

УДК 621.45:62-6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИСАДКИ АГИДОЛ-1 В ТОПЛИВАХ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2020 г. А. В. Чернышева^а, *, Л. В. Красная^а, А. Н. Приваленко^а, П. А. Гаврилов^а, В. Д. Зуева^а

^а25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России
ул. Молодогвардейская, 10, Москва, 121467 Россия

*e-mail: chernysheva.an.vl@ya.ru

Поступила в редакцию 27.11.2018 г.

После доработки 26.12.2018 г.

Принята к публикации 30.09.2019 г.

Представлен способ количественного определения антиокислительной присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей в концентрациях 0.001–0.006 мас. % методом ВЭЖХ после концентрирования присадки путем экстракции метанолом. Оптимизировано соотношение топливо : метанол : вода при экстракции. Хроматографическое разделение выполнено на обращенно-фазовой колонке Kromasil C18 при элюировании в изократическом режиме смесью ацетонитрил–вода в соотношении 60 : 40 и УФ-детектировании при длине волны 210 нм. Данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Turbochrom.

Ключевые слова: антиокислительная присадка, Агидол-1, ионол, топлива для реактивных двигателей, гидроочищенная керосиновая фракция, ВЭЖХ.

DOI: 10.31857/S0044450220030032

При производстве топлив для реактивных двигателей (ТРД) с вовлечением в их состав гидроочищенных компонентов требуется введение антиокислительной присадки, позволяющей снизить интенсивность окислительных процессов при транспортировании и хранении ТРД. В связи с этим определение содержания антиокислительной присадки является актуальной задачей при оценке качества ТРД, прогнозировании поведения топлив при эксплуатации и хранении, выявлении соответствия технологии производства ТРД регламентам.

В России наиболее широко применяется антиокислительная присадка Агидол-1 (ионол); ее добавляют в ТРД в концентрации 0.003–0.004 мас. %. При меньшей концентрации присадки в ТРД при хранении интенсивно образуются продукты окисления, которые в конечном итоге приводят к образованию нагара в камере сгорания и лаковых отложений на топливной аппаратуре. Введение большего количества присадки Агидол-1 экономически нецелесообразно, так как не влияет на эксплуатационные свойства ТРД.

Агидол-1 представляет собой индивидуальное соединение – 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол [1] (схема 1). Агидол-1 замедляет радикально-цепное окисление углеводов.

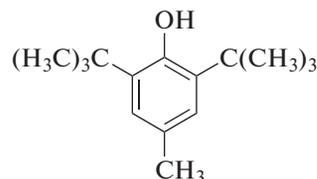


Схема 1. Структурная формула антиокислительной присадки Агидол-1.

Низкая концентрация присадки Агидол-1 в ТРД затрудняет контроль его содержания. Описано [2] определение присадки Агидол-1 методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии с возможностью селективного ионного мониторинга. Этот способ позволяет определять антиоксиданты в реактивном топливе с пределами обнаружения на уровне 2 мкг/мл (0.00015 мас. %), однако он требует значительных капитальных затрат в связи с использованием дорогостоящего оборудования.

В работе [3] предложен метод определения ионола в углеводородном топливе методом ВЭЖХ с электрохимическим детектором амперометрического типа. Однако при работе с электрохимическим детектором предъявляются особые требования к чистоте растворителей и отсутствию в них растворенного кислорода. Кроме того, происходит быстрое загрязнение рабочего электрода.

Существуют косвенные методы определения присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей. Так, в работе [4] содержание присадки Агидол-1 определяли окислением анализируемой пробы авиакеросина кислородом воздуха в течение 220 мин при 120°C в присутствии инициатора окисления с последующим измерением индукционного периода по накоплению гидропероксидов. Концентрацию присадки Агидол-1 определяли по градуировочному графику в координатах индукционный период—содержание присадки Агидол-1.

В работах [5, 6] для определения концентрации присадки Агидол-1 применяли два метода — рефрактометрию и ИК-спектрометрию. По показателю преломления спиртового экстракта определяли суммарную концентрацию присадок Нитек-580 и Агидол-1, а методом ИК-спектрометрии — концентрацию присадки Нитек-580 после предварительного концентрирования присадок путем вакуумной отгонки 90–95% топлива. Концентрацию присадки Агидол-1 рассчитывали по разнице суммарной концентрации присадок Нитек-580 и Агидол-1, определенной рефрактометрическим методом, и концентрации присадки Нитек-580, полученной методом ИК-спектрометрии.

Целью настоящей работы являлась разработка способа количественного определения присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей с минимальным пределом обнаружения 0.001 мас. % методом ВЭЖХ с элюированием в изократическом режиме и УФ-детектированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбрали фракцию керосиновую после гидроочистки АО “НК НПЗ” (ГКФ1), гидроочищенную керосиновую фракцию АО “РНПК” (ГКФ2), керосиновую фракцию установок гидрокрекинга АО “Танеко” (ГККФ), присадку Агидол-1 [7] АО “Стерлитамакский нефтехимический завод”. В качестве растворителей использовали ацетонитрил для градиентной ВЭЖХ (Biochem, Франция), метанол для градиентной ВЭЖХ (Fisher Chemical, США).

Аппаратура. Для хроматографического разделения использовали хроматограф Flexar (Perkin-Elmer) с УФ-детектором и обращено-фазовой колонкой Kromasil C18 150 × 4.6 мм с модифицированным сорбентом на основе силикагеля с частицами сферической формы размером 5 мкм и диаметром пор 10 нм.

Для получения эмульсии топливо—метанол использовали ультразвуковой диспергатор УЗМ4-1.0/22 с рабочей частотой не менее 22 кГц и максимальной выходной мощностью 1 кВт.

Вакуумную отгонку растворителя из экстракта проводили на ротационном испарителе Hei-VAP Precision ML/G3D (Heidolph).

Методики эксперимента. *Экстракция и концентрирование присадки Агидол-1.* В стакан емк. 1000 мл помещают 500 мл испытуемого образца и 100 мл метанола. Перемешивают с помощью волнового ультразвукового диспергатора до образования эмульсии, для чего волновой преобразователь погружают в обрабатываемую жидкость на 5–10 см и воздействуют в течение 5 мин с мощностью 1 кВт. Содержимое стакана переносят в делительную воронку емк. 1000 мл и дают отстояться в течение 30–40 мин до четкого расслоения эмульсии на топливо и метанольный слой, из которого отгоняют метанол при $58 \pm 2^\circ\text{C}$ и давлении 0.05 МПа. Остаток после отгонки спирта представляет собой прозрачный однофазный раствор, его объем не должен превышать 3–5 мл. Затем проводят повторную экстракцию. Остаток переносят в мерную колбу емк. 10 мл и добавляют 2 мл метанола. Остатки из разгонной колбы смывают гептаном в мерную колбу, доводят содержимое колбы до метки гептаном, закрывают пробкой и перемешивают в течение 10 мин. Дают отстояться раствору в течение 5 мин. Для хроматографического анализа отбирают пробу из метанольного слоя, используя шприцевую фильтрующую насадку.

Хроматографический анализ проводят при элюировании в изократическом режиме смесью ацетонитрил—вода (60 : 40) при скорости потока элюента 1 мл/мин и температуре колонки 40°C. После выхода хроматографа на заданный режим и стабилизации его работы инжектируют 10 мкл раствора и начинают сбор данных при длинах волн 210 и 220 нм. Фиксируют пик, соответствующий присадке Агидол-1, по времени удерживания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор длины волны УФ-детектирования. По методу [8] присадку Агидол-1 в изоляционных нефтяных маслах определяют при длине волны 276–278 нм. Предел обнаружения при детектировании при 277 нм составляет 0.05 мас. % (трехкратное превышение сигнала пробы по сравнению с сигналом в холостом эксперименте), в то время как при 210 нм — 0.01 мас. %. Поскольку содержание присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей на порядок ниже, чем в маслах, целесообразно проводить детектирование при 210 нм.

Выбор экстрагента. В качестве экстрагента опробовали метанол, этанол и ацетонитрил, поскольку они широко применяются для извлечения присадок из топлив и масел [9]. Метанол —

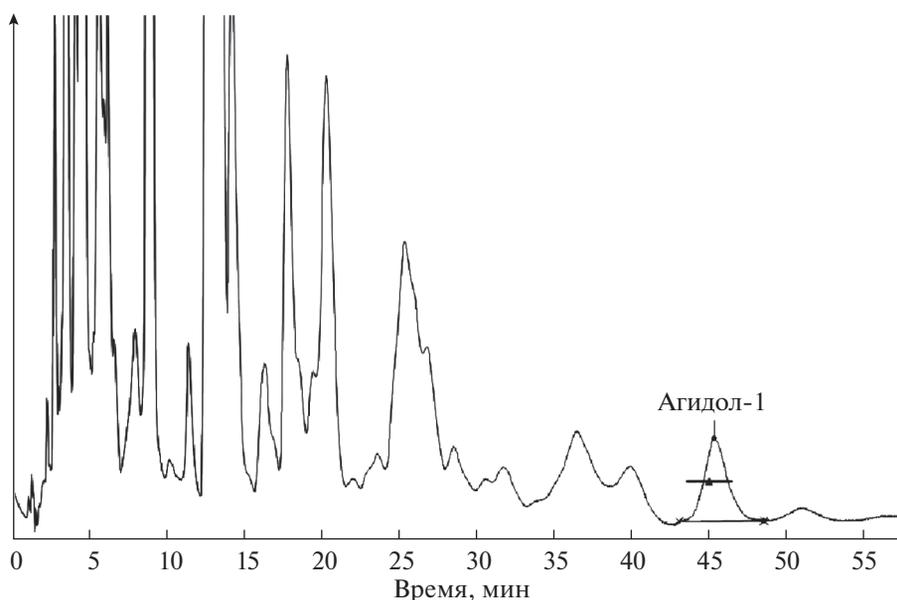


Рис. 1. Хроматограмма экстракта из топлива, содержащего 0.003 мас. % присадки Агидол-1. Колонка Kromasil C18 150 × 4.6 мм, объем пробы 10 мкл, изократический режим элюирования смесью ацетонитрил–вода (60 : 40), скорость потока 1 мл/мин, температура колонки 40°C, длина волны УФ-детектирования 210 нм.

наиболее полярный растворитель, обладающий наименьшим сродством к неполярным углеводородам с длинными алифатическими заместителями, поэтому в метанол из топлива переходит меньше углеводородов с временами удерживания на обращено-фазовой колонке C18, близкими к присадке Агидол-1. При экстракции этанолом и ацетонитрилом не удалось добиться хроматографического разделения присадки Агидол-1 и компонентов топлива, перешедших в экстракт.

Оптимизация соотношения топливо : экстрагент : вода. Установлено, что присутствие воды в метаноле нежелательно, поскольку при этом сни-

жается степень извлечения нерастворимой в воде присадки Агидол-1:

Содержание воды в CH ₃ OH, об. %	0.1	2.0	4.0	6.0
Степень извлечения Агидола-1, %	41 ± 2	38 ± 2	36 ± 2	33 ± 2

Оптимальное соотношение топливо–метанол составило 5 : 1. Уменьшение количества спирта ведет к значительному снижению степени извлечения, а увеличение повышает степень извлечения незначительно и поэтому экономически не оправдано:

Соотношение топливо : CH ₃ OH	5 : 0.5	5 : 0.7	5 : 0.8	5 : 1.0	5 : 1.2	5 : 1.5	5 : 2.0
Степень извлечения Агидола-1, %	15 ± 5	25 ± 2	32 ± 2	41 ± 2	44 ± 2	46 ± 2	48 ± 2

Оптимальной является экстракция 100 мл 99.8%-ного метанола из 500 мл топлива. Это позволяет добиться удовлетворительных воспроизводимости и степени извлечения при различных начальных концентрациях присадки в топливе (в диапазоне от 0.001 до 0.006 мас. %).

Выбор элюента для хроматографического разделения. При определении присадки Агидол-1 в трансформаторном масле элюирование проводят смесью метанола и воды (60 : 40) [9]. Нам не удалось добиться удовлетворительного разделения присадки Агидол-1 и компонентов топлива в экс-

тракте при использовании данных условий хроматографирования. Увеличение содержания воды в элюенте до >40% может привести к осаждению присадки на сорбенте колонки, поскольку Агидол-1 нерастворим в воде. В связи с этим метанол заменили на менее полярный ацетонитрил, что позволило добиться удовлетворительного разделения присадки Агидол-1 и остальных компонентов полученного экстракта (рис. 1).

При снижении разрешающей способности колонки необходимо проводить промывание ацетонитрилом.

Идентификацию пика присадки Агидол-1 на хроматограмме проводили по времени удерживания. При изменении профиля хроматограммы или смещении времени выхода всех пиков дополнительным идентификационным критерием может служить соотношение площадей пиков присадки Агидол-1 при 210 и 220 нм. Эта величина является постоянной и не зависит от концентрации присадки. Экспериментальным путем получено соотношение площадей пиков S_{210}/S_{220} 3.7 ± 0.1 .

Математическая обработка экспериментальных данных. Для метрологической экспертизы использовали шесть растворов присадки Агидол-1 в ГКФ1, ГКФ2 и ГККФ с концентрациями 0.0010, 0.00125, 0.0020, 0.0030, 0.0040 и 0.0065 мас. %.

Провели 18 экспериментов по определению зависимости площади пика присадки Агидола-1 от концентрации присадки (c) в топливе. Показатель повторяемости (σ) принимали равным среднеквадратическому отклонению концентрации присадки Агидол-1 в ТРД; он составил $0.00152c + 0.0002$. Предел повторяемости (r) рассчитывали по формуле:

$$r = Q(P, n)\sigma = 0.0041c + 0.00054,$$

где $Q(P, n) = 2.77$ при $n = 2$ и $P = 0.95$ [10].

Таким образом, для определения 0.001–0.006 мас. % присадки Агидол-1 в ТРД методом ВЭЖХ с УФ-детектированием необходимо проводить концентрирование присадки.

Оптимизация параметра экстракции – соотношения топливо : метанол : вода и подбор элюента для хроматографического разделения позволили разработать способ определения 0.001–0.006 мас.% присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей. Предложенный способ защищен патентом, исключительные права на который принадлежат ФАУ “25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России” [11], его можно применять в промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гришин Н.Н., Серeda В.В.* Энциклопедия химмотологии. М.: Перо, 2016. 960 с.
2. *Bernabei M., Bocchinfuso G., Cfrrozso P., Fngelis C.* Determination of phenolic antioxidants in aviation jet fuel // *J. Chromatogr. A.* 2000. № 871. С. 235.
3. *Рубан В.Ф., Анисимова И.А.* Определение ионола в углеводородном топливе методом ВЭЖХ с электрохимическим детектированием // *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. № 10. С. 2056. (*Ruban V.F. Anisimova I.A.* Determination of ionolin hydrocarbon huels by HPLC with electrochemical detection // *J. Analyt. Chem.* 1991. Т. 46. № 10. С. 1494.)
4. *Денисов Е.Т., Ковалев Г.И., Борисова Л.К., Зверева Н.С., Энглин Б.А., Слитикова В.М.* Способ количественного определения антиоксидантов в углеводородных топливах. А.С. № 648905 СССР. Заявка 2344349 от 06.04.1976, опубл. 25.02.1979.
5. *Красная Л.В., Гаврилов П.А., Зуева В.Д., Чернышева А.В., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н.* Способ определения количества присадок Хайтек-580 и Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей // *Международный технико-экономический журнал.* 2016. № 3. С. 67.
6. *Красная Л.В., Гаврилов П.А., Зуева В.Д., Чернышева А.В., Приваленко А.Н.* Способ определения количества присадок Хайтек-580 и Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей. Патент № 2593767 РФ. Заявка 2015119079 от 10.08.2015, опубл. 15.06.2016.
7. ТУ 38.5901237-90 с изм. 4-8 Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол (Агидол-1) технический. Технические условия.
8. ГОСТ П МЭК 60666-2013. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2014. 23 с.
9. *Костиков С.Ю., Медведева Р.Л., Шуварин Д.В., Спорыхин С.А., Соловьева Л.В.* Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. РД 34.43.208-95. М.: СПО ОРГРХЭС, 1997.
10. РМГ 61-2010 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 59 с.
11. *Чернышева А.В., Красная Л.В., Гаврилов П.А., Приваленко А.Н., Зуева В.Д.* Способ определения содержания присадки “Агидол-1” в топливах для реактивных двигателей. Патент № 2616259 РФ. Заявка 2016113059 от 06.04.2016, опубл. 13.04.2017.