

УДК 543:662.6

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТРУДНОЛЕТУЧИХ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В СОСТАВЕ БЕНЗИНОВ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ – ОКСИТЕРМОГРАФИИ

© 2020 г. Б. К. Зуев<sup>а, \*</sup>, И. В. Роговая<sup>а</sup>, Р. В. Ларкович<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук  
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: zubor127@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.07.2019 г.

После доработки 04.03.2020 г.

Принята к публикации 24.03.2020 г.

Для суммарного определения труднолетучих соединений в бензине применен вариант окситермографа, основанного на использовании кислорода атмосферного воздуха в качестве окислителя. Это позволило создать экспрессный экологически чистый “безреагентный” метод определения смолистых веществ в бензине, не требующий применения химических реактивов и последующей утилизации продуктов реакции.

**Ключевые слова:** бензины, смолистые вещества, термоокислительная спектроскопия, профиль нагрева, окситермограмма.

**DOI:** 10.31857/S0044450220090236

Для улучшения эксплуатационных характеристик бензинов в их состав вводят соответствующие присадки [1]. Некоторые присадки, а также продукты их высокотемпературного разложения токсичны, другие имеют повышенную тенденцию к смолообразованию. Накапливаясь на стенках двигателя, эти труднолетучие соединения существенно снижают срок и эффективность его работы. Помимо присадок, в топливо могут попадать и другие труднолетучие фракции в процессе его производства и транспортировки. Разработано множество методик определения этих соединений в бензине. Так, для определения металлосодержащих антидетонаторов используют методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии [2, 3]. Для определения оксигенатов, добавляемых к топливу для увеличения октанового числа, применяют газовую хроматографию с различными способами детектирования [4]. Для контроля детергентов (присадок в бензин, добавляемых для предотвращения образования осадка на стенках двигателя) наиболее удобным методом является эксклюзионная хроматография [5–7]. Ароматические соединения определяют различными методами, наиболее распространенными из которых являются газовая хроматография (часто с масс-спектрометрическим детектированием или детектированием с помощью Фурье-спектроско-

пии в инфракрасной области) [8–10]. Почти все перечисленные методы не отличаются экспрессностью и простотой.

Смолистые вещества в соответствии с классификацией, предложенной В.И. Вершининым [11–13], могут быть отнесены ко второй группе однотипных веществ – веществам, близким по потребительским свойствам. Сходство заключается в том, что смолистые вещества, содержащиеся в бензинах сверх определенных пределов, понижают надежность работы двигателей. Для оценки суммарного содержания однотипных веществ используют интегральный показатель [14] – приближительную оценку суммарного содержания группы однотипных аналитов, которую находят путем пересчета обобщенного аналитического сигнала на некоторое стандартное вещество. Принятая методика основана на определении суммарной массы смолистых веществ, остающихся в стаканчиках после испарения бензина в струе воздуха [15] или водяного пара [16]. Смолы, определенные такими методами, называют фактическими, т.е. присутствующими в бензине в момент выполнения анализа. Следует отметить, что содержание смол во время хранения и транспортировки изменяется, поэтому их необходимо определять перед каждым применением бензина. В этой методике суммарное содержание органических веществ

(без их разделения) характеризуют интегральным показателем – мг/100 мл.

Интегральный показатель, который широко используют при анализе природных и технологических вод на общее содержание в них органических веществ, – масса (мг) кислорода, которая расходуется на окисления органического вещества в литре воды (химическое потребление кислорода, ХПК), ХПК мгО/л [17].

Данная работа посвящена исследованию возможности экспрессного “безреагентного” определения содержания всех нелетучих органических соединений в бензинах в единицах ХПК. Цель работы – разработка нового подхода, основанного на методе термоокислительной спектроскопии (окситермографии), для определения суммарного содержания труднолетучих смолистых веществ в бензинах и фракционное разделение по температурам кипения труднолетучих органических соединений, что невозможно при использовании стандартного метода их определения.

Метод термоокислительной спектроскопии (окситермографии) основан на программируемом высокотемпературном окислении органических веществ в потоке бинарной смеси инертный газ–кислород и определении кислорода, потраченного на окисление. Регистрируется изменение содержания кислорода в потоке смеси газа, выходящей из высокотемпературного реактора. Кроме кислорода, можно регистрировать диоксид углерода и пары воды. Новизна данного метода подтверждена патентами РФ [18, 19].

Ранее показано [20], что методом окситермографии можно определять содержание труднолетучих (смолистых) веществ в бензинах различных марок в единицах ХПК. Работы выполнены на установке, использующей в качестве окислителя бинарную газовую смесь аргона с кислородом. Смесь готовили, дозируя в поток чистого аргона кислород из воздуха с помощью высокотемпературной твердоэлектролитной ячейки (ВТЭЯ), обладающей кислород-ионной проводимостью [21, 22]. В данной же работе показана возможность применения в качестве окислителя кислорода атмосферного воздуха. Это позволяет создать безопасный, экспрессный, экологически чистый “безреагентный” метод контроля качества бензина, не требующий применения химических реактивов и последующей утилизации продуктов реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для реализации метода создана установка, на которой выполнены исследования по определению труднолетучих окисляемых фракций в бензинах различных марок. Принципиальная схема установки описана в работах [23, 24]. В качестве окислителя в ней используется очищенный атмо-

сферный воздух. Другой особенностью установки является наличие двух зон в реакторе: в зоне А осуществляется отгонка легкокипящих жидкостей, в зоне В – окисление органического вещества. В конце реактора в высокотемпературной зоне имеется катализатор, с помощью которого осуществляется “доокисление” органических соединений, транспортируемых потоком воздуха, до диоксида углерода и воды.

Применительно к определению труднолетучих фракций в бензинах методика работы на установке заключается в первоначальной отгонке основных легколетучих фракций бензина при 70–85°C в зоне отгонки. Окисление труднолетучих органических фракций бензина, остающихся на поверхности лодочки, происходит в высокотемпературной области реактора ( $T_{\max} \approx 750^\circ\text{C}$ ). Регистрация кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора, осуществляется непрерывно с помощью датчика кислорода на основе высокотемпературного твердоэлектролитного сенсора, обладающего кислород-ионной проводимостью [25]. Одновременно непрерывно регистрируется температура лодочки, в которую дозируют известный объем бензина. Программное обеспечение, созданное для данной установки, позволяет в режиме реального времени выводить на экран дисплея в виде графиков все интересующие зависимости в процессе выполнения эксперимента. Результат анализа представляет собой окситермограмму (термоокислительный “спектр”) – зависимость изменения содержания кислорода в потоке выходящего из реактора газа от времени или от температуры образца в ходе его нагрева в высокотемпературной части реактора. Окситермограммы характерны для органических и для других окисляемых веществ. Аналитическим сигналом является площадь пика на окситермограмме – графике зависимости потенциала кислородного детектора от времени. Площадь отрицательного пика на окситермограмме пропорциональна количеству кислорода, затраченному на окисление.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для предварительной отгонки легкокипящих жидкостей получили зависимость температуры лодочки от ее положения. За ноль приняли начальное положение лодочки. Таким образом, установили зоны в реакторе, куда следует помещать лодочку с анализируемым образцом, чтобы образец нагревался до определенной температуры. Алгоритм движения лодочки задавали таким образом, чтобы лодочка останавливалась в зоне отгонки летучих органических веществ при температуре около 70°C. Использовали маленькие объемы анализируемых образцов (5–20 мкл).

Установили, что для отгонки воды и легколетучих углеводов достаточно нахождения лодочки в зоне отгонки в течение 100 с. Для полного окисления смолистых веществ, оставшихся на поверхности лодочки, при ее введении в высокотемпературную область реактора также достаточно 100 с.

Для получения количественных характеристик в единицах ХПК необходимо выполнить градуировку датчика кислорода, т.е. получить зависимость между площадью отрицательного пика (усл. ед.) и массой кислорода (мг). Для градуировки датчика не обязательно использовать смеси на основе бензина. В качестве модельного раствора для построения градуировочного графика подобрали систему, состоящую из относительно легколетучего растворителя, который полностью испаряется при 65–90°C, и соединения с достаточно высокими температурами кипения и сгорания. Наиболее легкодоступным оказался водный раствор глюкозы. Для построения градуировочного графика приготовили водные растворы глюкозы разной концентрации; значения концентрации глюкозы в растворе пересчитали в единицы ХПК (мгО/л) в соответствии с уравнением



Приготовили 9 растворов с концентрацией в единицах ХПК от 6.7 до 440 мгО/л. Для построения градуировочной зависимости использовали аликвоту объемом 5 мкл. В качестве аналитического сигнала на окситермограммах использовали площадь отрицательного пика (мВ с), соответствующего окислению глюкозы.

В общем случае аналитический сигнал на окситермограмме зависит от количества кислорода, затраченного на сжигание. Измерили аналитический сигнал для трех разных аликвот объемами 10, 15 и 20 мкл для одного и того же раствора глюкозы с концентрацией 0.0601 М. Полученные значения площадей отрицательных пиков относятся как 1 : 1.5 : 2. Таким образом, экспериментально установлено, что при использовании аликвоты объемом до 20 мкл выбранная программа нагрева пробы обеспечивает полную отгонку воды и полное окисление вещества, оставшегося на поверхности лодочки.

Зависимости площади пика от значения ХПК раствора глюкозы в виде уравнений приведены ниже. Уравнение (2) получено для растворов с низкими концентрациями глюкозы (от 6.7 до 37 ед. ХПК). Уравнение (3) представляет собой зависимость для всего диапазона концентраций глюкозы (до 440 ед. ХПК). Для зависимости в области невысоких концентраций глюкозы с применением МНК ( $P = 0.95, f = 19$ ) получили уравнение:

$$y = (23 \pm 1)x \pm 20, \quad (2)$$

где  $x$  — значение ХПК раствора, мгО/л;  $y$  — площадь отрицательного пика на окситермограмме, мВ с. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) составил 0.9933, что говорит о высокой степени соответствия исследуемой зависимости линейной модели.

Далее рассмотрели зависимость, включающую более высокие содержания глюкозы. С помощью МНК ( $P = 0.95, f = 25$ ) получили уравнение:

$$y = (22.7 \pm 0.2)x \pm 40, \quad (3)$$

где  $x$  — значение ХПК раствора, мгО/л,  $y$  — площадь отрицательного пика на окситермограмме, мВ с. Коэффициент детерминации ( $R^2$ ) составил 0.9995, т.е. теоретическая модель и реальная зависимость соответствуют друг другу. Сравнение двух полученных линейных регрессий (2) и (3) показало, что они практически совпадают.

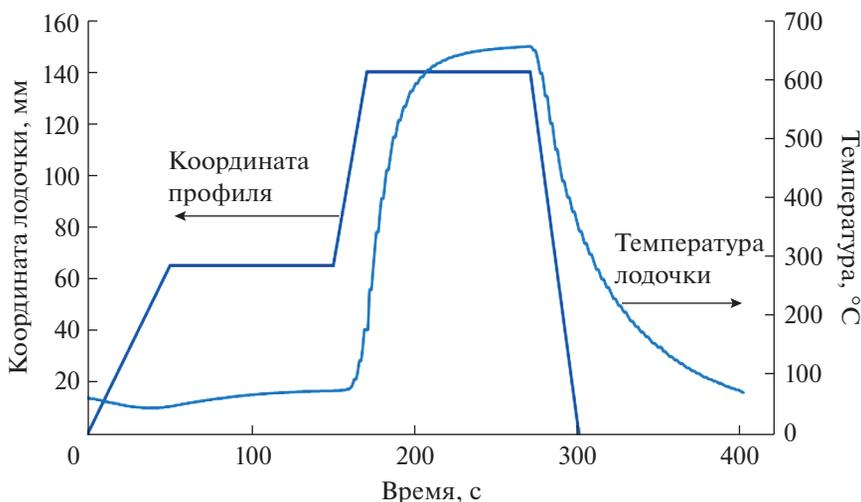
Измерение сигнала фона позволило оценить предел обнаружения для данной методики: предел обнаружения, найденный статистическими методами по выражению [26] для аликваты объемом 5 мкл, составил 1 ед. ХПК.

Для суммарного определения труднолетучих фракций в бензинах различных марок использовали профиль движения лодочки, представленный на рис. 1. На этом же рисунке представлен график зависимости изменения температуры лодочки от времени при ее введении в высокотемпературный реактор.

Профиль движения лодочки (зависимость положения лодочки в пространстве от времени при введении ее в высокотемпературный реактор) позволил проводить отгонку легколетучих фракций бензина и сравнительно быстро перемещать труднолетучие фракции в высокотемпературную часть реактора. Все это обеспечило окисление всех труднолетучих органических веществ в виде одного пика.

Для анализа нефти прямогонной и бензина БР-2 использовали аликвоту объемом 5 мкл. Для анализа бензина марок АИ-92 и АИ-95 отбирали аликвоту объемом 20 мкл ввиду относительно малоинтенсивного пика для аликвоты 5 мкл. Полученные окситермограммы (термоокислительные спектры) приведены на рис. 2. Как видно, окситермограммы бензинов АИ-92 и АИ-95 практически идентичны, что, по-видимому, указывает на эквивалентность добавок, содержащихся в этих бензинах.

Ввиду очень высокой интенсивности и появления выступа на окситермографическом пике 4 бензина БР-2 сделано предположение, что этот бензин содержит две труднолетучие добавки с различными температурами окисления. Для разделения этих добавок подобрали специальный



**Рис. 1.** Профиль движения лодочки (профиль быстрого перемещения) для суммарного определения труднолетучих органических примесей и график зависимости изменения температуры лодочки от времени при ее введении в высокотемпературной реактор.

профиль ввода лодочки в реактор. Многоступенчатый профиль движения и зависимость нагрева лодочки от времени представлены на рис. 3. Этот профиль позволил осуществить многоступенчатый нагрев анализата в диапазоне температур от 270 до 740°C. Таким способом предполагали определить содержание нескольких групп веществ, отличающихся по температурам окисления. В результате получили окситермограмму, содержащую два пика вместо одного: один соответствует температуре сгорания 250–280°C, а второй – 690–740°C. Следовательно, бензин БР-2 действительно содержит две группы тяжелолетучих веществ, возможно, присадки разного назначения или же ароматическую фракцию в смеси с присадками. Полученный термоокислительный “спектр”

(окситермограмма) для бензина БР-2 представлен на рис. 4.

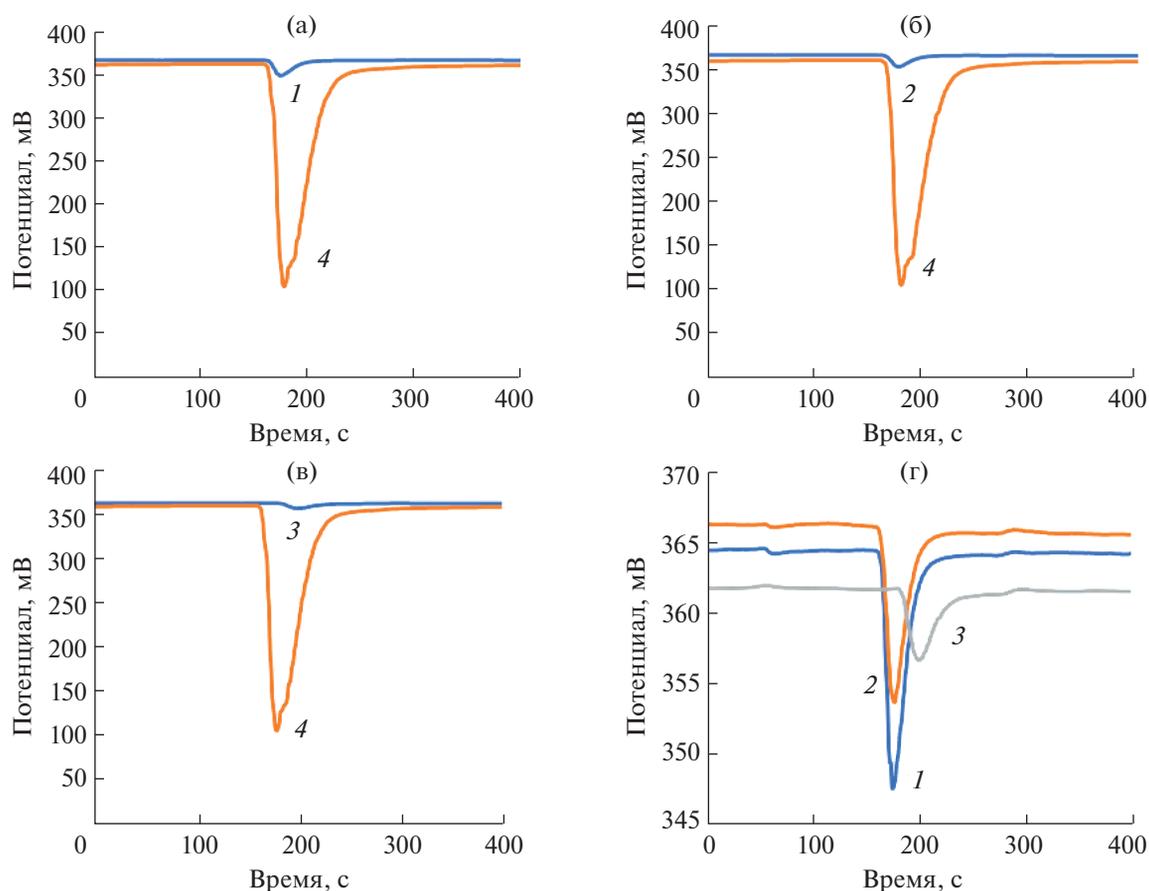
С помощью полученных градуировочных зависимостей (2) и (3) определили содержания труднолетучих фракций в единицах ХПК для каждого из исследуемых бензинов. Для определения ХПК бензина БР-2 использовали градуировочную зависимость (3), для определения ХПК всех остальных бензинов – зависимость (2). Данные о содержании труднолетучих веществ в бензинах представлены в табл. 1. Видно, что самым “грязным” из изученных является бензин БР-2. Это понятно, так как он по регламенту содержит больше труднолетучих ароматических соединений и смол и проходит менее тщательную очистку. Наиболее чистыми, содержащими небольшое количество труднолетучих соединений, являются автомобильные бензины, что можно объяснить более глубокой их очисткой от высококипящих фракций в процессе получения.

**Таблица 1.** Содержание труднолетучих примесей в бензинах (в единицах ХПК) ( $P = 0.95, f = 4$ )

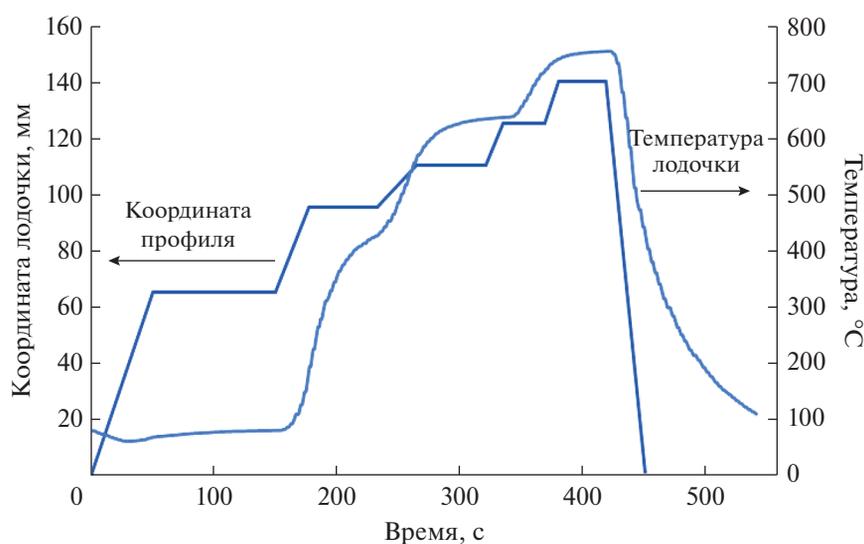
Наименование бензина	ХПК, мгО/л
АИ-92	$3.5 \pm 0.3$
АИ-95	$2.5 \pm 0.3$
Нафта прямогонная “Тиолекс”	$7 \pm 1$
Бензин БР-2 (фракция с $T_{\text{сгор}} 250\text{--}280^\circ\text{C}$ )	$151 \pm 5$
Бензин БР-2 (фракция с $T_{\text{сгор}} 690\text{--}740^\circ\text{C}$ )	$244 \pm 5$

\* \* \*

Таким образом, показана возможность применения окситермографии для определения суммарного содержания труднолетучих органических фракций в бензинах различных марок с использованием кислорода воздуха в качестве реагента. Предлагаемый метод относится к “зеленой аналитической химии”, поскольку после выполнения анализа не требует утилизации химических реактивов, а в качестве реактива используется кислород воздуха. На примере бензина БР-2 показана возможность отдельного определения



**Рис. 2.** Оксидермограммы труднолетучих органических примесей в бензинах различных марок при введении пробы в реактор в соответствии с профилем, представленным на рис. 1. (а) – сравнение образцов бензина АИ-92 (1) и БР-2 (4); (б) – сравнение образцов бензина АИ-95 (2) и БР-2 (4); (в) – сравнение образцов нефти прямогонной “Тиолекс” (3) и бензина БР-2 (4); (г) – сравнение образцов бензинов АИ-92 (1), АИ-95 (2) и нефти прямогонной “Тиолекс” (3).



**Рис. 3.** Профиль движения лодочки (многоступенчатый профиль) и график зависимости изменения температуры лодочки от времени при ее введении в высокотемпературной реактор.

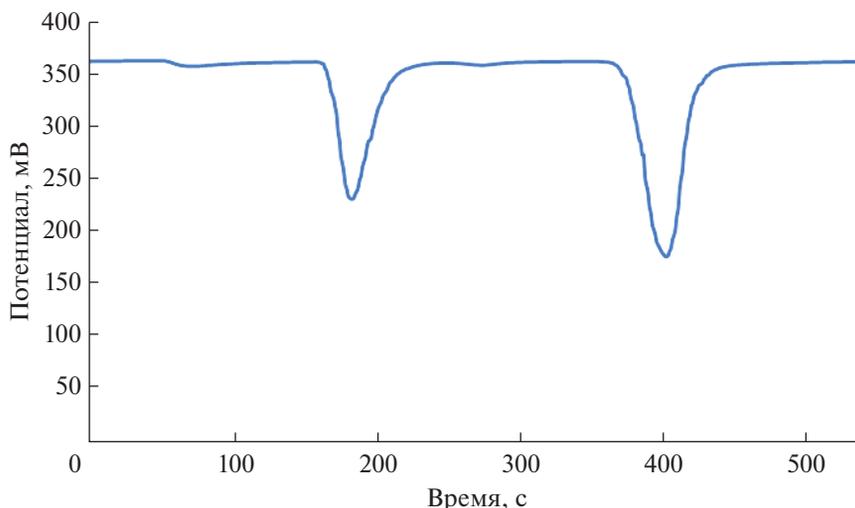


Рис. 4. Окситермограмма образца бензина БР-2 на многоступенчатом профиле.

фракций органических веществ по температурам окисления.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочное издание. М.: Химия, 2000. 232 с.
2. Chau Y.K., Yang F., Brown M. Determination of methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl (ММТ) in gasoline and environmental samples by gas chromatography with helium microwave plasma atomic emission detection // Appl. Organomet. Chem. 1997. V. 11. № 1. P. 31.
3. Du B., Wei Q., Xu G. Rapid determination of methylcyclopentadienylmanganese tricarbonyl in gasoline by FAAS // Anal. Lett. 1999. V. 32. № 5. P. 1011.
4. Kanateva A.Yu., Paleev A.V., Kurganov A.A., Gorshkov A.V., Gribanovskaya M.G. Determination of oxygenates and benzene in gasoline by various chromatographic techniques // Petrol. Chem. 2013. V. 53. № 5. P. 349.
5. Brauer S.J., Miin T.-C.T. Method for quantitatively determining detergent fuel additives in fuel samples. Patent CA 2132.806. 1995.
6. Colaiocco S., Lattanzio M. Determination of additives in gasoline by SEC coupled to a light-scattering detector-chemometrics application // J. High Resolut. Chromatogr. 1995. V. 18. P. 387.
7. Fedorova G. Analytical method for the detection and quantification of fuel additives. Patent US 2004/0214341 A1. 2004.
8. Pavón J.L.P., Sanchez M.G., Laespada M.E.F., Cordeiro B.M. Determination of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in gasoline using programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1202. P. 196.
9. Bonfim R.R., Alves M.I.R., Filho N.R.A. Fast-HRGC method for quantitative determination of benzene in gasoline // Fuel. 2012. V. 99. P. 165.
10. Diehl J.W., Finkbeiner J.W., DiSanzo F.P. Determination of aromatic hydrocarbons in gasolines by gas chromatography/fourier transform infrared spectroscopy // Anal. Chem. 1995. V. 67. P. 2015.
11. Аналитическая химия: дополнительные главы: учебное пособие (лекции по спецкурсу): в 2-х ч. / Ч. 2. Лекция 14. "Определение суммарного содержания однотипных веществ" / Под ред. Вершинина В.И. Омск, 2019, С. 197.
12. Вершинин В.И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний однотипных соединений в виде интегральных показателей // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 816. (Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices // J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 9. P. 947.)
13. Вершинин В.И., Бриленок Н.С. Критерии отбора совместно определяемых фенольных соединений // Вестник Омского университета. 2018. Т. 23. № 2. С. 87.
14. Вершинин В.И. Определение суммарного содержания однотипных веществ (теория интегральных показателей). Омск: Изд-во Ом. гос. ун-та, 2016. 288 с.
15. ГОСТ 1567-97. Нефтепродукты. Бензины автомобильные и топлива авиационные. Метод определения смол выпариванием струей. М.: Издательство стандартов, 2001. 9 с.
16. ГОСТ 8489-85. Топливо моторное. Метод определения фактических смол (по Бударову). М.: Издательство стандартов, 2001. 2 с.
17. ГОСТ 31859-2012. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М.: Стандартинформ, 2014. 7 с.
18. Зуев Б.К. Способ окситермографии. Патент на изобретение № 2411509 РФ // Б.и. 2011. № 4.
19. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентраций органических веществ в жидкой пробе. Патент на изобретение № 2166753 РФ от 12.05.1998.

20. *Круглова А.А., Зуев Б.К., Роговая И.В., Филоненко В.Г.* Определение труднолетучих соединений в бензинах различных марок методом окситермографии и возможность идентификации поставщиков бензина // *Химическая физика и мезоскопия*. 2012. Т. 14. № 3. С. 457.
21. *Роговая И.В., Зуев Б.К., Титова Т.В., Моржухина С.В., Сараева А.В., Филоненко В.Г.* Оптимизация условий определения органического вещества в воде “безреагентным” методом окситермографии и его применение для анализа природной воды // *Журн.аналит. химии*. 2016. Т. 71. № 10. С. 1069. (*Rogovaya I.V., Zuev B.K., Titova T.V., Morzhuhina S.V., Saraeva A.V., Filonenko V.G.* Optimization of conditions for the determination of the organic matter content of waters by reagentless oxithermography and its application to the analysis of natural waters // *J. Analyt. Chem.* 2016. V. 71. № 10. P. 1069.)
22. *Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Коротков А.А., Машковцев А.Н., Зволинский В.П.* Экспрессное определение химического потребления кислорода (ХПК) в воде с использованием высокотемпературных твердоэлектролитических ячеек // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т. 59. № 2. С. 185. (*Zuev B.K., Korotkov A.A., Filonenko V.G., Mashkovtsev A.N., Zvolinskii V.P.* Rapid determination of the chemical oxygen demand in water with the use of high-temperature solid-electrolyte cells // *J. Analyt. Chem.* 2004. V. 59. № 2. P. 163.)
23. *Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Нестерович Д.С., Поликарпова П.Д.* Определение гиалуроновой кислоты в водных растворах с использованием воздуха в качестве окислителя // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 10. С. 763. (*Zuev B.K., Filonenko V.G., Nestерович D.S., Polikarpova P.D.* Determination of hualuronic acid in aqueous solutions using air as an oxidant // *J. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. № 10. P. 973.)
24. *Зуев Б.К., Поликарпова П. Д., Филоненко В. Г, Коротков А.С., Сараева А.Е.* Пробоотбор и определение гиалуроновой кислоты на упругой поверхности твердого тела (иммитатора кожи человека) методом окситермографии // *Журн.аналит. химии*. 2019. Т. 74. № 4. С. 315. (*Zuev B.K., Polikarpova P.D., Filonenko V.G., Korotkov A.S., Saraeva A.E.* Sampling and determination of hualuronic acid on a human skin imitator by oxithermography // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. № 4. P. 410.)
25. *Зуев Б.К., Оленин А.Ю.* Твердоэлектролитный датчик как детектор для газохроматографического определения горючих примесей в воздухе // *Журн.аналит. химии*. 2006. Т. 61. № 2. С. 157. (*Zuev B.K., Olenin A.Y.* Solid electrolyte sensor as a detector for gas chromatographic determination of combustible // *J. Analyt. Chem.* 2006. V. 61. № 2. P. 147.)
26. Основы аналитической химии в двух книгах. В 2-х тт. Т. 1. Учебник для студ. учреждений высш. проф. образования / Под ред. Золотова Ю.А. 5-е изд., стер. М.: Издательский центр “Академия”, 2012. 384 с.