводят три измерения массовой доли воды. За результат определения массовой доли воды принимают среднее значение.

## Лабораторная работа № 2. Определение серы в нефти и нефтепродуктах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Одной из основных задач контроля качества нефти и нефтепродуктов является определение в них серы. Широкое применение нефтепродуктов приводит к существенному загрязнению атмосферы продуктами их сгорания, в первую очередь диоксидом серы. Кроме того, заметные количества серы резко снижают качество моторных топлив, что влечёт за собой ускоренный износ основных двигателей внутреннего сгорания. Загрязнение сераорганическими соединениями многих продуктов промышленного органического синтеза, подвергаемых дальнейшим каталитическим превращениям, отрицательно влияет на срок службы катализаторов.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко используется для определения серы в нефти и нефтепродуктах от 1 мкг/г. В основе метода РФА лежит взаимодействие рентгеновского излучения с веществом. При прохождении рентгеновского излучения через образец его интенсивность ослабляется за счет фотоэлектронного поглощения, упругого и неупругого рассеяния на электронах атомов входящих в образец.

В процессе фотоэлектронного поглощения (рис. 3 а) квант рентгеновского излучения (фотон) поглощается атомом и происходит выбивание электрона с одного из внутренних электронных уровней.

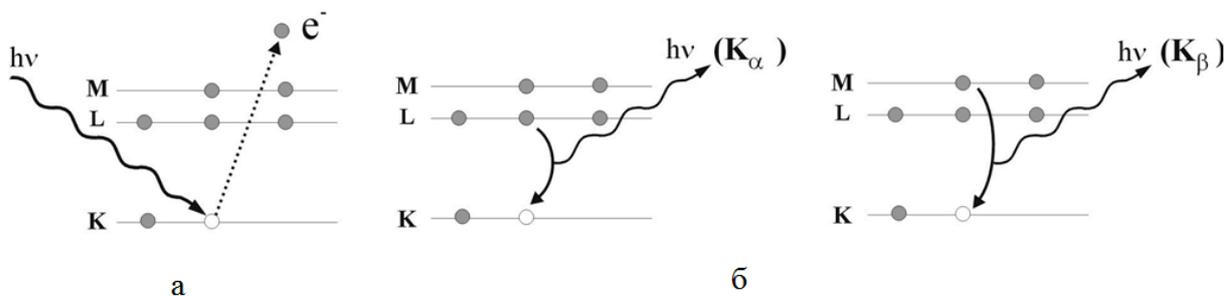


Рис. 3. Фотоэлектронное поглощение – а, последующие вторичные процессы с образованием рентгеновского характеристического излучения – б.

Образованная в результате выбивания электрона с одной из оболочек электронная система атома неустойчива. Электроны с более высоких энергетических уровней стремятся заполнить образовавшуюся вакансию. При переходе электрона с более высокого на более низкий энергетический уровень испускается квант вторичного рентгеновского излучения (рис. 3 б), называемого характеристическим излучением. Энергия этого кванта будет равна разнице между уровнями и эта величина уникальна для каждого элемента и каждого перехода. Такой вторичный процесс эмиссии характеристического излучения носит название рентгеновской флуоресценции.

На рис. 4. приведена схема основных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями, приводящих к появлению характеристического излучения. Там же схематично приведена символика, используемая для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра, отвечающих разрешенным переходам.

Переход электрона с вышележащего на нижний свободный уровень может сопровождаться и безизлучательным процессом. Высвобождающаяся в результате такого перехода энергия может вызвать выбивание одного из электронов с более высоких энергетических уровней.

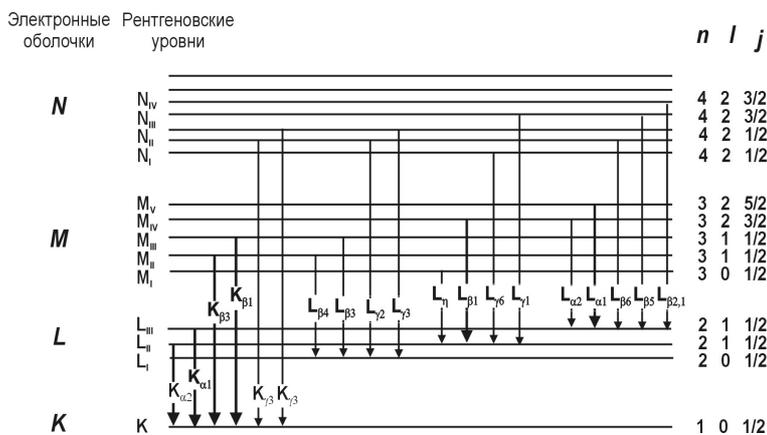


Рис. 4. Схема разрешенных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями атомов.

Процесс фотоэлектронного поглощения, а соответственно и последующее испускание характеристического флуоресцентного излучения может происходить только тогда, когда энергия кванта рентгеновского излучения равна или превышает энергию связи электрона с ядром на оболочке атома, с которой он выбивается. При равенстве энергии кванта и энергии связи электрона происходит скачок поглощения, называемым краем поглощения. В этом случае интенсивности рентгенофлуоресцентных характеристических линий, соответствующие переходу на вакантный уровень, максимальны. При увеличении энергии возбуждающего

кванта вероятность выбивания электрона падает, и интенсивности характеристических линий уменьшаются.

В основе количественного элементного анализа в РФА лежит взаимосвязь интенсивности выбранной рентгеновской спектральной линии (аналитической линии) и концентрации.

Основной трудностью при количественном анализе является то, что интенсивность флуоресценции определяемого элемента в образце зависит не только от его концентрации и условий проведения анализа, которые можно учесть при окончательных расчетах, но и от других элементов, содержащихся в образце. Это явление называется матричным эффектом. Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, может наблюдаться ряд других эффектов, нарушающих линейную зависимость интенсивности характеристической линии от концентрации элемента. Среди них важнейшие:

- возбуждение атомов определяемого элемента под действием вторичного излучения от атомов других элементов, входящих в состав матрицы, которое приводит к завышению аналитического сигнала;
- поглощение первичного излучения элементами матрицы, в результате чего интенсивность возбуждающего излучения уменьшается, и величина аналитического сигнала становится заниженной;
- поглощение характеристического излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (вторичное поглощение), которое может приводить к завышению или занижению аналитического сигнала.

Кроме того, интенсивность флуоресценции зависит от особенностей образца (структуры пробы, распределения фаз и т.д.), что особенно заметно при анализе гетерогенных образцов.

Возбуждающее первичное излучение при проникновении в образец ослабляется. Флуоресцентное излучение, возникающее внутри образца, при выходе на его поверхность так же претерпевает ослабление. В ослаблении излучения путем поглощения или рассеяния в обоих случаях участвуют все атомы возбужденного объема образца.

В методе РФА градуировочный график в общем случае является нелинейным. Линейная зависимость интенсивности флуоресцентной линии будет наблюдаться только тогда, когда ослабление флуоресцентного излучения матричными элементами соответствует ослаблению этого излучения анализируемым элементом. Наиболее велик вклад межэлементного возбуждения в общую интенсивность, если участвующие во взаимодействии

элементы имеют близкие порядковые номера (например,  $\Delta Z = 2$ ). В настоящее время разработано несколько способов, способствующих уменьшению влияния матричных эффектов на результаты количественного РФА.

Следует так же отметить, что общей проблемой для РФА является необходимость использования стандартных образцов, близких по составу анализируемой пробе. В частности при определении серы в нефти и темных нефтепродуктах используются растворы сераорганических веществ в белом минеральном масле, выбор которого в качестве материала матрицы связан с тем, что соотношение в нем содержания углерода к содержанию водорода (С:Н) составляет порядка 5.7, которое попадает в диапазон С:Н для нефти и нефтепродуктов (от 4.8 до 12).

## **Экспериментальная часть**

### *Средства измерения*

- Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр SHIMADZU EDX-800 (SHIMADZU, Япония)
- Пипетка стеклянная вместимостью 5 мл

### *Реактивы*

- Вазелиновое масло
- Дибутилдисульфид

#### 1. Построение градуировочной зависимости

В четыре кюветы для анализа жидких проб с помощью пипетки вместимостью 5 мл помещают градуировочные растворы (дибутилдисульфид в вазелиновом масле) с концентрацией серы 0, 0,1, 0,5 и 1%. Закрывают кюветы полипропиленовой или майларовой пленкой.

Создают новую программу измерений. Для этого с помощью кнопки «Conditions», расположенной на главной панели спектрометра «SHIMADZU EDX-800», открывают окно с ранее определенными условиями измерений. Далее выбирают вкладку «Qual quant», в списке групп выбирают «user group», нажимают кнопку «Create». В окне условий определяют параметры измерений:

- диаметр коллиматора – 10 мм;
- атмосфера камеры во время измерения – воздух;
- определяемые элементы (каналы) – S;
- параметры измерения для выбранных каналов (напряжение, ток рентгеновской трубки и время экспозиции) – по умолчанию для выбранного элемента;
- тип пленки – полипропилен или майлар в зависимости от пленки, закрывающей кювету;

- форма образца – массив;
- состав образца – нефтепродукт.

Сохраняют программу измерений и закрывают окно.

В спектрометр помещают кювету с первым раствором пленкой вниз и измеряют скорость счета импульсов  $R_0$  для рентгенофлуоресцентного излучения S- $K_\alpha$ . Проведение измерений осуществляется нажатием кнопки «Analysis». В окне анализа устанавливают условия проведения измерений, название образца и время экспозиции (100 сек). Далее нажимают кнопку «Start». После окончания измерения результат выводится в окне отчета (столбец Intensity в таблице результатов). Измерения скорости счета линий проводят три раза и усредняют их. После измерений образец заменяют на новый, с большим содержанием серы. Аналогичные операции проводят для всех градуировочных растворов.

В программе EXCEL строят градуировочную зависимость аналитической скорости счета импульсов ( $R_0$ ) от концентраций серы в градуировочных растворах (% масс.).

Для контроля градуировочной зависимости рассчитывают коэффициент детерминации  $r^2$ . Если рассчитанное значение коэффициента  $r^2$  меньше 0,98, следует повторить построение градуировочной зависимости.

## 2. Проведение анализа

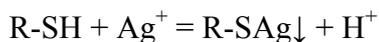
В кювету спектрометра с помощью пипетки вместимостью 5 мл помещают пробу нефти или нефтепродукта. Заполненную пробой кювету закрывают пленкой, помещают в кюветное отделение спектрометра и измеряют скорость счета импульсов  $R_0$  для рентгенофлуоресцентного излучения S- $K_\alpha$ . По построенной градуировочной зависимости находят результат единичного измерения массовой доли серы ( $X_i$ , %) в пробе.

Проводят три измерения массовой доли серы. За результат определения массовой доли серы принимают среднее значение.

### **Лабораторная работа № 3. Потенциометрическое определение меркаптанов в нефтепродуктах**

Меркаптаны – легколетучие сераорганические соединения, содержащие функциональную группу –SH. Меркаптаны обладают слабокислотными свойствами и с катионами металлов образуют солеподобные производные – меркаптиды. Допускается незначительное содержание меркаптанов в нефтепродуктах, так как эти соединения вызывают коррозию и нарушают прочность металлов и других материалов, соприкасающихся с нефтепродуктами в условиях производства, применения и хранения.

Для определения меркаптанов в нефтепродуктах используют потенциометрическое титрование пробы раствором аммиака серебра. В процессе титрования образуются нерастворимые меркаптиды серебра:



Для установления конечной точки титрования используют серебряный индикаторный электрод и стеклянный электрод сравнения. В процессе титрования меркаптанов в щелочной среде возможно их окисление с образованием дисульфидов, в кислой среде меркаптаны с низкой молярной массой обладают повышенной летучестью.

## **Экспериментальная часть**

### *Средства измерения*

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Иономер И-510 (Аквилон, Россия) снабженный стеклянным электродом сравнения и серебряным рабочим электродом
- Мерные колбы вместимостью 50 и 100 мл
- Цилиндр мерный вместимостью 100 мл
- Стеклянные пипетки вместимостью 5 мл
- Микробюретка стеклянная вместимостью 5 мл

### *Вспомогательное оборудование*

- Стеклянная воронка

### *Реактивы*

- Хлорид натрия
- Нитрат серебра
- Сульфид натрия
- Ацетон
- Этиловый спирт
- О-кислот
- Раствор аммиака 25%-ый
- Уксуснокислый натрий
- Вода дистиллированная

#### 1. Подготовка к проведению анализа

##### 1.1. Приготовление 0,1 М раствора хлорида натрия

Необходимую навеску хлорида натрия из стаканчика для взвешивания количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, промывают стаканчик не менее пяти раз

дистиллированной водой, сливая промывные воды в ту же колбу, объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### 1.2. Приготовление 0,1 М раствора нитрата серебра

Необходимую навеску нитрата серебра из стаканчика для взвешивания количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, промывают стаканчик не менее пяти раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в ту же колбу, объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Мерной пипеткой вместимостью 10 мл помещают 10 мл 0,1 М раствора хлорида натрия в стаканчик вместимостью 150 мл, затем добавляют мерным цилиндром 50 мл ацетона, опускают магнитный вкладыш и электроды, включают магнитную мешалку.

Титруют раствором нитрата серебра, добавляя по 0,1 мл раствора титранта из бюретки вместимостью 25 мл до получения постоянного потенциала (5 мВ/0,1 мл раствора титранта).

В программе EXCEL строят кривую титрования (зависимость изменения разности потенциалов от объема раствора титранта). Графически на скачке титрования устанавливают конечную точку титрования и рассчитывают молярную концентрацию раствора нитрата серебра.

Проводят три определения молярной концентрации раствора нитрата серебра. Вычисляют среднее значение молярной концентрации раствора нитрата серебра.

### 1.3. Приготовление 0,01 М раствора нитрата серебра

10 мл 0,1 М раствора нитрата серебра помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2,5 мл водного раствора аммиака, доводят раствор в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

### 1.4. Приготовление растворителя для титрования

0,59 г уксуснокислого натрия 3-водного растворяют в 5 мл дистиллированной воды, добавляют 130 мл 96%-ного этилового спирта, 90 мл *o*-ксилола и тщательно перемешивают раствор.

### 1.5. Приготовление 10 г/л раствора сульфида натрия

0,05 г сульфида натрия (предварительно выдержанного на фильтровальной бумаге) растворяют в 5 мл дистиллированной воды.

### 1.6. Подготовка серебряного электрода

Электрод аккуратно полируют мелкозернистой наждачной тканью до появления чистой серебряной поверхности. Электрод помещают в 20 мл растворителя для титрования, добавляют 2 мл 10 г/л раствора сульфида натрия, опускают вкладыш магнитной мешалки и перемешивают. Медленно по каплям в течение 10 мин добавляют 2 мл 0,1 моль/л раствора

нитрата серебра. Вынимают электрод из раствора, тщательно промывают водой и аккуратно протирают вискозной ватой.

## 2. Проведение анализа

В стаканчик вместимостью 250 мл помещают 20-25 г пробы нефтепродукта, затем добавляют 100 мл растворителя для титрования, опускают магнитный вкладыш и включают магнитную мешалку.

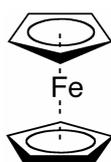
В стаканчик с раствором пробы опускают стеклянный и серебряный электроды. Титруют пробу 0,01 моль/л раствором нитрата серебра, добавляя по 0,01 мл раствора титранта из бюретки вместимостью 5 мл до получения постоянного потенциала (5 мВ/0,01 мл раствора титранта).

В программе EXCEL строят кривую титрования (зависимость изменения потенциала от объема раствора титранта). Графически на скачке титрования устанавливают конечную точку титрования.

Проводят три измерения массовой доли меркаптановой серы. За результат определения массовой доли меркаптановой серы принимают среднее значение.

## **Лабораторная работа № 4. Спектрофотометрическое определение ферроцена в бензинах**

Современные технологии изготовления бензинов предполагают введение специальных добавок для улучшения их эксплуатационных свойств. Для повышения октанового числа бензинов были разработаны различные металлсодержащие присадки, в т.ч. ферроцен – представитель класса сэндвичевых соединений (металлоценов):



На сегодняшний день применение металлоорганических присадок ограничено из-за их негативного влияния на окружающую среду.

Для определения ферроцена и его производных в бензинах используют спектрофотометрический метод, сущность которого заключается в экстрагировании и минерализации присадок смесью серной кислоты и пероксида водорода для последующего детектирования в виде комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой.

## Экспериментальная часть

### Средства измерения

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Спектрофотометр UV-1800 (Shimadzu, Япония)
- Мерные колбы вместимостью 25 мл
- Цилиндр мерный вместимостью 100 мл
- Стеклянные пипетки вместимостью 5 мл
- СО состава раствора ионов железа (III), 1 г/л

### Вспомогательное оборудование

- Стеклянная воронка
- Колба коническая вместимостью 100 мл

### Реактивы

- Серная кислота
- Пероксид водорода, 30%
- Сульфосалициловая кислота
- Раствор аммиака (1:1)
- Вода дистиллированная

#### 1. Подготовка к проведению анализа

##### 1.1. Приготовление 0,1 г/л раствора ионов железа (III)

В мерную колбу вместимостью 25 мл с помощью пипетки помещают 2,5 мл СО состава раствора ионов железа (III) (концентрация аналита 1 г/л), добавляют 0,2 мл концентрированной серной кислоты, доводят раствор до метки и перемешивают.

##### 1.2. Приготовление 0,01 г/л раствора ионов железа (III)

10 мл 0,1 г/л раствора ионов железа (III) помещают в колбу вместимостью 100 мл, доводят раствор до метки и перемешивают.

##### 1.3. Приготовление экстрагента

В мерную колбу вместимостью 25 мл помещают 10 мл дистиллированной воды, 4 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают и охлаждают. Затем добавляют 3 мл 30% раствора пероксида водорода, доводят раствор до метки и перемешивают.

##### 1.4. Приготовление 10% раствора сульфосалициловой кислоты

5 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 50 мл дистиллированной воды.

##### 1.5. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 мл 0,01 г/л раствора ионов железа (III), по 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты. Затем по

каплям добавляют раствор аммиака (1:1) до появления устойчивой желтой окраски и еще добавляют 1 мл раствора аммиака (1:1), доводят раствор до метки и перемешивают.

Растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды при длине волны 420 нм на спектрофотометре в стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм. Строят градуировочный график (зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от концентрации в нем аналита).

## 2. Проведение анализа

В коническую колбу вместимостью 100 мл помещают от 2 до 4 мл пробы бензина и 10 мл экстрагента. Осторожно нагревают содержимое колбы на электроплитке при периодическом перемешивании, не допуская интенсивного кипения. Нагревание прекращают при полном испарении органической фазы.

Экстракт охлаждают и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 25 мл. Прибавляют 5 мл 10% раствора сульфосалициловой кислоты. Затем по каплям добавляют раствор аммиака (1:1) до появления устойчивой желтой окраски и еще добавляют 1 мл раствора аммиака (1:1), доводят раствор до метки и перемешивают.

Раствор фотометрируют относительно дистиллированной воды при длине волны 420 нм на спектрофотометре в стеклянной кювете с длиной оптического пути 10 мм.

По градуировочному графику определяют массовую концентрацию ферроцена в пробе в пересчете на железо.

Проводят три измерения массовой концентрации железа. За результат определения массовой концентрации железа принимают среднее значение.

## **Лабораторная работа № 5. Определение фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении**

Фракционный состав топлив имеет очень важное эксплуатационное значение, так как характеризует их испаряемость в двигателях и давление паров при различных температурах и давлении.

Сущность метода определения фракционного состава заключается в перегонке 100 мл пробы нефтепродукта по стандартным показателям температур начала, конца и 10, 50, 90, 96-98%-ного отгона от исходного объема анализируемой пробы.

Температура начала кипения и особенно температура 10%-ного отгона характеризует пусковые свойства топлива. Чем ниже эта температура, тем, следовательно, больше в топливе легкоиспаряющихся углеводородов и тем легче и при более низкой температуре можно запустить «холодный» двигатель. Однако чрезмерное облегчение фракционного состава

недопустимо, т.к. приводит к образованию газовых пробок в топливоподающей системе и прекращению подачи топлива в камеру сгорания.

Температура 50%-ного отгона оказывает решающее влияние на быстроту прогрева запущенного на ходу двигателя и на расход топлива для этой цели. С понижением этой температуры прогрев ускоряется, а расход топлива на него снижается.

Важное значение имеет и полнота испарения топлива, которая характеризуется температурами 90, 96-98%-ного отгона и конца кипения. При повышении этих температур уменьшается полнота испарения топлива, что влечет за собой неравномерность его распределения в двигателе и образованию нагаров.

Определение фракционного состава топлив проводят в специальном аппарате (рис. 5). Для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдать стандартные условия перегонки (скорость перегонки) и применять стандартную аппаратуру.



Рис. 5. Аппарат для определения фракционного состава нефтепродуктов: 1 – колба для перегонки, 2 – термометр, 3 – водяная баня, 4 – мерный цилиндр.

## **Экспериментальная часть**

### *Средства измерения*

- Стеклянная пипетка вместимостью 100 мл
- Мерный цилиндр вместимостью 100 мл
- Секундомер
- Термометры ТИН-4 № 1 и ТИН-4 № 2
- Барометр лабораторный

### *Вспомогательное оборудование*

- Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-03 (ЛОИП, Россия)
- Керамические кипелки

## 1. Подготовка аппарата

При определении фракционного состава бензина или реактивного топлива заполняют баню аппарата АРН-ЛАБ-03 водой и колотым льдом так, чтобы трубка холодильника была полностью закрыта, при этом температура бани должна находиться в диапазоне от 0 °С до 1 °С.

При определении фракционного состава дизельного топлива баню заполняют теплой водой, при этом температура бани должна находиться в диапазоне от 30 °С до 35 °С.

Удаляют оставшиеся из предыдущего измерения нефтепродукт из трубки холодильника ватой, прикрепленной к проволоке.

## 2. Проведение испытаний

Предварительно охлажденную пробу нефтепродукта до 15 °С помещают в колбу для перегонки с помощью пипетки вместимостью 100 мл, опускают кипелки.

Соответствующий термометр (табл. 2) с плотно прилегающей пробкой устанавливают в горловину колбы так, чтобы шарик термометра располагался по центру горловины и нижний конец капилляра находился на уровне самой высокой точки нижней внутренней стенки пароотводной трубки (рис 6).

Табл. 2. Термометры, используемые для определения фракционного состава нефтепродуктов.

Нефтепродукт	Диапазон измерений температуры, °С	Термометр
Бензин	от 30 до 290	ТИН-4 № 2
Реактивное топливо	от 130 до 250	ТИН-4 № 2
Дизельное топливо	от 160 до 360	ТИН-4 № 1

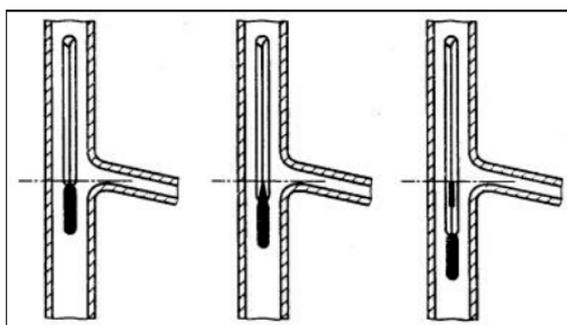


Рис. 6. Положение термометра в перегонной колбе.

Колбу с пробой устанавливают на подставку и соединяют с трубкой холодильника при помощи пробки, через которую проходит пароотводная трубка. Колбу устанавливают в вертикальном положении, при этом пароотводная трубка входит в трубку холодильника на расстояние 25 – 50 мм.

Мерный цилиндр вместимостью 100 мл помещают в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра. При определении фракционного состава бензина или реактивного топлива температура бани должна находиться в диапазоне от 0 °С до 1 °С.

Устанавливают мощность нагрева пробы в колбе для перегонки так, чтобы период времени между началом нагревания и температурой начала кипения (температура, отмеченная в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника во время перегонки) для бензина и реактивного топлива составлял от 5 до 10 мин, а для дизельного топлива от 10 до 15 мин.

Отмечают температуру начала кипения и устанавливают цилиндр так, чтобы конденсат стекал по стенке.

Регулируют нагрев так, чтобы скорость перегонки от начала кипения до конца перегонки была от 4 до 5 мл/мин.

В период между температурами начала и конца кипения пробы отмечают и записывают температуры 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90%-ного отгона от исходного объема анализируемой пробы.

Отмечают температуру конца кипения (максимальная температура, отмеченная во время перегонки без появления белых паров) и прекращают нагревание. Для реактивного и дизельного топлива температура конца кипения отмечается в момент 98 и 96%-ного отгона пробы, соответственно.

При давлении выше или ниже 101,325 кПа вводят поправку на барометрическое давление к каждому показанию термометра ( $C_i$ , °С) по формуле:

$$C_i = 0,00012(101,325 - P_i)(273 + t_i),$$

где  $P_i$  – барометрическое давление во время  $i$ -го испытания, кПа;

$t_i$  – наблюдаемые показания термометра во время  $i$ -го испытания, °С.

Проводят три измерения фракционного состава. Для каждого нормируемого объема отгона пробы нефтепродукта рассчитывают среднее значение температуры.

## **Лабораторная работа № 6. Определение температуры вспышки нефтепродуктов**

Температурой вспышки называют температуру, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных условиях, образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Температура вспышки характеризует огнеопасность нефтепродуктов.

На температуру вспышки влияние оказывают атмосферное давление, влажность воздуха и конструкция аппарата, который используется для испытаний. В зависимости от условий эксплуатации нефтепродукта для определения его температуры вспышки применяют аппараты открытого или закрытого типа, которые различаются между собой условиями испарения в них нефтепродукта. Для одного и того же нефтепродукта температура вспышки в открытом тигле будет выше чем в закрытом, так как в открытом тигле пары нефтепродукта диффундируют в окружающую атмосферу и рассеиваются в ней.

Определение температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле, как правило, проводят методом Пенски-Мартенса. Для этого анализируемую пробу нефтепродукта помещают в металлический тигель аппарата Пенски-Мартенса и нагревают, обеспечивая постоянное повышение температуры и непрерывное перемешивание. С заданной периодичностью через отверстие в крышке испытательного тигля вводят источник воспламенения с одновременным прекращением перемешивания. Самую низкую температуру, при которой в условиях испытаний над поверхностью нефтепродукта образуется газовая смесь, способная вспыхивать от источника зажигания, регистрируют как температуру вспышки в закрытом тигле при фактическом барометрическом давлении. Эту температуру приводят к стандартному атмосферному давлению 101,3 кПа.

Для определения температуры вспышки нефтепродуктов выше 80 °С используют метод Кливленда, сущность которого заключается в нагревании пробы нефтепродукта в открытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдет вспышка паров (температура вспышки) нефтепродукта над его поверхностью от зажигательного устройства и пока при дальнейшем нагревании не произойдет загорание продукта (температура воспламенения) с продолжительностью горения не менее 5 с.

### **Определение температуры вспышки нефтепродукта в закрытом тигле методом Пенски-Мартенса**

#### *Вспомогательное оборудование*

- Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-01 (ЛОИП, Россия)

#### *Реактивы*

- *o*-ксилол

## 1. Предварительные испытания

В тигель помещают нефтепродукт до уровня метки, после чего тигель закрывают крышкой и устанавливают его в нагревательную камеру аппарата ТВЗТ-ЛАБ-01. Тумблером «вкл/выкл» включают аппарат.

Кнопками «↑»/«↓» и «→»/«←» устанавливают температуру начала испытаний, которая должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки на 20 °С. Затем устанавливают температуру конца испытаний, которая должна быть на 20 °С выше предполагаемой температуры вспышки. Задают периодичность измерения вспышки  $\Delta = 5^{\circ}\text{C}$  и скорость нагрева 10°С/мин. Скорость перемешивания – 120 об/мин.

Открывают вентиль подачи газа на панели аппарата. Открывают вентили «поджиг» и «горелка». Поджигают источник зажигания и регулируют его таким образом, что бы высота пламени составляла не более 5 мм. Нажимают кнопку «тест». Механизм должен открыть крышку тигля и опустить пламя к поверхности нефтепродукта.

После проверки готовности аппарата преподавателем нажимают кнопку «пуск».

За результат измерения температуры вспышки принимают показания на дисплее аппарата в момент появления первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта внутри тигля.

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 5 °С. Если при этом вспышки не произойдет, повторно проводят измерение температуры вспышки.

Как только вспышка повторится, нажимают кнопку «стоп». За температуры вспышки принимают показания прибора после нажатия кнопки. Выключают подачу газа.

После того как тигель остыл до комнатной температуры выливают из него пробу нефтепродукта, промывают тигель несколькими порциями растворителя и тщательно вытирают бумажным полотенцем.

## 2. Определение температуры вспышки пробы

В тигель помещают нефтепродукт до уровня метки, после чего тигель закрывают крышкой и устанавливают его в нагревательную камеру аппарата.

Устанавливают температуру начала испытаний, которая должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки на 20 °С. Затем устанавливают температуру конца испытаний, которая должна быть на 20 °С выше предполагаемой температуры вспышки. Задают периодичность измерения вспышки  $\Delta = 2^{\circ}\text{C}$  и скорость нагрева 10°С/мин.

Открывают вентиль подачи газа на панели аппарата. Открывают вентили «поджиг» и «горелка». Поджигают источник зажигания и регулируют его таким образом, что бы высота

пламени составляла не более 5 мм. Нажимают кнопку «тест». Механизм должен открыть крышку тигля и опустить пламя к поверхности нефтепродукта.

После проверки готовности аппарата преподавателем нажимают кнопку «пуск».

За результат измерения температуры вспышки принимают показания на дисплее аппарата в момент появления первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта внутри тигля.

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 2 °С. Если при этом вспышки не произойдет, повторно проводят измерение температуры вспышки.

Как только вспышка повторится, нажимают кнопку «стоп». За температуру вспышки принимают показания прибора после нажатия кнопки. Выключают подачу газа.

После того как тигель остыл до комнатной температуры выливают из него пробу нефтепродукта, промывают тигель несколькими порциями растворителя (*o*-ксилол или др.) и тщательно вытирают бумажным полотенцем.

Вычисляют температуру вспышки  $T_i$ , °С, с поправкой на стандартное барометрическое давление 101,325 кПа по формуле:

$$T_i = t_i + 0,25 \cdot (101,325 - P),$$

где  $t_i$  – температура вспышки при барометрическом давлении окружающей среды, °С.  $P$  – фактическое барометрической давление, кПа.

Проводят три измерения температуры вспышки нефтепродукта в закрытом тигле. За результат измерения температуры вспышки нефтепродукта в закрытом тигле принимают среднее значение.

### **Определение температуры вспышки нефтепродукта в открытом тигле методом Кливленда**

#### *Вспомогательное оборудование*

- Аппарат для определения температуры вспышки в открытом тигле ТВО-ЛАБ-01 (ЛОИП, Россия)

#### *Реактивы*

- *o*-ксилол

#### 1. Определение температуры вспышки

Тигель заполняют нефтепродуктом так, чтобы верхний мениск точно совпадал с меткой. При наполнении тигля выше метки избыток нефтепродукта удаляют пипеткой. Удаляют пузырьки воздуха с поверхности пробы.

Не допускается смачивание стенок тигля выше уровня жидкости. При попадании

нефтепродукта на внешние стенки тигля тигель освобождают от нефтепродукта с помощью фильтровальной бумаги.

Кнопками «↑»/«↓» и «→»/«←» устанавливают температуру начала испытаний, которая должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки на 28 °С. Затем устанавливают температуру конца испытаний, которая должна быть на 30 °С выше предполагаемой температуры вспышки. Задают периодичность измерения вспышки  $\Delta = 5^\circ\text{C}$  и скорости нагрева 10°С/мин и 5°С/мин.

Открывают вентиль подачи газа на панели аппарата. Открывают вентили «поджег» и «горелка». Поджигают источник зажигания и регулируют его таким образом, что бы высота пламени составляла не более 5 мм. Нажимают кнопку «тест». Механизм должен провести фитиль над поверхностью образца.

После проверки готовности аппарата преподавателем нажимают кнопку «пуск».

За результат измерения температуры вспышки принимают показания на дисплее аппарата в момент при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью испытуемого нефтепродукта.

В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2 °С.

Голубой круг (ореол), который иногда образуется вокруг пламени зажигания, во внимание не принимают.

## 2. Обработка результатов

Вычисляют температуру вспышки  $T_i$ , °С, с поправкой на стандартное барометрическое давление 101,325 кПа по формуле:

$$T_i = t_i + 0,25 \cdot (101,325 - P),$$

где  $t_i$  – температура вспышки при барометрическом давлении окружающей среды, °С.  $P$  – фактическое барометрической давление, кПа.

Проводят три измерения температуры вспышки нефтепродукта в открытом тигле. За результат измерения температуры вспышки нефтепродукта в открытом тигле принимают среднее значение.

## Лабораторная работа № 7. Определение кинематической вязкости нефтепродуктов

Вязкость является важнейшим физическим параметром, который характеризует эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Большинство жидких нефтепродуктов относятся к нормальным «ньютоновским» жидкостям, вязкость которых зависит от температуры и давления и в отличие от коллоидных растворов не зависит от условий определения и скорости течения.

Наибольшее распространение при контроле качества нефтепродуктов получила кинематическая вязкость, для определения которой используют стеклянные вискозиметры, в которых испытуемая жидкость протекает через капиллярные трубки определенного диаметра. В зависимости от прозрачности нефтепродукта и уровня его вязкости используют различные типы вискозиметров:

- для измерения вязкости прозрачных жидкостей при температурах выше нуля – вискозиметры ВПЖ-1 (рис. 7а);
- для измерения вязкости прозрачных жидкостей при любых температурах – вискозиметры ВПЖ-2 (рис. 7б);
- для измерения вязкости непрозрачных жидкостей – вискозиметры ВНЖ (рис. 7в).

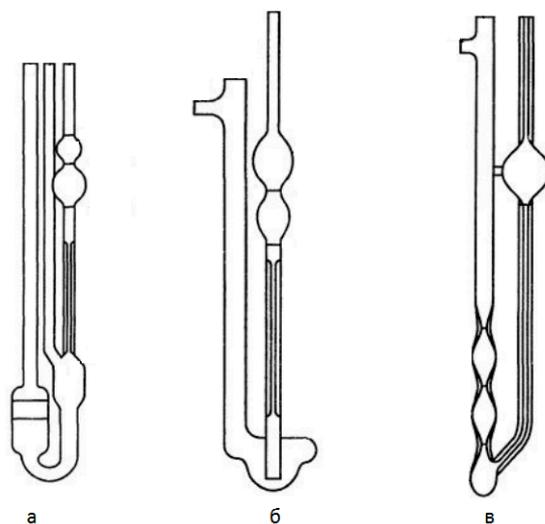


Рис. 7. Вискозиметры ВПЖ-1 (а), ВПЖ-2 (б), ВНЖ (в).

Измерив время протекания жидкости через капилляр, можно вычислить ее кинематическую вязкость ( $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с) по формуле:

$$\nu = K \cdot \tau,$$

где  $K$  – постоянная вискозиметра, которая не зависит от температуры, а зависит от геометрических размеров вискозиметра;

$\tau$  – время истечения жидкости в капилляре вискозиметра, с.

## Экспериментальная часть

### Средства измерения

- Вискозиметры капиллярные стеклянные ВПЖ-1
- Секундомер
- Стандартный образец вязкости жидкости (ГСО 9827-2011)
- Термометры типа ТР-1 № 6 и 11

### Вспомогательное оборудование

- Низкотемпературный термостат для определения вязкости LOIP LT-912 (ЛЮИП, Россия)

### Реактивы

- *o*-ксилол

#### 1. Установление постоянной вискозиметра

Устанавливают температуру в термостате  $(20,00 \pm 0,01) \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дополнительно контролируют температуру с помощью термометра ТР-1 № 6.

Выбирают вискозиметр ВПЖТ-1 с капилляром, обеспечивающим время истечения стандартного образца вязкости нефтепродукта при  $(20,00 \pm 0,01) \text{ }^{\circ}\text{C}$  от 1000 до 2000 с. Время истечения жидкости в капилляре ( $\tau$ , с) рассчитывают по формуле:

$$\tau = \frac{\nu}{K'},$$

где  $\nu$  – аттестованное значение кинематической вязкости,  $\text{мм}^2/\text{с}$ ;

$K'$  – ориентировочная постоянная капилляра вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$  (указана в паспорте вискозиметра).

В вискозиметр помещают материал стандартного образца вязкости нефтепродукта, при этом уровень жидкости должен находиться между двух нижних меток.

Вискозиметр помещают в термостат и выдерживают 20 мин. С помощью силиконового шланга закрывают среднюю трубку и с помощью груши набирают жидкость в верхнее расширение трубки с капилляром, при этом не допускается присутствия в пробе пузырьков воздуха. Открывают среднюю трубку и с помощью секундомера измеряют время истечения жидкости между двух меток трубки с капилляром.

Проводят три измерения постоянной капилляра вискозиметра. За результат измерений постоянной капилляра вискозиметра принимают среднее значение.

## 2. Проведение испытаний

Устанавливают температуру в термостате  $(40,00 \pm 0,01) ^\circ\text{C}$ . Дополнительно контролируют температуру с помощью термометра ТР-1 № 11.

Вискозиметр с пробой выдерживают 20 мин в термостате. С помощью силиконового шланга закрывают среднюю трубку и с помощью груши набирают жидкость в верхнее расширение трубки с капилляром, при этом не допускается присутствия в пробе пузырьков воздуха. Открывают среднюю трубку и с помощью секундомера измеряют время истечения жидкости ( $\tau_i$ , с) между двух меток трубки с капилляром.

Рассчитывают кинематическую вязкость ( $\nu_i$ , мм<sup>2</sup>/с) по формуле:

$$\nu_i = \tau_i \cdot K,$$

где  $K$  – установленная постоянная капилляра вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>.

Проводят три измерения кинематической вязкости. За результат измерений кинематической вязкости принимают среднее значение.

### **Лабораторная работа № 8. ИК-спектрометрическое определение нефтепродуктов в воде и почве**

Для определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды широко используется ИК-спектрометрия. Метод определения основан на экстракции нефтепродуктов из анализируемой пробы четыреххлористым углеродом или тетрахлорэтиленом, с последующим отделением полярных компонентов на хроматографической колонке с оксидом алюминия или силикагелем и детектированием нефтепродуктов в полученном фильтрате. Принцип детектирования нефтепродуктов основан на поглощении молекулами углеводородов инфракрасного излучения в области спектра  $2700\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного валентными колебаниями  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_2$  групп алифатических и алициклических соединений и боковых цепей ароматических углеводородов, а также связей  $\text{CH}$  ароматических соединений. Основное достоинство методики – слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта. Основной недостаток – необходимость использования высокотоксичных экстрагентов.

Методика требует обязательной градуировки ИК-анализаторов с помощью стандартных образцов состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде или тетрахлорэтилене. В России используются стандартные образцы, приготовленные путем растворения в четыреххлористом углероде или тетрахлорэтилене трехкомпонентной смеси 37,5% н-гексадекана (цетана), 37,5% 2,2,4-триметилпентана (изооктана) и 25% бензола по массе.

## Экспериментальная часть

### *Средства измерения*

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Концентратомер нефтепродуктов ИКН-025 (ЭМИ, Россия)
- Мерные колбы вместимостью 25 и 100 мл
- Цилиндр мерный вместимостью 10 мл
- Стеклянные пипетки вместимостью 5 мл

### *Вспомогательное оборудование*

- Перемешивающее устройство LOIP LS-210 (ЛОИП, Россия)
- Стеклянная воронка
- Стеклянная делительная воронка вместимостью 1 л
- Стеклянные стакан вместимостью 50 мл
- Стеклянная хроматографическая колонка с внутренним диаметром 7 мм длиной 200 мм
- Колба коническая вместимостью 50 мл

### *Реактивы*

- Оксид алюминия (для хроматографии)
- Серная кислота
- Четыреххлористый углерод
- Трансформаторное масло
- Дистиллированная вода
- Кварцевый песок

#### 1. Подготовка к проведению анализа

##### 1.1. Оксид алюминия

Оксид алюминия (для хроматографии, квалификация ЧДА ТУ 6-09-3916-75) прокаливают в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 600 °С в течение 4 часов, после чего охлаждают и хранят в эксикаторе.

Срок хранения прокаленного оксида алюминия в эксикаторе 1 месяц.

Перед использованием взвешивают необходимое количество оксида алюминия в конической колбе вместимостью 100 мл, добавляют 3% (по массе) дистиллированной воды, колбу закрывают крышкой, её содержимое интенсивно встряхивают и выдерживают в течение 12 часов.

### 1.2. Приготовление раствора серной кислоты (1:9)

В коническую колбу из термостойкого стекла вместимостью 100 мл мерным цилиндром помещают 90 мл дистиллированной воды и медленно добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты.

### 1.3. Подготовка ваты

Хлопковую вату тщательно промывают четыреххлористым углеродом и высушивают в вытяжном шкафу.

### 1.4. Приготовление растворов для градуировки и образцов для контроля

В мерной колбе вместимостью 25 мл готовят градуировочный раствор нефтепродуктов в четыреххлористом углероде с массовой концентрацией 100 мг/л путем разбавления исходного 1 г/л раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде.

### 1.5. Подготовка хроматографической колонки

В нижнюю часть хроматографической колонки с внутренним диаметром 7 мм длиной 200 мм помещают слой ваты (5 мм), затем в колонку засыпают 3 г оксида алюминия и вновь помещают слой ваты (5 мм).

Оксид алюминия и вата в колонке используются однократно и регенерации не подлежат.

### 1.6. Калибровка ИК-анализатора

Заполняют кювету четыреххлористым углеродом, проверяют отсутствие пузырьков воздуха и устанавливают ее в кюветное отделение. Переключают ИК-анализатор ИКН-0,25 в режим «Измерение» (на панели прибора загорается зеленый светодиод), нажимают кнопку «0». На дисплее анализатора устанавливается значение «000,1±000,1» мг/л.

Вынимают кювету из кюветного отделения, выливают четыреххлористый углерод, ополаскивают её градуировочным раствором, заполняют им кювету, проверяют отсутствие пузырьков воздуха в кювете и устанавливают ее в кюветное отделение.

Переключают ИК-анализатор в режим «Калибровка», кнопками «↑» и «↓» выставляют на дисплее прибора значение «100,0» мг/л и вводят в память прибора установленное значение нажатием кнопки «Ввод».

Промывают кювету 3 порциями по 1 мл четыреххлористого углерода.

## 2. Проведение анализа воды

Пробу анализируемой воды (трансформаторное масло в дистиллированной воде) объемом 0,5 или 1 л полностью переносят из емкости в делительную воронку и приливают к ней 1 мл раствора разбавленной 1:9 серной кислоты.

В колбу, в которой находилась проба, помещают 5 мл четыреххлористого углерода, тщательно ополаскивают экстрагентом стенки склянки и переносят его в делительную

воронку с пробой. Содержимое делительной воронки интенсивно встряхивают вручную в течение 3 мин и оставляют до расслаивания фаз. Экстракт (нижний слой) сливают в стаканчик.

В колбу снова помещают 5 мл четыреххлористого углерода и повторяют вышеописанные операции, после чего объединяют экстракты.

Через хроматографическую колонку пропускают 3 мл четыреххлористого углерода, при этом элюат отбрасывают. После этого через колонку пропускают экстракт, при этом первые 3 мл элюата отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают и проводят измерение концентрации в нём нефтепродуктов на ИК-анализаторе. Для этого промывают кювету четыреххлористым углеродом, затем заполняют экстрактом. Кювету устанавливают в кюветное отделение ИК-анализатора. Регистрируют показание ИК-анализатора, мг/л. Рассчитывают содержание нефтепродуктов в анализируемой пробе воды, мг/л.

Проводят три параллельных измерения. За результат определения массовой концентрации нефтепродуктов в воде принимают среднее значение.

### 3. Проведение анализа почвы

На аналитических весах взвешивают флакон с пробой почвы (смесь кварцевого песка и трансформаторного масла). Почву количественно переносят из флакона в коническую колбу вместимостью 50 мл, промывают флакон четырьмя порциями по 2,5 мл четыреххлористого углерода, промывные жидкости сливают в колбу. Взвешивают пустой флакон и по разности двух взвешиваний определяют массу пробы почвы, взятой для проведения анализа.

Колбу закрывают притертой стеклянной пробкой и экстрагируют нефтепродукты в течение 15 мин при встряхивании с помощью перемешивающего устройства.

Через хроматографическую колонку пропускают 3 мл четыреххлористого углерода, при этом элюат отбрасывают. После этого через колонку пропускают экстракт (допускается попадание пробы вместе с экстрактом в колонку), при этом первые 3 мл элюата отбрасывают, а оставшуюся часть элюата собирают и проводят измерение концентрации в нём нефтепродуктов на ИК-анализаторе. Для этого промывают кювету четыреххлористым углеродом, затем заполняют экстрактом. Кювету устанавливают в кюветное отделение ИК-анализатора. Регистрируют показание ИК-анализатора, мг/л. Рассчитывают содержание нефтепродуктов в анализируемой пробе почвы, мг/кг.

Проводят три параллельных измерения. За результат определения массовой концентрации нефтепродуктов в почве принимают среднее значение.

## **Лабораторная работа № 9. Газохроматографическое определение глицерина в биодизельном топливе**

Производство биодизельного топлива основано на реакции переэтерификации триглицеридов жирных кислот. В ходе реакции получают соответствующие сложные эфиры и глицерин. Эфиры в дальнейшем смешиваются в различном соотношении с дизельным топливом нефтяного происхождения для получения биодизельного топлива. Глицерин является побочным продуктом реакции, его содержание в топливе нормируется.

Большие содержания глицерина в биотопливе ( $> 200$  мг/кг) приводят к увеличению его вязкости, повышению температуры замерзания и способствуют засорению форсунок двигателей.

Основными методами определения глицерина в биодизельном топливе является ГХ и ВЭЖХ с предварительной стадией жидкостной экстракции.

### **Экспериментальная часть**

#### *Средства измерения*

- Весы лабораторные электронные 2-го класса, погрешность взвешивания 0,1 мг
- Газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000" (Хроматэк, Россия)
- Мерные колбы вместимостью 25 и 200 мл
- Стеклянные пипетки вместимостью 5 мл
- Хроматографический шприц вместимостью 1 мкл

#### *Вспомогательное оборудование*

- Перемешивающее устройство LOIP LS-210 (ЛОИП, Россия)
- Стеклянные флаконы

#### *Реактивы*

- Глицерин
- Вода дистиллированная
- Гексан
- Биодизельное топливо

#### **1. Приготовление градуировочных растворов**

В химический стаканчик помещают 40 мг глицерина, навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл при промывании стаканчика несколькими порциями дистиллированной воды. Раствор в колбе доводят до метки и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрацию глицерина в растворе.

В 6 мерных колб вместимостью 25 мл помещают 0, 1, 2, 5, 10 и 25 мл раствора глицерина, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Рассчитывают концентрации глицерина в приготовленных градуировочных растворах.

## 2. Построение градуировочной зависимости

0,5 мкл градуировочного раствора глицерина вводят в газовый хроматограф "Хроматэк-Кристалл 5000" с помощью микрошприца. Проводят определение глицерина при следующих условиях: колонка – stabilvaks (30 м x 0,32 мм), температура инжектора 250°C, газ носитель – гелий, скорость газа носителя – 1,55 мл/мин, пламенно-ионизационный детектор. Время удерживания глицерина – 4,5 мин. Строят градуировочную зависимость в координатах площадь пика – концентрация глицерина.

## 3. Проведение анализа

В два стеклянных флакона помещают 2 г пробы биодизельного топлива, 2 мл гексана и 4 мл дистиллированной воды. Флаконы закрывают пробками. Образцы перемешивают на перемешивающем устройстве в течение 20 минут. После это фазы разделяют при центрифугировании. С помощью шприца вместимостью 5 мл отбирают водную фазу и переносят в химический стаканчик. 0,5 мкл водной фазы вводят в газовый хроматограф и определяют площадь пика глицерина. По градуировочному графику находят содержание глицерина в водной фазе и рассчитывают содержание глицерина в биодизельном топливе.

Проводят три параллельных измерения. За результат определения концентрации глицерина в биодизельном топливе принимают среднее значение.

## Литература

1. И.Б. Подвинцев. Нефтепереработка. Практический вводный курс. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 120 с.
2. Ю.А. Карпов, А.П. Савостин. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: Бином, 2003. 250 с.
3. А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, А.В. Орешников. Качество автомобильных топлив. С-Пб.: НПИКЦ, 2006. 400 с.
4. Химия нефти и газа/ под ред В.А. Проскурякова и А. Е. Драпкина. СПб.: Химия, 1995. 445 с.
5. Б.М. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГосТехИздат, 1962. 888 с
6. Б.В. Белянин, В.Н. Эрих, В.Г. Корсаков. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1986. 184 с.
7. Ю.С. Другов, А.А. Родин. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Практическое руководство. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. 270 с.