



УДК 546.56:662.75:543.42

DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-10-12-12

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В
АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Д.А. Миков

Н.Г. Кравченко

кандидат химических наук

В.А. Петрова

А.Е. Кутырев

кандидат химических наук

Октябрь 2015

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Д.А. Миков¹, Н.Г. Кравченко¹, В.А. Петрова¹, А.Е. Кутырев¹

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ В АВИАЦИОННЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Для совершенствования методов оценки качества авиационных топлив разработана методика по определению содержания меди в топливе после его коррозионного воздействия на конструкционные материалы.

Подготовка топлива к анализу осуществляется путем проведения процесса минерализации – образец топлива растворяют в концентрированной азотной кислоте в присутствии пероксида водорода до исчезновения раздела фаз «вода–топливо». Концентрацию меди в образце определяют с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием воздушно-ацетиленового пламени по поглощению медью резонансной аналитической линии (324,8 нм).

На базе разработанной методики выпущен стандарт организации ВИАМ СТО 1-595-7-461–2015 «Методика проведения количественного элементного анализа топлива на содержание меди».

Ключевые слова: *топливо, медь, атомно-абсорбционная спектроскопия, коррозионная активность.*

D.A. Mikov, N.G. Kravchenko, V.A. Petrova, A.E. Kutyrev

QUANTITATIVE ANALYSIS OF COPPER IN AVIATION FUEL BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Procedure of copper quantitative analysis in the fuel after its corrosion attack against structural materials has been developed to improve the methods of aviation fuel quality assessment.

Preparation of fuel for the analysis is carried out by mineralization process. The fuel sample is dissolved in concentrated nitric acid in the presence of hydrogen peroxide until the water-fuel phase boundary is disappeared. Copper concentration is measured by atomic absorption spectrometry with the use of acetylene-air flame on the absorption of copper resonance analytical line (324.8 nm).

On the basis of the developed procedure VIAM standard STO 1-595-7-461–2015 «Quantitative analysis of copper in the fuel» was published.

Keywords: *fuel, copper, atomic absorption spectrometry, corrosion activity.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Присутствие в авиационных топливах металлов в форме соединений различной природы: катализаторов процессов его переработки, попадающих из состава нефтяного сырья и присадок, а также материалов и продуктов, с которыми контактирует топливо в процессе применения, хранения, транспортировки, с одной стороны, и существенное влияние этих соединений на физико-химические и эксплуатационные свойства топлив – с другой, обуславливают необходимость осуществления контроля за содержанием металлов в топливах [1–4]. В частности, для оценки коррозионного воздействия авиационного топлива на конструкционные материалы необходимо определять содержание меди в топливе. Меркаптаны, содержащиеся в топливе, особенно коррозионно-агрессивны по отношению к бронзе и меди, из которых изготавливают детали топливной аппаратуры [1]. Кроме того, содержание следов меди ускоряет окисление очищенного топлива и тем самым уменьшает его стабильность при хранении [5–7].

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) широко используются при количественном и качественном анализе содержания металлов в реактивных топливах, маслах, смазках и специальных жидкостях [8–11]. Метод основан на измерении величин резонансного поглощения аналитических линий, содержащихся в атомных спектрах элементов и соответствующих источников излучения – ламп с полым катодом для каждого определяемого элемента, атомным паром, образующимся при пламенной атомизации растворов анализируемых проб [12].

Анализ литературных данных показывает некоторые особенности применения метода ААС для количественного анализа металлов в топливных (органических) системах. Например, многие органические растворы непригодны для распыления в пламя с помощью обычных систем «распылитель–распылительная камера», так как они неполностью сгорают и дают желтое коптящее пламя [13]. Соответственно часто требуется предварительная подготовка пробы. Важным условием при получении точных результатов спектрального анализа также является согласование состава проб и калибровочных стандартов для того, чтобы избежать различия в вязкости и поверхностном натяжении растворов. Для различных видов топлива затруднительно моделировать его стандартные образцы с определенным содержанием металлов [10, 14, 15].

Неводные растворы возможно анализировать непосредственно с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии, если их вязкость близка к вязкости воды и водных растворов, для которых предназначено большинство распылителей, применяемых при атомно-абсорбционном анализе [16].

В работе [17] использован метилизобутилкетон для прямого определения содержания ванадия в мазуте при разбавлении анализируемой пробы в пропорции 1:9. Авторы пришли к выводу, что техника разбавления обеспечивает достаточную чувствительность измерений следов элементов до концентраций 1 мкг/мл.

В работе [18] в смазочных маслах двигателей определяли содержание железа, серебра, меди, магния, хрома, олова, свинца и никеля. Анализируемые пробы после разбавления *n*-диметилбензолом (1:4) распыляли в воздушно-ацетиленовое пламя, калибровочные образцы готовили растворением нафтенатов металлов в чистом масле и также разбавляли *n*-диметилбензолом.

Помимо прямых методов анализа определяемые металлы экстрагируют из органической матрицы с помощью минеральных кислот или органическую основу пробы удаляют влажным или сухим окислением [17, 19].

В виду трудности создания композиции модельного топлива и соответствующих калибровочных стандартов, а также сложности технического обслуживания прибора при прямом методе анализа (непосредственно органических растворов) было принято решение о разработке способа перевода топлива в водорастворимое состояние для проведения количественного анализа меди методом ААС.

Материалы и методы

Разработку методики проводили с использованием атомно-абсорбционного спектрометра со спектральным диапазоном 190–860 нм, разрешением не менее 0,5 нм, укомплектованного пламенным атомизатором, при оптимизированных инструментальных параметрах.

С учетом результатов анализа научно-технической литературы разработан способ пробоподготовки топлива к анализу методом ААС путем предварительного удаления органической фазы – перевод топлива в водорастворимое состояние с получением минерализата пробы (процесс минерализации топлива).

Для получения проб топлива с определенным содержанием меди для анализа методом ААС выдерживали медную пластинку в топливе ТС-1 по СТП 1-595-5-328–98 «Метод определения коррозионной агрессивности авиационных керосинов и масел».

Потерю массы медной пластинки определяли через 30, 60, 80, 100, 300 и 500 ч гравиметрическим методом. Полученные образцы топлива с определенным содержанием меди проанализировали на содержание меди методом ААС.

Градуировочные растворы с концентрацией меди 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1 и 3 мг/дм³ готовили, разбавляя раствор государственного стандартного образца меди раствором 2%-ной азотной кислоты.

Настройку атомно-абсорбционного спектрометра и измерение содержания меди в растворе минерализата пробы топлива проводили согласно техническому описанию и инструкции по эксплуатации и программному обеспечению атомно-абсорбционного спектрометра. Условия определения меди методом атомной абсорбции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия определения содержания меди методом атомной абсорбции

Определяемый элемент	Длина волны, нм	Тип пламени	Источник излучения	Ток ЛПК, мА
Медь	324,8	Воздушно-ацетиленовое	Лампа с полым катодом (ЛПК)	От 7 до 10

Результаты

В результате разработки методики количественного определения меди в топливе методом ААС отработаны стадии проведения минерализации: определены оптимальные объемы пробы топлива, концентрация раствора кислоты, соотношение «проба топлива–раствор кислоты», температура и продолжительность минерализации, а также последовательности нагрева, охлаждения, внесения кислоты и перекиси водорода.

Диапазон определения содержания меди в топливе по разработанной методике ААС составляет от 0,05 до 4 мг/дм³. Аналитические характеристики методики приведены в табл. 2 при доверительной вероятности 0,95.

Таблица 2

Аналитические характеристики методики

Диапазон анализируемых массовых концентраций меди, мг/дм ³	Относительное среднее квадратическое отклонение		Доверительные границы суммарной относительной погрешности, %
	сходимости	воспроизводимости	
От 0,05 до 0,1	0,12	0,15	15
От 0,1 до 1	0,1	0,13	13
От 1 до 4	0,08	0,1	11

Данные по содержанию меди в топливе, полученные после выдержки медной пластинки по СТП 1-595-5-328–98 (гравиметрический метод) в топливе и по результатам метода ААС, представлены в табл. 3.

Коррозионное воздействие топлива ТС-1 на образцы меди марки М1

Продолжительность испытания, ч	Потеря массы, г/м ² (гравиметрический метод)	Содержание меди в топливе, мг/дм ³ (метод ААС)	Потеря массы, г/м ² (метод ААС)
30	0,05±0,03	0,5±0,1	0,04±0,01
60	0,11±0,02	1,1±0,1	0,09±0,02
80	0,5±0,1	4,9±0,7	0,5±0,1
100	0,9±0,1	9,1±1,4	0,9±0,1
300	1,1±0,1	9,2±1,4	0,9±0,1
500	1,4±0,1	12,4±1,5	1,2±0,1

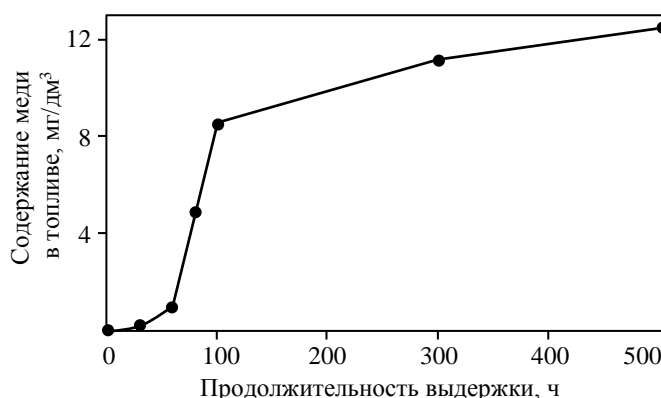
Обсуждение и заключения

По итогам проведенной работы определены стадии подготовки топлива к анализу методом ААС, разработана методика определения содержания меди в топливе.

На базе разработанной методики выпущен СТО 1-595-7-461–2015 «Методика проведения количественного элементного анализа топлива на содержание меди», который устанавливает способ определения общего содержания меди в диапазоне концентраций от 0,05 до 4 мг/дм³ методом ААС и распространяется на топливо для реактивных двигателей.

При разработке методики установлено, что при выбранных условиях анализа сопутствующие компоненты проб не оказывают существенного влияния на определение содержания меди.

По полученным результатам измерений проб на содержание меди в топливе установлена его кинетическая зависимость от продолжительности проведения испытания по СТП 1-595-5-328–98 (см. рисунок).



Кинетическая зависимость содержания меди в топливе от продолжительности выдержки топлива ТС-1 в контакте с медной пластинкой, полученная методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Данная зависимость определяет характер протекающих процессов коррозии. На представленной кинетической кривой наблюдается индукционный период, составляю-

щий ~30 ч, после которого происходит резкое увеличение скорости коррозии. Наибольшая скорость увеличения содержания меди в топливе достигается в первые 100 ч проведения испытаний. Данная кинетическая кривая является примером применения разработанной методики количественного анализа содержания меди методом ААС для оценки коррозионной активности топлива.

Корреляция данных по содержанию меди в топливе, полученных разными методами (метод ААС и гравиметрический метод), составляла >90% (см. табл. 3). Таким образом, достоверность результатов, полученных методом ААС, подтверждается гравиметрическим методом.

Согласно научным литературным данным в каждом конкретном случае следует выбирать наиболее рациональные способы пробоподготовки, от которых в первую очередь зависят правильность и скорость проведения анализа. В целом пробоподготовка 10 проб топлива по разработанной методике занимает ~3 ч (в зависимости от возможности размещения проб на плитке для нагрева образцов). Методика позволяет обеспечить максимальное соответствие состава растворов проб и градуировочных растворов путем перевода топлива в водорастворимое состояние. Как показывают результаты анализа, данный способ обеспечивает идентичность механизмов атомизации проб и, соответственно, условие для получения надежных результатов.

Анализ топлива методом ААС позволяет определить содержание меди даже при незначительных потерях массы медных сплавов при коррозии в топливе.

Разработанная методика анализа топлива на содержание меди позволяет совершенствовать методы оценки качества топлив, их коррозионной активности и устанавливать закономерности накопления металлов в топливах при их применении, хранении и транспортировке.

В дальнейшем для оценки качества реактивных топлив планируется разработать методики количественного определения содержания других металлов, в том числе цинка, ванадия, магния, кальция и железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф. и др. Химмотология ракетных и реактивных топлив. М.: Химия. 1987. 304 с.
2. Каблов Е.Н. Авиакосмическое материаловедение //Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. №3. С. 2–14.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. №4. С. 2–7.

4. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
5. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).
6. Школьникова В.М. Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости. Ассортимент и применение. М.: Техинформ. 1999. С. 62–75.
7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
8. Барсуков В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности. М.: Машиностроение. 2004. 172 с.
9. Бутина Н.П., Замятина Э.Р., Зорина Л.П. Применение атомно-абсорбционной спектроскопии для определения меди, цинка, магния и кальция в маслах и присадках //Нефтепереработка и нефтехимия. 1997. №6. С. 21–23.
10. Приваленко А.Н., Балак Г.М., Баграмова Э.К. Определение содержания металлов в нефтяных топливах методом атомно-абсорбционной спектрометрии /В сб.: Тезисы докладов Международной науч.-технич. конф. М.: 25 ГОСНИИ Химмотологии. 2014. С. 298–306.
11. Бутина Н.П., Зорина Л.П. Атомно-абсорбционное определение элементов в технологических отложениях с использованием воздушно-ацетиленового пламени //Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. №1. С. 24–26.
12. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ (Методы аналитической химии). М.: Химия. 1982. 224 с.
13. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976. 358 с.
14. Загвоздкина Т.Н., Карачевцев Ф.Н., Дворецков Р.М. Применение модельных растворов в атомно-абсорбционном анализе //Труды ВИАМ. 2015. №3. Ст. 10 (viam-works.ru).
15. Дворецков Р.М., Карачевцев Ф.Н., Исаченко Я.А., Загвоздкина Т.Н. Определение основных и легирующих элементов в термостабильных магнитных материалах системы РЗЭ–Fe–Co–В методом АЭС-ИСП //Труды ВИАМ. 2014. №11. Ст. 10 (viam-works.ru).

16. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. М.: Химия. 1983. 144 с.
17. Scott J., Killer F.C.A. The application of microchemical techniques in the Petrochemical and allied industry /Proceedings of the Society for Analytical Chemistry. 1970. V. 7. P. 4–20.
18. Means E.A., Ratcliffe D. Determination of wear metals in lubricating oils by atomic absorption spectroscopy //At. Absorption Newsletter. 1965. V. 4. P. 174–179.
19. Шарло Г. Методы аналитической химии. Л.: Химия. 1965. 977 с.

REFERENCES LIST

1. Bratkov A.A., Seregin E.P., Gorenkov A.F. i dr. Himmotologija raketnyh i reaktivnyh topliv [Himmotologiya of rocket and reactive fuels]. М.: Himija. 1987. 304 s.
2. Kablov E.N. Aviakosmicheskoe materialovedenie [Aerospace materials science] //Vse materialy. Jenciklopedicheskij spravochnik. 2008. №3. С. 2–14.
3. Kablov E.N. Shestoj tehnologicheskij uklad [Sixth technological way] //Nauka i zhizn'. 2010. №4. S. 2–7.
4. Kablov E.N. Korrozija ili zhizn' [Corrosion or life] //Nauka i zhizn'. 2012. №11. S. 16–21.
5. Karimova S.A., Pavlovskaja T.G. Razrabotka sposobov zashhity ot korrozii konstrukcij, rabo-tajushhijh v uslovijah kosmosa [Development of ways of corrosion protection of the designs working in the conditions of space] //Trudy VIAM. 2013. №4. St. 02 (viam-works.ru).
6. Shkol'nikova V.M. Topliva. Smazochnye materialy. Tehnicheskie zhidkosti. Assortiment i primenenie [Lubricants. Technical liquids. Range and application]. М.: Tehinform. 1999. S. 62–75.
7. Kablov E.N. Innovacionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNC RF po realizacii «Strategicheskijh napravlenij razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2015. №1 (34). S. 3–33.
8. Barsukov V.I. Plammeno-jemissionnye i atomno-absorbcionnye metody analiza i instrumental'nye sposoby povyshenija ih chuvstvitel'nosti [Flame and emission and nuclear and absorbing methods of the analysis and tool ways of increase of their sensitivity]. М.: Mashinostroenie. 2004. 172 s.

9. Butina N.P., Zamjatina Je.R., Zorina L.P. Primenenie atomno-absorbcionnoj spektroskopii dlja opredelenija medi, cinka, magnija i kal'cija v maslah i prisadkah [Application of nuclear and absorbing spectroscopy for definition of copper, zinc, magnesium and calcium in oils and additives] //Neftepererabotka i neftehimija. 1997. №6. S. 21–23.
10. Privalenko A.N., Balak G.M., Bagramova Je.K. Opredelenie sodержanija metallov v nefte-janyh toplivah metodom atomno-absorbcionnoj spektrometrii [Definition of the content of metals in oil fuels method of nuclear and absorbing spectrometry] /V sb.: Tezisy dokladov Mezhdunarodnoj nauch.-tehnič. konf. M.: 25 GOSNII Himmotologii. 2014. C. 298–306.
11. Butina N.P., Zorina L.P. Atomno-absorbcionnoe opredelenie jelementov v tehnologičeskix otloženijah s ispol'zovanijem vozdušno-acetilenovogo plameni [Nuclear and absorbing definition of elements in technological deposits with use of acetylene-air flame] //Neftepererabotka i neftehimija. 1998. №1. C. 24–26.
12. Bricke M.Je. Atomno-absorbcionnyj spektrohimičeskij analiz (Metody analitičeskox himii) [Nuclear and absorbing spectrochemical analysis (Methods of analytical chemistry)]. M.: Himija. 1982. 224 s.
13. Prajs V. Analitičeskaja atomno-absorbcionnaja spektroskopija [Analytical nuclear and absorbing spectroscopy]. M.: Mir. 1976. 358 c.
14. Zagvozdkiņa T.N., Karachevcev F.N., Dvoreckov R.M. Primenenie model'nyh rastvorov v atomno-absorbcionnom analize [Application of model solutions in the nuclear and absorbing analysis] //Trudy VIAM. 2015. №3. St. 10 (viam-works.ru).
15. Dvoreckov R.M., Karachevcev F.N., Isachenko Ja.A., Zagvozdkiņa T.N. Opredelenie osnovnyh i legirujuščih jelementov v termostabil'nyh magnitnyh materialah sistemy RZJe–Fe–Co–B metodom AJeS–ISP [Definition of the main and doping elements in thermostable magnetic materials of RZE-Fe-Co-B system nuclear power plant-ISP method] //Trudy VIAM. 2014. №11. St. 10 (viam-works.ru).
16. Havezov I., Calev D. Atomno-absorbcionnyj analiz [Nuclear and absorbing analysis]. M.: Himija. 1983. 144 s.
17. Scott J., Killer F.C.A. The application of microchemical techniques in the Petrochemical and allied industry /Proceedings of the Society for Analytical Chemistry. 1970. V. 7. P. 4–20.
18. Means E.A., Ratcliffe D. Determination of wear metals in lubricating oils by atomic absorption spectroscopy //At. Absorption Newsletter. 1965. V. 4. P. 174–179.
19. Sharlo G. Metody analitičeskox himii [Methods of analytical chemistry]. L.: Himija. 1965. 977 s.