

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036694**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.12.09

(21) Номер заявки
201900153

(22) Дата подачи заявки
2018.12.25

(51) Int. Cl. **G01N 1/44** (2006.01)
G01J 3/443 (2006.01)
C01G 21/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА В ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ

(31) 2018145501

(32) 2018.12.21

(33) RU

(43) 2020.06.30

(96) 2018000163 (RU) 2018.12.25

(56) ГОСТ 32350-2013 "Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии". 01.01.2015
BY-C1-4355
RU-C1-2627854
WO-A1-2017115261

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ - ФИЗИКО-
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМЕНИ А.И. ЛЕЙПУНСКОГО" (АО
"ГНЦ РФ - ФЭИ") (RU)**

(72) Изобретатель:
**Николаев Артем Николаевич,
Грушичева Елена Александровна,
Скоморохова Светлана Николаевна,
Трифанова Елена Михайловна,
Асхадуллин Радомир Шамильевич
(RU)**

(57) Изобретение относится к аналитической химии. Способ подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой включает отбор пробы пиролизной жидкости в количестве от 0,2 до 0,7 г, добавление азотной кислоты и термическое разложение ее в муфельной печи. Пробу пиролизной жидкости разлагают в тигле при температуре 450-550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка. Сухой углистый остаток обрабатывают водным раствором азотной кислоты. Получают раствор с растворенными и нерастворенными примесями и фильтруют его на беззольном фильтре. Отделенную на фильтре нерастворенную примесь термически разлагают при температуре 650-750°C до полного озоления. Полученную золу растворяют в растворе с растворенными примесями. Технический результат - минимизация времени подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости.

036694 B1

036694 B1

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к подготовке проб для определения содержания элементов в пиролизной жидкости.

Известен способ подготовки проб бензина для определения общего содержания свинца в диапазоне концентраций от 2,5 до 25 мг/дм³ в бензине любого состава независимо от типа алкилата свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. При подготовке пробы бензин разбавляют метилизобутилкетон и стабилизируют компоненты алкилсвинца с использованием реакции четвертичного аммония с йодом и солью. Содержание свинца в пробе определяют методом атомно-абсорбционной пламенной спектроскопии, используя стандарты, приготовленные из хлорида свинца класса х.ч. При применении такой обработки все алкильные производные свинца дают идентичный сигнал [ГОСТ Р 51942-2010 Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектроскопии].

Недостатком известного способа является относительная продолжительность подготовки к испытанию и проведения испытаний. Способ трудоемок, требуется большое количество реактивов. Кроме того, способ предназначен для подготовки проб бензина, в котором свинец присутствует в определенной химической форме - в виде алкильных производных свинца.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ подготовки проб углеводородных масел концентрированными кислотами при высоком давлении и высокой температуре [ASTM, C 1234-98. Практическое руководство для подготовки проб масел и масляных отходов методом высоко-температурного разложения под высоким давлением для определения микроэлементов. Подтверждено в 2004 г. Standard Practice for Preparation of Oils and Oily Waste Samples by High-Pressure, High-Temperature Digestion for Trace Element Determinations. ASTM, C 1234-98. (Reapproved 2004)]. Этим способом определяют 28 элементов методами атомной спектроскопии и масс-спектрометрии с ИСП, атомно-абсорбционной спектроскопии и радиометрическими методами. При этом навеску масла массой 0,2-0,7 г помещают в стакан, приливают 5 мл азотной кислоты, 2,5 мл соляной кислоты, закрывают пленкой из политетрафторэтилена, прокалывают в пленке отверстие, прикрывают крышкой, обертывают фольгой и устанавливают в печь высокого давления. Заполняют печь инертным газом, аргоном или азотом, устанавливают температурную программу и запускают процесс разложения, который состоит из нескольких стадий. Каждая стадия разложения имеет свою заданную температуру (25-300°C) и суммарную длительность 180 мин.

Недостатком известного способа подготовки проб является необходимость разложения пробы в несколько относительно продолжительных стадий.

Задачей изобретения является устранение указанного недостатка, а именно минимизация количества стадий разложения пробы.

Для исключения указанного недостатка в способе подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, включающем отбор пробы пиролизной жидкости в количестве от 0,2 до 0,7 г, добавление азотной кислоты и термическое разложение ее в муфельной печи, предлагается:

пробу пиролизной жидкости разлагать в тигле при температуре 450-550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка;

сухой углистый остаток обрабатывать водным раствором азотной кислоты;

получить раствор с растворенными и нерастворенными примесями;

отфильтровать раствор с растворенными и нерастворенными примесями на беззольном фильтре;

отделенную на фильтре нерастворенную примесь термически разложить при температуре 650-750°C до полного озоления;

полученную золу растворить в растворе с растворенными примесями.

Частные случаи реализации способа:

во-первых, перед разложением пробы пиролизной жидкости в нее добавить не более 1 мл концентрированной азотной кислоты и обеспечить гомогенность пробы;

во-вторых, разложение пробы пиролизной жидкости проводить при постепенном нагреве в тигле конструкции, препятствующей потере пробы в жидком виде при разложении;

в-третьих, сухой углистый остаток обработать в водном растворе азотной кислоты концентрацией 20-30 мас.% при температуре 85-95°C;

в-четвертых, золу растворить в растворе с растворенными примесями при температуре 85-95°C.

Сущность способа подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости заключается в следующем.

Блок-схема процесса подготовки проб пиролизной жидкости представлена на чертеже.

Подготовка проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой включает отбор пробы пиролизной жидкости в количестве от 0,2 до 0,7 г, добавление азотной кислоты и термическое разложение ее в муфельной печи.

Выбор оптимальных условий разложения проб пиролизной жидкости с целью сокращения времени пробоподготовки, достижения полноты озоления и минимизации потерь содержания свинца был проведен на образцах пиролизной жидкости, полученной от переработки автопокрышек различных марок

(Nokian Nordman, Dunlop sport maxx, Continental, VolTYRE, ЗИЛ) и их смесей, путем подбора значений параметров режима разложения (температуры муфельной печи, времени воздействия температуры на пробу). Навеска пиролизной жидкости определена расчетным путем, исходя из чувствительности атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой с запасом в 2 раза и из содержания свинца в пробе, установленного на основании предварительных данных.

Пробу пиролизной жидкости разлагают в тигле при температуре 450-550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка.

Разложение пробы пиролизной жидкости проводят при более высокой температуре в муфельной печи в интервале 450-550°C в воздушной среде, что способствует сокращению времени разложения и повышению степени разложения пробы. Согласно многим методикам озоления органических материалов, содержащих свинец, потери свинца минимальны в области температур от 450-500°C и даже при более высоких температурах, например 500-550°C, особенно для образцов свинца в виде нитратов и сульфатов. Обработка азотной кислотой особенно частично озоленных проб способствует ускорению окисления пробы, сокращает время подготовки пробы к анализу [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ./Под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова. - М.: Химия, 1984, 432 с.].

Значения устанавливаемых параметров режима разложения и результаты визуальной оценки полноты процессов разложения приведены в табл. 1 и 2.

Сухой углистый остаток обрабатывают водным раствором азотной кислоты.

Получают раствор с растворенными и нерастворенными примесями и фильтруют его на беззольном фильтре.

Отделенную на фильтре нерастворенную примесь термически разлагают при температуре 650-750°C до полного озоления.

Полученные результаты, представленные в табл. 2, позволяют определить диапазон режимов разложения отфильтрованного остатка (650-750°C) в муфельной печи, кроме того, позволяют сократить время пробоподготовки путем обработки азотной кислотой как исходной пробы, так и частично озоленной пробы пиролизной жидкости.

Таблица 1

Значения параметров режима разложения и оценки качества разложения проб пиролизной жидкости до сухого углистого остатка

№ п/п	Изменяемые параметры	Значение	Оценка качества разложения
1	Температура, °С	400	Осталась неразложившаяся жидкая фаза
	Время разложения, мин	60*	
2	Температура, °С	450	Осталась неразложившаяся жидкая фаза
	Время разложения, мин	30*	
3	Температура, °С	450	Жидкая фаза, в основном, удалена из тигля
	Время разложения, мин	60*	
4	Температура, °С	500	Сухой углистый остаток. Жидкая фаза полностью удалена из тигля
	Время разложения, мин	60*	
5	Температура, °С	550	Сухой углистый остаток. Жидкая фаза полностью удалена из тигля
	Время разложения, мин	60	

* - время разложения пробы включает постепенный нагрев и выход на требуемую температуру.

Таблица 2

Значения параметров режима разложения и оценки качества разложения отфильтрованной части до зольного остатка

№ п/п	Изменяемые параметры	Значение	Оценка качества разложения
1	Температура, °С	600	Остались углистые вкрапления черного цвета
	Время разложения, мин	20	
2	Температура, °С	650	Остались углистые вкрапления черного цвета
	Время разложения, мин	15	
3	Температура, °С	650	Остались углистые вкрапления черного цвета
	Время разложения, мин	20	
4	Температура, °С	700	Зольный остаток светло-серого цвета
	Время разложения, мин	15	
5	Температура, °С	750	Рыхлый зольный остаток светло-серого цвета
	Время разложения, мин	10	

На основании экспериментальных данных был выбран диапазон температур и времени разложения в рамках режимов разложения № 4 по табл. 1 и 2.

При разложении пробы при температуре менее 450°C испарение углеводородной составляющей пробы будет не полным и может привести к загрязнению оптики на атомно-эмиссионного спектрометра, что резко понизит точность измерений или полностью выведет оборудование из строя. Разложение пробы при температуре более 550°C приведет к увеличению вероятности потери анализируемого вещества (свинца).

При разложении отфильтрованной части при температуре менее 650°C озоление пробы будет не полным, разложение пробы при температуре более 750°C приведет к увеличению энергозатрат и вероятности потери анализируемого вещества (свинца).

Полученную золу растворяют в растворе с растворенными примесями.

В частных случаях реализации способа осуществляют следующее.

Во-первых, перед разложением пробы пиролизной жидкости в нее добавляют не более 1 мл концентрированной азотной кислоты и обеспечивают однородность пробы.

Объем концентрированной азотной кислоты в 1 мл, добавляемый в пробу пиролизной жидкости перед ее размещением в муфельную печь, обеспечивает ее полную гомогенизацию и сокращает продолжительность разложения пробы до сухого углистого остатка. Во время разложения пробы как во время выпаривания и в начале сжигания подогрев регулируют так, чтобы пиролизная жидкость не выплескивалась и не вытекала из тигля [ГОСТ 1461-75 Нефть и нефтепродукты. Методы определения зольности (с изменениями № 1-3)].

Во-вторых, разложение пробы пиролизной жидкости ведут при постепенном нагреве в тигле конструкцией, препятствующей потере пробы в жидком виде при разложении.

Для размещения пробы пиролизной жидкости в муфельной печи используют тигли, поверхность которых инертна к соединениям свинца, присутствующим в пиролизной жидкости или образующимся в результате ее разложения. Тем самым минимизируется потеря металлического свинца и его соединений, результаты спектрометрического анализа считаются более достоверными. Конструкция или форма тигля должна препятствовать разливу или расплескиванию пробы пиролизной жидкости и одновременно обеспечивать свободный отвод органической составляющей в виде газа. Например, тигель должен иметь крышку с отверстиями или глубину чаши, предотвращающей расплескивание пробы. Применение металлических тиглей, в том числе платиновых, не рекомендуется во избежание сплавления свинца с материалом тигля и, как следствие, значительной потери анализируемого элемента.

В-третьих, сухой углистый остаток обрабатывают в водном растворе азотной кислоты концентрацией 20-30 мас.% при температуре 85-95°C.

В качестве реагента для окисления пробы пиролизной жидкости и для растворения содержащихся в ней соединений свинца используют водный раствор азотной кислоты [ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (с изменением № 1, с поправкой)]. В результате взаимодействия водного раствора азотной кислоты с металлическим свинцом и его соединениями в качестве продуктов образуется нитрат свинца, характеризующийся низкой летучестью при озолении, а также наибольшей из солей свинца растворимостью в воде (табл. 3), что позволяет использовать наименьший объем реактива для растворения единицы массы свинецсодержащей пробы.

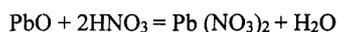
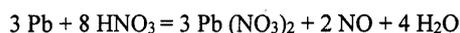
Таблица 3

Растворимость в воде солей свинца

Название соединения	Химическая формула	Растворимость при 25°C
		(или произведение растворимости), г/100 мл воды
Ацетат	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$	55 (221 при 50°C)
Бромид	PbBr_2	$5,7 \cdot 10^{-6}$
Карбонат	PbCO_3	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Основной карбонат	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Хлорид	PbCl_2	$1 \cdot 10^{-4}$
Фторид	PbF_2	$3,7 \cdot 10^{-8}$
Гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$4 \cdot 10^{-15}$
Иодид	PbI_2	$1,4 \cdot 10^{-8}$
Нитрат	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	60 (91,6 при 60°C; 127 при 100°C)
Фосфат	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	10^{-55}
Сульфат	PbSO_4	$1 \cdot 10^{-8}$

Данные из Р. Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971., Химическая энциклопедия. М: Большая Российская энциклопедия, т.1, с.59-63, т.4, с. 299-306, т.5, с.32, 33, 1995.

Далее приведены химические формулы взаимодействия металлического свинца и некоторых его соединений с водным раствором азотной кислоты.



Концентрация и объем азотной кислоты подбираются исходя из объема тигля, количества и состава зольного остатка с таким расчетом, чтобы обеспечить высокую скорость растворения соединений свинца при минимальных затратах реагента. В качестве оптимального для растворения свинецсодержащих проб рекомендуется водный раствор HNO_3 с концентрацией 20-30 мас.% [ГОСТ 8857-77. Свинец. Метод спектрального анализа]. Температура кипения растворов азотной кислоты указанной концентрации характеризуется величиной в интервале значений 105-107°C [Атрощенко В.И., Каргин С.И. Технология азотной кислоты, 3-е изд., переработанное и дополненное. - Москва: Химия, 1970, - 496 с.], что определяет оптимальную температуру для обработки углистого и зольного остатков - 85-95°C. При более высокой температуре (>95°C) происходит активное кипение раствора и его разбрызгивание. При более низкой температуре <85°C растворение проб заметно замедляется. После растворения в азотной кислоте хорошо растворимых соединений свинца из углистого остатка (PbO , PbS , Pb , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) нерастворившуюся углеродную часть с возможными остатками труднорастворимых и низкотлетучих соединений свинца (PbSO_4) отфильтровывают для дальнейшего ускоренного разложения пробы при более высокой температуре.

В-четвертых, золу растворяют в растворе с растворенными примесями при температуре 85-95°C.

Основные термины и понятия, используемые в описании рассматриваемого технического решения.

Атомно-эмиссионный метод анализа с индуктивно-связанной плазмой основан на возбуждении элементов средой высокотемпературного ионизированного аргона с последующей регистрацией их характеристических спектров эмиссии. Элементный состав пробы определяют (с пределами обнаружения элементов на уровне 10^{-5} мас.% или 0,1 мг/дм³ пробы), измеряя спектральный состав и интенсивность возбужденного излучения.

Пиролизная жидкость (пиролизное масло, конденсируемая пиромазляная жидкость) представляет собой наиболее важный продукт (с выходом до 50-55 мас.%) из трех фракций, образующихся в результате процесса пиролиза отработанных автомобильных шин, наряду с твердым остатком углерода (угля) и газами. В зависимости от типа переработанных шин и способа их переработки пиролизные жидкости состоят из большого числа разнообразных компонентов, содержание которых количественно оценить трудно. По результатам многочисленных исследований топливных свойств пиролизных жидкостей, их характеристик, химического и элементного состава установлено [Islam, M.R., II, K.S., Haniu, H., Beg, M.R.A. 2008. Fire-tube Heating Pyrolysis of Car Tire Wastes: End Uses of Product Liquids as Fuels and Chemicals. International Energy Journal. 9: 189-198], что теплотворная способность пиролизной жидкости (41-44 МДж/кг) выше, чем для коммерческих топочных масел, но содержание серы (1-1,4%) близко или немного превышает предельное значение и находится между показателем для коммерческого дизельного топлива и мазута. Использование пиролизной жидкости, как в виде топлива, так и для выделения из нее возможных ценных химических веществ, предполагает проведение подготовки проб для определения содержания элементов, в том числе свинца, в пиролизной жидкости.

Примеры конкретного использования способа.

Пример 1.

От пробы пиролизной жидкости, полученной от переработки автопокрышки Nokian Nordman (зимняя) в расплаве свинца, с помощью микродозатора отбирали навеску пиролизной жидкости массой 0,5 г и помещали ее в фарфоровый тигель. Добавили 0,9 мл азотной кислоты (концентрация 75%). После тщательного перемешивания в течение 1,5 мин проводили разложение проб пиролизной жидкости при температуре 500°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка. Процедура разложения пробы пиролизной жидкости составила 60 мин.

После окончания процесса разложения пиролизной жидкости тигель извлекали из муфельной печи и выдерживали в помещении для охлаждения тигля до температуры 100°C. Процедура охлаждения пробы составила 20 мин.

Затем сухой углистый остаток, находящийся на внутренней поверхности тигля, обрабатывали 25%-ной азотной кислотой при температуре 90°C.

Полученный раствор с растворенными и нерастворенными примесями отфильтровывали на беззольном фильтре "Синяя лента".

Отфильтрованные нерастворенные примеси и беззольный фильтр термически разлагали в муфельной печи при температуре 700°C до полного озоления. Процедура разложения пробы составила 15 мин.

Полученную золу растворяли в растворе с растворенными примесями при температуре 90°C.

Полученный раствор анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой при оптимальных рабочих параметрах прибора. Результаты измерений ($6,5 \times 10^{-5}$ мас.% или 0,65 мг/дм³ по Pb) показали наличие примеси соединений свинца выше порога чувствительности атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, что показывает правильность расчета минимальной навески пробы пиролизной жидкости.

Пример 2.

От пробы пиролизной жидкости, полученной от переработки автопокрышки Continental (летняя) в расплаве свинца, с помощью микродозатора отбирали навеску пиролизной жидкости массой 0,7 г и помещали ее в фарфоровый тигель. Добавили 1 мл азотной кислоты (концентрация 75%). После тщательного перемешивания в течение 1,5 мин проводили разложение проб пиролизной жидкости при температуре 550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка. Процедура разложения пробы составила 55 мин.

После окончания процесса разложения пиролизной жидкости тигель извлекали из муфельной печи и выдерживали в помещении для охлаждения тигля до температуры 100°C. Процедура охлаждения пробы составила 25 мин.

Затем сухой углистый остаток, находящийся на внутренней поверхности тигля, обрабатывали 30%-ной азотной кислотой при температуре 90°C.

Полученный раствор с растворенными и нерастворенными примесями отфильтровывали на беззольном фильтре "Синяя лента".

Отфильтрованные нерастворенные примеси и беззольный фильтр термически разлагали в муфельной печи при температуре 750°C до полного озоления. Процедура разложения пробы составила 15 мин.

Полученную золу растворяли в растворе с растворенными примесями при температуре 90°C.

Полученный раствор анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой при оптимальных рабочих параметрах прибора. Результаты измерений ($7,3 \times 10^{-5}$ мас.% или 0,75 мг/дм³ по Pb) показали наличие примеси соединений свинца выше порога чувствительности атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, что показывает правильность расчета минимальной навески пробы пиролизной жидкости.

Таким образом, подготовка проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой осуществляется в течение 120-130 мин (включая время фильтрации), что в 1,4-1,5 раза быстрее времени подготовки проб ранее известным способом.

Технический результат - минимизация времени подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ подготовки проб для определения содержания свинца в пиролизной жидкости для атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, включающий отбор пробы пиролизной жидкости в количестве от 0,2 до 0,7 г, добавление азотной кислоты и термическое разложение ее в муфельной печи, отличающийся тем, что пробу пиролизной жидкости разлагают в тигле при температуре 450-550°C до образования на внутренней поверхности тигля сухого углистого остатка, сухой углистый остаток обрабатывают водным раствором азотной кислоты, получают раствор с растворенными и нерастворенными примесями и фильтруют его на беззольном фильтре, отделенную на фильтре нерастворенную примесь термически разлагают при температуре 650-750°C до полного озоления, а полученную золу растворяют в растворе с растворенными примесями.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед разложением пробы пиролизной жидкости в нее добавляют не более 1 мл концентрированной азотной кислоты и обеспечивают гомогенность пробы.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что разложение пробы пиролизной жидкости ведут при постепенном нагреве в тигле конструкцией, препятствующей потере пробы в жидком виде при разложении.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что сухой углистый остаток обрабатывают водным раствором азотной кислоты концентрацией 20-30 мас.% при температуре 85-95°C.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что золу растворяют в растворе с растворенными примесями при температуре 85-95°C.

