

## استفاده از امواج دستگاه مایکروویو برای هضم نمونه‌های نفت خام به منظور اندازه‌گیری عناصر فلزی نیکل و وانادیم

یوسفعلی قربانی<sup>1\*</sup>، سعید سلطانعلی<sup>2</sup>

<sup>1</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های کاتالیست

نوع مقاله: ترویجی

دریافت: 1397/6/9 پذیرش: 1398/4/21

### چکیده

اندازه‌گیری عناصر فلزی در نفت خام با توجه به ارتباط عناصر نفت خام با خصوصیات و سنگ منشاء نفت از اهمیت بالایی برخوردار است. در این تحقیق نمونه‌های مختلف نفت خام از پالایشگاه‌های کشور جمع‌آوری گردید و آماده‌سازی نمونه‌ها به روش هضم با مایکروویو انجام شد و در نهایت مقادیر نیکل و وانادیم نمونه‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی اندازه‌گیری شدند. نفت خام با روش‌های استاندارد نیز هضم شد و در نهایت نتایج حاصل با این روش مقایسه گردید. برای هضم نمونه عواملی از قبیل انرژی دستگاه مایکروویو و زمان مورد نیاز برای هضم کامل نمونه بهینه شدند. انحراف استاندارد نسبی حدود 4/8 درصد و 4/5 درصد به ترتیب برای نیکل و وانادیم و محدوده خطی برای نیکل و وانادیم به ترتیب 0/1-100 میکروگرم در لیتر و 1/0-150 میکروگرم در لیتر به دست آمد.

**کلمات کلیدی:** هضم نفت خام، مایکروویو، جذب اتمی کوره گرافیتی

\* Ghorbaniy@ripi.ir

## مقدمه

عناصر موجود در نفت خام شامل پورفیرین‌های نیکل و اکسید وانادیم (II) و غیر پورفیرین‌ها می‌باشند. عناصر فلزی دیگری که در نفت خام گزارش شده اند شامل مس، سرب، آهن، منیزیم، سدیم، مولیبدنیوم، اورانیوم، آلومینیوم، قلع، باریم، گالیم، نقره و آرسنیک می‌باشند. پورفیرین‌های فلزی نفت خام اولین ترکیباتی هستند که منشاء زیستی دارند. تریبس 1 و همکارانش [1، 2 و 3] پیشنهاد کردند که پورفیرین‌های زیستی از کلروفیل‌های گیاهی انتقال یافته‌اند. در واقع منشاء پورفیرین‌های نفت خام‌ها زیست شیمی می‌باشد. پورفیرین‌های فلزی نیکل و وانادیم در نفت خام‌های سنگین به وفور یافت می‌شوند. حضور این گونه یونهای فلزی مشکلات زیادی را در فرآیند پالایش نفت خام بوجود می‌آورد، زیرا این فلزات کاتالیست‌های هیدروژناسیون مورد استفاده در فرآیند را مسموم کرده و به آنها آسیب می‌رسانند [4]. پورفیرین‌های دیگری که در نفت خام با آنها مواجه می‌شویم اتیوپورفیرین‌ها 2، دکسوفیلواریترو اتیوپورفیرین 3 و همولوگ‌های دیگر آنها می‌باشد [5]. در آغاز پورفیرین‌های نیکل و وانادیم در نفت خام کاملاً مشخص شده بودند [3]، پورفیرین‌های کبالت، تیتانیوم، کروم و روی در سنگ نفت با کمک HPLC-ICP-MS مشخص شدند [6]. بعدها معلوم شد که نسبت وانادیم به نیکل یا وانادیم به (نیکل+وانادیم) در نفت خام‌هایی با منشاء سنگ، معمولاً مقدار ثابتی است و بسته به سن زمین شناسی سنگ دارد [7]. این نسبت در بررسی اثرات منشاء نقشه برداری استفاده شد [8 و 9].

اندازه‌گیری یون‌های فلزی بدلیل اهمیت آن‌ها در توصیف ژئوشیمی منشاء نفت، در نفت خام حائز اهمیت است. از فلزات در حد خیلی کم به عنوان ابزاری برای پی بردن به سنگ منشاء نفت و محیط پیرامون استفاده می‌شود. یون‌های فلزی و نسبت‌های آن‌ها به عنوان ابزار ارزشمندی در مطالعات همبستگی سنگ منشاء نفت به کار رفته است [10 و 11]. فلزات در حد خیلی کم همچنین منشاء زیستی بودن سنگ را نشان می‌دهد [12].

تاکنون روش‌های مختلفی از قبیل طیف بینی جذب مولکولی [13]، طیف بینی جذب اتمی<sup>4</sup> [14]، طیف سنجی نشر اتمی - پلاسمای جفت شده القایی [15]، طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی<sup>5</sup> [16]، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>6</sup> [17]، کروماتوگرافی گازی<sup>7</sup> [18]، الکتروفورز موئینه<sup>8</sup> [19] و طیف بینی فلوروسانس اشعه ایکس<sup>9</sup> [20] برای اندازه‌گیری فلزات در نفت خام گزارش شده‌اند.

برای اندازه‌گیری فلزات در نمونه‌های نفت خام بایستی فرآیند آماده‌سازی نمونه‌ها به روش هضم انجام شود. انتخاب روش هضم به عوامل زیر بستگی دارد:

<sup>1</sup> Treibs

<sup>2</sup> Etioporphirins (ETIO)

<sup>3</sup> Dexophylloerithroetioporphyrin (DPEP)

<sup>4</sup> Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

<sup>5</sup> Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)

<sup>6</sup> High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

<sup>7</sup> Gas Chromatography (GC)

<sup>8</sup> Capillary Electrophoreses

<sup>9</sup> X-ray Fluorescence Spectroscopy (XFS)

- 1- روش تجزیه‌ای به کار رفته
- 2- ماهیت و تعداد نمونه‌ها
- 3- صحت و دقت مورد نیاز
- 4- در دسترس بودن دستگاه‌های اندازه‌گیری، مواد و معرف‌های مورد استفاده
- 5- هزینه [21].

اصولاً سعی بر آن است که تجزیه در مدت زمان کم‌تر و با کم‌ترین آلودگی نمونه، به کارگیری کم‌ترین مقدار معرف و نمونه‌ها و داشتن کم‌ترین مقدار باقیمانده و پساب انجام شود [22]. آماده‌سازی و تعیین فلزات در نفت خام با استفاده از روش‌هایی از قبیل خاکسترسازی خشک<sup>10</sup>، خاکسترسازی تر<sup>11</sup>، تزریق مستقیم نمونه نفت خام به دستگاه پس از رقیق نمودن با حلال‌های آلی و استفاده از تابش میکروویو امکان‌پذیر است که به اختصار به توصیف این روش‌ها می‌پردازیم.

خاکستر سازی خشک: در این روش ابتدا نمونه برای حذف ترکیبات آلی در هوا سوزانده می‌شود و برای اینکه سوختن کربن نمونه کامل انجام شود، نمونه به داخل کوره منتقل می‌شود، سپس باقیمانده را با مقداری اسید کلریدریک و اسید نیتریک حل می‌نمایند و بعد از به حجم رساندن به دستگاه تزریق می‌نمایند. این روش به دلیل اینکه اکثر عناصر با تشکیل ترکیبات فرار از محیط خارج می‌شوند چندان مناسب نیست [23].

خاکسترسازی تر: در روش هضم مرطوب قبل از اندازه‌گیری فلزات، بافت نمونه با استفاده از یک معرف اکسید می‌شود. اسید سولفوریک غلیظ با حرارت بافت نمونه را متلاشی نموده و فلزات را سولفات می‌کند [24 و 25]. بعد از اینکه کاملاً مواد کربنی نمونه اکسید شد و از محیط خارج گردید، باقیمانده نمونه را در اسید حل نموده و در بالون حجمی به حجم می‌رسانند. در این روش نیز علاوه بر این که زمان طولانی برای هضم نمونه مورد نیاز است معرف زیادی مصرف می‌شود و سوزاندن آن موجب آلودگی هوا، آب و خاک می‌شود.

رقیق نمودن با حلال‌های آلی و اندازه‌گیری مستقیم نمونه: حلال‌های مورد استفاده معمولاً زایلن، نفت سفید، متیل ایزو بوتیل کتون، نرمال هگزان، دی متیل بنزن و 1-پروپانول و مخلوطی از حلال‌های آلی می‌باشند [26]. این روش به علت جذب عنصر به دیواره ظرف و تغییر غلظت عنصر به دلیل تبخیر حلال، مشکلات مربوط به آلودگی دستگاه با باقیمانده نفت، سمی بودن بسیاری از حلال‌های آلی مورد استفاده و گران بودن حلال‌های آلی با محدودیت‌هایی روبرو می‌باشد [27].

در این مقاله برای هضم نمونه نفت خام از دستگاه میکروویو با دما و فشار قابل تنظیم و برای اندازه‌گیری عناصر از دستگاه جذب اتمی کوره گرافیتی استفاده شد. در این روش علاوه بر اینکه استفاده از معرف‌ها و آلودگی محیط زیست به حداقل ممکن کاهش می‌یابد، زمان مورد نیاز برای هضم نمونه‌ها نیز بسیار کاهش می‌یابد.

<sup>10</sup> Dry Ashing

<sup>11</sup> Wet Ashing

## بخش تجربی

## تجهیزات

دستگاه میکروویو آنتون پار<sup>12</sup> ساخت کشور هلند دارای ظرفهای مخصوص هضم نمونه از جنس پلی تترا فلورو اتیلن<sup>13</sup> برای هضم نمونه‌های نفت خام استفاده شد. هیتر 250 درجه سانتیگراد، کوره با قابلیت تنظیم دمایی 550 درجه سانتیگراد، طیف بین جذب اتمی پرکین المر<sup>14</sup> ساخت آمریکا با نمونه‌بردار خودکار و کوره گرافیتی. شرایط دستگاهی جذب اتمی کوره گرافیتی در جدول شماره (2) آورده شده است.

جدول شماره 1: شرایط استفاده از دستگاه طیف بینی جذب اتمی کوره گرافیتی برای اندازه‌گیری نیکل و وانادیم

Wavelength (nm)	Ni: 232/0 V: 318/4
Slit (nm)	Ni: 0/2 V: 0/7
Tube/site	Pyro/platform
Matrix modifier (Ni)	0/05 mg (Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Pretreatment Tem. ( °C)	Ni: 1400
Atomization Tem. ( °C)	Ni: 2500 V: 2650
Purge gas	Argon

## مواد شیمیایی

نمونه مرجع خریداری شده از شرکت analysis oil حاوی 500 میلی‌گرم بر لیتر وانادیم و 100 میلی‌گرم بر لیتر نیکل، آب مقطر دوبار تقطیر شده که هدایت الکتریکی آن کم‌تر از 0/1 میلی‌زیمنس می‌باشد که جهت تهیه محلول‌های استاندارد، معرف‌ها و همچنین شستشوی ظروف استفاده شد. اسید نیتریک (65 درصد، مرک<sup>15</sup>)، اسید کلریدریک (37 درصد، مرک)، آب اکسیژنه (30 درصد، مرک)، اسید سولفوریک (98 درصد، مرک)، اسید بوریک (5 درصد، مرک)، اسید فلئوریدریک (48 درصد، مرک). تمامی شیشه آلات قبل از استفاده 48 ساعت در داخل اسید نیتریک 10 درصد باقی مانده و در نهایت با آب مقطر داغ شسته شدند.

## محلول‌های استاندارد

برای تهیه هر محلول فلزی یک محلول استوک با غلظت 1000 میکروگرم فلز در میلی لیتر تهیه شد. استانداردهای مورد نیاز از این محلول استوک تهیه شد و نمودار کالیبراسیون با استانداردها رسم گردید.

<sup>12</sup> Anton paar

<sup>13</sup> PolyTetra Flouro Ethylene (PTFE)

<sup>14</sup> Perkin Elmer

<sup>15</sup> Merck

### هضم نمونه نفت خام با روش پیشنهادی

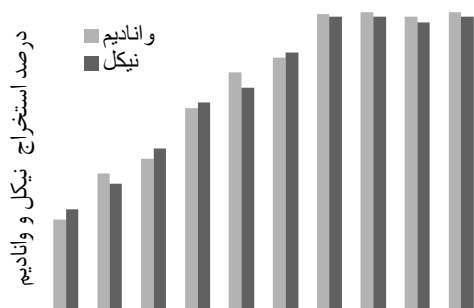
0/3 گرم از نمونه نفت خام مرجع توزین شده و به داخل ظرف‌های مخصوص مایکروویو منتقل می‌شود. سپس 9 میلی لیتر اسید نیتریک، 2 میلی لیتر آب اکسیژنه، 2 میلی لیتر اسید کلریدریک و یک میلی لیتر اسید فلئوریدریک اضافه می‌شود. درب ظرف‌ها گذاشته و در محل مخصوص قرار داده شده و به داخل مایکروویو منتقل می‌شود و از سالم بودن حسگرهای دمایی و فشار اطمینان حاصل می‌نماییم. دستگاه مایکروویو را روشن نموده و برنامه دمایی طبق جدول (1) به دستگاه داده می‌شود. این مراحل برای نمونه شاهد نیز انجام می‌شود. بعد از خنک شدن ظرف‌ها 30 میلی لیتر اسید بوریک 5 درصد به ظرف‌ها اضافه می‌گردد؛ اسید بوریک، اسید فلئوریدریک اضافی را کمپلکسه می‌کند، زیرا اسید فلئوریدریک اضافی قسمت‌های شیشه‌ای دستگاه جذب اتمی یا نشر اتمی را ممکن است تخریب نماید. در نهایت نمونه‌های هضم شده در بالون ژوژه‌های 25 میلی لیتری به حجم رسانده شد و برای اندازه‌گیری عناصر به دستگاه جذب اتمی تزریق می‌گردد. نتایج به دست آمده با این روش با نتایج سایر روش‌های استاندارد از جمله ASTM D6358 و UOP391 و UOP873 مقایسه شدند.

### هضم نمونه نفت خام مرجع با روش استانداردهای UOP و ASTM

در این روش نمونه نفت خام در داخل بشر توزین می‌شود و سپس با توجه به نوع و ویسکوزیته نمونه نفت خام، اسید سولفوریک به آن افزوده می‌شود. بشر روی هیتر با دمای معین قرار داده شده تا زمانی که مولکول‌های نمونه نفت خام با اسید کاملاً برهم‌کنش نمایند و عناصر فلزی آن سولفات شوند. بعد از اینکه کاملاً اسید اضافه شده از محیط عمل با حرارت هیتر خارج شد، بشر در داخل کوره‌ای با قابلیت تنظیم دمایی در دمای 550 درجه سانتیگراد قرار داده می‌شود تا مواد کربنی نمونه سوخته و به صورت دی‌اکسید کربن از محیط عمل خارج گردد. سپس بشر را از کوره خارج نموده، بعد از خنک شدن به آن حدود 2 میلی لیتر اسید سولفوریک اضافه می‌شود، بعد از حل شدن عناصر فلزی، در بالون حجمی به حجم رسانده می‌شود و با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای اندازه‌گیری می‌شود.

### نتایج و بحث

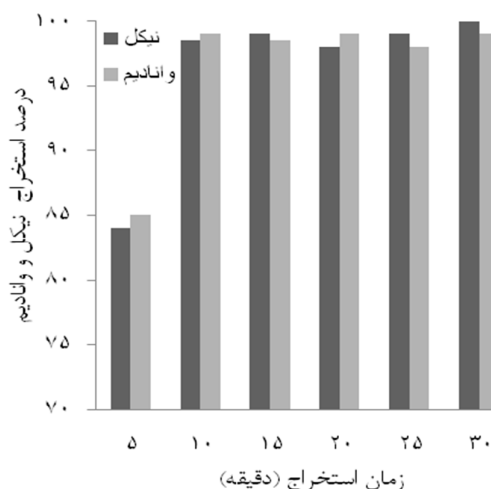
به منظور بهینه نمودن شدت انرژی دستگاه کم‌ترین شدت مورد نظر که در آن شدت، که بیش‌ترین میزان استخراج را داشته باشیم، در نظر گرفته شد. همان‌گونه که از نمودار شماره (1) مشخص است بهترین شدت انرژی را می‌توان 800 وات انتخاب نمود.



انرژی مایکروویو (وات)

### نمودار شماره 1: بهینه سازی انرژی مورد نیاز برای هضم نمونه نفت خام

جهت بهینه نمودن زمان هضم نمونه در شدت انرژی خاص (800 وات)، درصد استخراج در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و کم‌ترین زمان ممکن که بیش‌ترین میزان استخراج را داشته باشیم، به عنوان زمان هضم در نظر گرفته شد. همان‌گونه که شکل (2) نشان می‌دهد برای هضم نمونه نفت خام مرجع، بهترین زمان 10 دقیقه انتخاب شد.



### نمودار شماره 2: بهینه سازی زمان هضم نمونه نفت خام در داخل مایکروویو

تحت شرایط بهینه، دستگاه مایکروویو طبق جدول شماره (2) برنامه‌ریزی شد. برای رسم نمودار کالیبراسیون و محاسبه صحت و دقت روش، یک نمودار کالیبراسیون خطی با ضریب رگرسیون 0/998 و 0/995 برای محدوده خطی 0/1-100 میکرو گرم در لیتر و 1/0-150 میکرو گرم در لیتر به ترتیب برای نیکل و وانادیم به دست آمد و انحراف استاندارد نسبی (برای 5 بار تکرار) حدود 4/8 درصد و 4/5 درصد به ترتیب برای نیکل و وانادیم محاسبه شد. به منظور بررسی صحت روش پیشنهادی از نمونه مرجع استفاده شد. نمونه مرجع استفاده شده دارای 500 میلی‌گرم بر لیتر وانادیم و 100 میلی‌گرم بر لیتر نیکل می‌باشد که با روش‌های

استاندارد و روش پیشنهادی آزمایش و نتایج به دست آمده با یکدیگر مقایسه شدند (جدول شماره 3). همان گونه که مشاهده می شود صحت روش تأیید می شود.

جدول شماره 2: برنامه دستگاه مایکروویو

مرحله	زمان (دقیقه)	انرژی اعمالی (وات)
Ramp	5	800
Holding	10	800
cooling	30	0

جدول شماره 3: نتایج اندازه گیری نیکل و وانادیم در نمونه مرجع (میانگین  $\pm$  انحراف استاندارد بر پایه پنج بار تکرار)

روش پیشنهادی	روش استاندارد ASTM D6358	روش استاندارد UOP 873	روش استاندارد UOP391	نمونه مرجع
494/7 $\pm$ 4	496/7 $\pm$ 3	489/9 $\pm$ 4	485/5 $\pm$ 2	وانادیم (500 میلی گرم در لیتر)
95/3 $\pm$ 3	97/8 $\pm$ 4	96/8 $\pm$ 3	95/6 $\pm$ 1	نیکل (100 میلی گرم در لیتر)

سپس نفت خام های مختلف توسط این روش آزمایش شد و با نتایج حاصل از روش های دیگر استاندارد مقایسه شدند (جدول شماره 4)). نتایج نشان می دهند که تفاوت معناداری بین این روش با روش های استاندارد مشاهده نمی شود.

جدول شماره 4: تجزیه نمونه های نفت خام

روش حاضر	روش استاندارد ASTM D6358	روش استاندارد UOP873	روش استاندارد UOP391	نوع عنصر (ppm)	نمونه های مختلف نفت خام
11/9	12/0	12/8	12/6	وانادیم	A <sup>1</sup>
4/7	4/9	5/0	5/3	نیکل	
26/0	26/6	27/0	28/6	وانادیم	B1
6/5	6/8	6/6	7/9	نیکل	
74/9	77/7	75/2	79/.	وانادیم	C2
11/0	11/5	11/3	12/7	نیکل	
94/1	97/6	94/0	95/2	وانادیم	D11
18/5	19/0	20/8	19/3	نیکل	
66/7	66/9	67/7	70/5	وانادیم	D22
15/9	18/8	15/5	17/8	نیکل	
21/4	20/9	21/5	23/6	وانادیم	E33
6/9	7/2	9/2	7/9	نیکل	
31/0	36/0	34/1	36/5	وانادیم	F44
8/8	11/1	9/9	10/2	نیکل	

26/7	25/6	27/6	28/9	وانادیم	G55
6/5	7/4	8/0	8/2	نیکل	
45/7	44/8	47/9	45/8	وانادیم	H66
11/0	10/0	12/9	11/8	نیکل	
26/0	26/8	25/5	26/7	وانادیم	J77
7/5	8/0	7/7	8/6	نیکل	

بنابراین طبق جدول (5) هضم نمونه با استفاده از روش‌های UOP و ASTM به زمان طولانی نیاز دارد، از طرف دیگر میزان نمونه مصرفی و معرف‌های مصرفی بسیار زیاد می‌باشد. بنابراین روش مایکروویو یک روش کاملاً ایمن و از نظر زیست محیطی با مصرف معرف‌های خیلی کم و نمونه‌های خیلی کم حائز اهمیت است.

#### جدول شماره 5: مزایای روش هضم با مایکروویو نسبت به روش‌های استاندارد

روش	زمان هضم نمونه	میزان مصرف معرف	میزان مصرف نمونه	هزینه آزمایش
روش‌های استاندارد	3 الی 6 روز	10 الی 30 میلی لیتر	5 الی 50 گرم	نسبتاً زیاد
روش هضم با مایکروویو	2 ساعت	2 الی 3 میلی لیتر	0/2 الی 0/5 گرم	کم

#### نتیجه گیری

در این روش به دلیل به کارگیری ظروف در بسته برای هضم در مایکروویو، عناصر فرار و یا عناصری که در محیط آزمایش تشکیل ترکیبات فرار می‌دهند امکان خروج از محیط را پیدا نمی‌کنند که این سبب بهبود رفتار و صحت اندازه‌گیری می‌گردد.

علاوه بر این به دلیل استفاده از مقادیر کم معرف‌ها امکان آلودگی نمونه و محیط زیست به حداقل کاهش پیدا می‌کند و از طرف دیگر زمان هضم نمونه کاهش چشم‌گیری دارد و هزینه آزمایش کم می‌شود و از همه مهم‌تر این‌که انجام این روش با مقادیر کم‌تری از نمونه امکان‌پذیر است.



## منابع

- [1] Evans, C.R., Rogers, M.A., Baily N.J.I., Evolution and alteration of petroleum in western Canada, *Chem. Geol.* 8 (1971) 147-170.
- [2] Kaminski, T.J., Fogler, H.S., Wolf, N., Wattana, P., Mairal, A., Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics, *Energy Fuels*, 14 (2000) 25-30.
- [3] Treibs, A., Chlorophyll and minerals in organic H<sub>2</sub>minderivate, *Angew Chemie*, 49 (1936) 682-686.
- [4] Pena, M.E., Manjarrez, A., Campero, A., Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil, *Fuel processing Technol.*, 46 (1996) 171-182.
- [5] Baker, E.W., Louda, J.W., Porphyrin geochemistry of Atlantic Jurassic-Cretaceous black shales, *Adv. Organic Geochem.* 10 (1986) 905-914.
- [6] Las Ebdon, E.H.V., Warren, G.R., Stephen, J.R., Analysis of geoporphyrins by high temperature inductively coupled plasma mass spectrometry and high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 939-943.
- [7] Ball, J.S., Wenger, W.J., Hyden, H.J., Horr, C.A., Myers, A.T., Metal content of Twenty-four petroleums, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 5 (1960) 553-557.
- [8] Al-Shahristani, H., Al-Atya, M.J., Vertical migration of oil in Iraqi oil fields: Evidence based on vanadium and nickel concentrations, *Geochim. Cosmochina Acta*, 36 (1972) 929-938.
- [9] Duyck, C., Miekeley, N., Porto da Silveria, C.L., Aucelio, R.Q., Campos, R.C., Grinberg, P., Brandao, G. P., The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B, At. Spectrom.* 62 (2007) 939-951.
- [10] Barwise, A.J.G., (1990), Role of nickel and vanadium in petroleum classification, *Energy Fuel*, 4 (2007) 647-652.
- [11] Akinlua, A., Ajayi, T.R., Adeleke, B.B., Organic and inorganic geochemistry of Northwestern Niger delta oils, *Geochem. J.*, 41 (2007) 271-281.
- [12] Odermatt, J., Curiale, J., Organically bound metals and biomarkers in the Monterey formation of the Santa Maria basin, California, *Chem. Geol.* 91 (1991) 99-113.
- [13] Milner, O.J., Glass, J.R., Kirchner, J.P., Yurick, A.N., Determination of trace metals in crudes and other petroleum oils, *Anal. Chem.*, 24 (1952) 1728-1732.
- [14] Langmyhr, F.J., Adalen, U., Direct atomic absorption spectrometric determination of copper, nickel and vanadium in coal and petroleum coke, *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 365-368.
- [15] Fabec, J.L., Ruschak, M.L., Determination of nickel, vanadium and sulphur in crude and heavy crude fractions by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1853-1863.
- [16] Lord, C.J., Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with micro-emulsion sample introduction, *Anal. Chem.*, 63 (1991) 1594-1599.
- [17] Khuhawar, M.Y., Lanjwani, S.N., Simultaneous high performance liquid chromatographic determination of vanadium, nickel, iron and copper in crude petroleum oils using bis(acetyl pivalmethane) ethylenediimine as complexing reagent, *Talanta*, 43 (1996) 767-770.
- [18] Dilli, S., Patsalides, E., Determination of vanadium in petroleum crudes and fuel oils by gas chromatography, *Anal. Chem. Acta*, 128 (1981) 109-119.



- [19] Mirza, M.A., Kandhro, A.J., Khuhawar, M.Y., Arain, R., MEKC determination of vanadium from mineral ore and crude petroleum oil samples using precapillary chelation with bis(salicylaldehyde)tetra-methylethylenediimine, *J. Sep. Sci.*, 32 (2009) 3169-3177.
- [20] Vilhunen, J.K., Bohlen, A., Schmeling, M., Klockenkamper, R., Klockow, D., Total reflection X-ray fluorescence analyses of samples from oil refining and chemical industries, *Spectrochim Acta*, B, 52 (1997) 953-959.
- [21] Oliveira, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 1-17.
- [22] Amorin, F.A.C., Welz, B., Costa, A.C.S., Lepri, F.G., Vale, S.L.C., Ferreira, M.G.R., Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectroscopic techniques, *Talanta*, 72 (2007) 349-359.
- [23] Ekanem, E.J., Lori, J.A., Thomas, S.A., Ashing procedure for the determination of metals in petroleum fuels, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2 (1998) 9-16.
- [24] Amorin, F.A.C., Welz, B., Costa, A.C.S., Lepri, F.G., Vale, S.L.C., Ferreira, M.G.R., Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectroscopic techniques, *Talanta*, 72 (2007) 349-359.
- [25] Standard tests methods, ASTM D 6358, UOP 391, UOP 800, 2005
- [26] Standard test methods, ASTM D 5863, 2005
- [27] Vale, M.G.R., Damin, I.C.F., Klassen, A., Silva, M.M., Welz, B., Silva, A.F., Lepri, F.G., Borges, D.L.G., Heitmann., Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchem. J.*, 77 (2004) 131-140.