

УДК

РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ)

© 2003 г. В.А.Гаврилина¹, С.Н.Сычев², А.Н.Бутырин²

¹Орловский государственный институт экономики и торговли

²Орловский государственный технический университет

Предложен экспресс-метод определения фальсификации нефтепродуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), основанный на получении многоволновых хроматограмм присадок, обеспечивающих необходимое октановое число бензина. Проведен анализ ряда присадок и базовых моторных масел, представляющих различные классы органических соединений методом ВЭЖХ. Приведены хроматографические и спектральные характеристики присадок, используемых нефтеперерабатывающими заводами Рязани и Москвы.

Применение фальсифицированных нефтепродуктов в России приносит большой экономический ущерб в масштабах всей страны, поэтому неудивителен все возрастающий в последнее время интерес к разработке экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов. Существующие официальные (по ГОСТам) методы контроля качества нефтепродуктов весьма трудоемки, длительны и не могут быть использованы для скринингового анализа, что существенно снижает эффективность оперативного контроля. Такая задача может быть частично решена при использовании метода высокоэффективной жидкостной хроматографии и жидкостных микроколоночных хроматографов серии “Милихром”. Таким образом, основной целью данной работы является разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов, позволяющих не только обнаружить фальсификацию, но и предположить возможный способ фальсифицирования или характер нарушения технологии изготовления нефтепродуктов.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хроматографический эксперимент проводился на хроматографах “Милихром-5-3” со сканирующим УФ-детектором и “Милихром-5-7” с флуориметрическим детектором.

1.1. Условия анализа бензинов

Для проведения хроматографического эксперимента использовалась колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16% углерода) или Сепароном С18; элюент “ацетонитрил-вода” в соотношении 60:40 по объему при использовании Диасорба С16 или 65:35 при использовании Сепарона С18; расход элюента 150 мкл/мин; длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; объем пробы 6 мкл; проба: 200 мкл бензина, растворенного в 25 мл ацетонитрила; температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

роном С18; элюент “ацетонитрил-вода” в соотношении 60:40 по объему при использовании Диасорба С16 или 65:35 при использовании Сепарона С18; расход элюента 150 мкл/мин; длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; объем пробы 6 мкл; проба: 200 мкл бензина, растворенного в 25 мл ацетонитрила; температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

1.2. Условия анализа присадок к моторным, турбинным и трансмиссионным маслам

Хроматографические условия для анализа присадок: хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Сепароном С18; элюент “ацетонитрил-вода” в соотношении 80:20 по объему; расход элюента 150 мкл/мин; длины волн 210, 230, 254 и 280 нм; температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

В зависимости от консистенции присадки использовались два варианта подготовки пробы: 1) 5 г присадки растворяют в 5 мл гексана. 2 мл полученного раствора и 10 мл раствора “ацетонитрил – вода” в объемном соотношении 80:20 помещают в делительную воронку на 25 мл с притертыми пробками и встряхивают на встряхивающей машине АБУ-6С (или аналогичной) в течение 10 мин. После расслаивания фаз (центрифугирование) водно-ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу (синяя лента) для отделения неотстоявшихся частиц. В результате получают аналитическую пробу в смеси “ацетонитрил – вода” 80:20. 2) 1 г присадки и 10 мл раствора “ацетонитрил – вода” в объемном соотношении 80:20 помещают в делительную воронку на 25 мл с притертыми проб-

ками и встряхивают на встряхивающей машине АВУ-6С (или аналогичной) в течение 10 мин. После расслаивания фаз (центрифугирование) водно-ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу (синяя лента) для отделения неотстоявшихся частиц. В результате получают аналитическую пробу в смеси “ацетонитрил – вода” 80:20.

2.2 Условия анализа базовых минеральных масел

Хроматографические условия для анализа базовых масел : хромато-графическая колонка КАХ-5-80-5, заполненная Силасорбом-600; элюент – гексан; расход элюента 150 мкл/мин.; длины волн 220,230 и 254 нм; температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Подготовка пробы : 5 мл моторного масла экстрагируют 10 мл раствора “ацетонитрил – вода” в объёмном соотношении 80:20, помещают в делительную воронку на 25 мл с притертыми пробками и встряхивают на встряхивающей машине АВУ-6С (или аналогичной) в течение 10 мин. После расслаивания фаз (центрифугирование) водно-ацетонитрильный экстракт фильтруют через фильтровальную бумагу (синяя лента) для отделения неотстоявшихся частиц. 1 мл оставшегося масла растворяют в 10 мл гексана. В результате получают две аналитические пробы: водо-ацетонитрильная, содержащая присадки в масле и гексановая, содержащая базовые масла. Базовые масла растворяются в гексане в соотношении 1:10 (масло – гексан) и вводятся в хроматограф.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНА

2.1. Основные допущения и приемы в оперативном контроле бензинов

При разработке методов оперативного контроля бензинов учитывались особенности хроматографов серии “Милихром”, использовались следующие допущения и приемы:

1) хроматографы серии “Милихром” имеют детекторы:

“Милихром-5-3” – спектрофотометрический УФ-детектор, “Милихром-5-7” – флуориметрический детектор. Это означает, что непосредственно предельные углеводороды, составляющие основную часть нефтепродуктов, определить с помощью указанных хроматографов нельзя – предельные углеводороды не детектируются ни спектрофотометрическими, ни флуориметрическими детекторами. Одним из немно-

гих способов получения набора индивидуальных характеристик с помощью хроматографа со сканирующим УФ-детектором является получение многоволновых хроматограмм присадок, обеспечивающих необходимое октановое число. Присадки содержат соединения, поглощающие УФ-излучение, и хорошо видны на хроматографе с УФ-детектором (рис.1). 2) предполагается, что в силу особенностей технологии используемого сырья, каждый нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) имеет свои добавки для повышения октанового числа; 3) предполагается, что различия в октановом числе могут быть связаны в том числе и с различным содержанием высокооктановых добавок в бензинах.

2.2. Зависимость октанового числа бензина от площадей пиков компонентов высокооктановых добавок

В случае использования НПЗ одной и той же высокооктановой добавки, как правило наблюдается хорошая корреляция между площадью пика толуола (S_T) или площадью пика м- и п- ксилолов (S_K) и октановым числом бензина, определенным моторным способом (коэффициенты корреляции R_{xy} изменяются в диапазоне от 0,995 до 1,00). При применении в бензинах разных высокооктановых добавок (сходство или различие добавок определяется по величине $\frac{S_T}{S_K}$), наблюдается удовлетворительная корреляция октанового числа с S_T ($R_{xy} = 0,970 - 0,980$) и отличная корреляция с октановым числом с S_K (табл.1)

Корреляционное уравнение :

$$A = 66,9 + 0,41S_k \quad (1)$$

Коэффициент корреляции $R_{xy} = 0,9997$

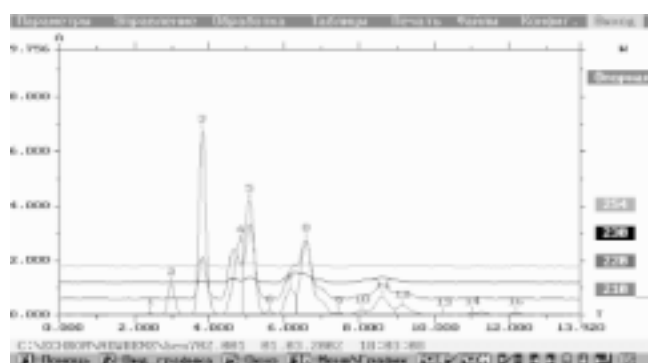


Рис.1. Хроматограмма бензина АИ-92. Объем пробы – 6 мкл ; длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном С18; элюент “ацетонитрил-вода” 65:35 по объему; расход 150 мкл/мин: 2 – бензол, 3-толуол, 4 – о-ксилол, 5 – м,п – ксилолы

Величины S_T , S_K и $\frac{S_T}{S_K}$ для разных бензинов производства Рязанского НПЗ на длине волны 210 нм

Марка бензина	Октановое число А по моторному методу	S_T	S_K	$\frac{S_T}{S_K}$
Аи-80	79,8	122,3	92,3	1,32
Аи-92	92,1	239,3	177,6	1,35
Аи-95	97,7	318,3	220,2	1,45

Представленные зависимости могут быть использованы при обнаружении разбавления бензинов Аи-95 и Аи-92 бензином Аи-80 или любым другим нефтепродуктом.

2.3 Качество бензина и вид хроматограммы

При соответствии бензинов ГОСТу по результатам стандартных, включая моторные, испытаний, важное значение имеет соотношение $\frac{S_T}{S_K}$ и отсутствие на хроматограмме дополнительных пиков. Так, например, обычные бензины Рязанского НПЗ имеют соотношение $\frac{S_T}{S_K}$ в диапазоне 1,25 – 1,5 на длине волны 210 нм (табл.2).

Автомобильные испытания бензинов с различным соотношением $\frac{S_T}{S_K}$ показали, что расход бензина связан с соотношением $\frac{S_T}{S_K}$: чем меньше соотношение $\frac{S_T}{S_K}$, тем меньше расход бензина при прочих равных условиях.

Соотношение $\frac{S_T}{S_K}$ является важной характеристикой при определении фальсификации или нарушении технологии изготовления бензина.

Обычно фальсификация бензина обнаруживается по нескольким позициям: по аномально высокому

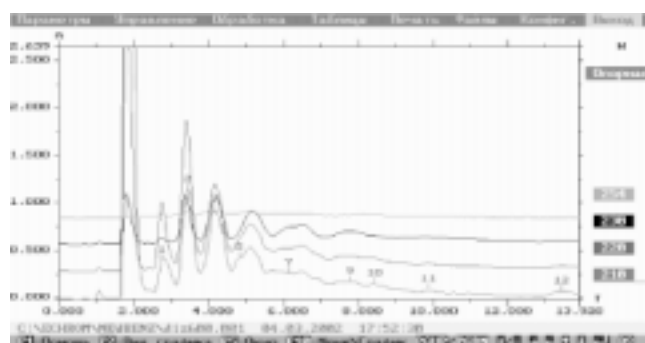


Рис. 2. Хроматограмма зимнего дизельного топлива. Объем пробы – 6 мкл (0,2 мл дизельного топлива растворены в 25 мл раствора “ацетонитрил-хлороформ 80:20); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном С18; элюент “ацетонитрил-вода” 80:20 по объему; расход 150 мкл/мин

Таблица 2

Бензины разных партий рязанского и московского НПЗ и соотношение $\frac{S_T}{S_K}$ на длине волны 210 нм

Номер образца	Марка бензина	$\frac{S_T}{S_K}$
1*	Аи-92	1,39
2*	Аи-92	1,39
3*	Аи-92	1,36
4*	Аи-92	1,28
5*	Аи-95	1,27
6*	Аи-95	1,44
7*	Аи-95	1,31
8*	Аи-95	1,27
9*	Аи-95	1,26
10*	Аи-95	1,32
11**	Аи-92	0,800
12***	Аи-92	0,832

* – обычные бензины Рязанского НПЗ

** – бензин Рязанского НПЗ, полученный по новой технологии

*** – бензин Московского НПЗ.

содержанию тетраэтилсвинца или пентадиенилтрикарбонилмарганца (в последнее время встречается часто), очень высокому содержанию бензола и низкой концентрации о-, м- и п-ксилолов (пики 2, 3, 4).

Разбавление бензина дизельным топливом не было нами обнаружено ни разу, хотя такая фальсификация обнаруживается наличием дополнительных хроматографических пиков со специфическими спектральными отношениями (рис.2).

2.3 Метрологические характеристики методики

Основными хроматографическими характеристиками, по которым производится сравнение бензинов являются: времена удерживания пиков площади пиков и соотношение высот и площадей на длине волны 210 нм.

Определение указанных параметров проводилась по формуле:

$$X = X \pm \frac{S \cdot t(St)}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

где **X** – среднее значение параметра **X**; **S** – средняя квадратическая дисперсия; **t (St)** – коэффициент Стьюдента для **P=0.95**; **n** – число измерений.

Ошибка определения δ параметра **X** определялась по формуле (3)

$$\delta = \frac{S \cdot t(St)}{\sqrt{n} \cdot X} \cdot 100\% \quad (3)$$

Ошибки определения хроматографических параметров приведены в табл.3.

3. АНАЛИЗ МОТОРНЫХ, ТУРБИНЫХ И ТРАНСМИССИОННЫХ МАСЕЛ

Введение в состав моторных, турбинных и трансмиссионных масел различного рода присадок значительно улучшает их эксплуатационные качества [1,2]. Большое разнообразие и широкое применение присадок требует непрерывного совершенствования методов определения их качества, технологического

контроля при изготовлении масел и определения количества и подлинности присадок в товарных маслах. Метод ВЭЖХ – один из немногих методов, способных хотя бы частично решить эту проблему [3,4].

Основной целью данного раздела является выяснение возможностей метода ВЭЖХ при анализе около пятидесяти присадок, представляющих различные классы органических соединений, а также базовых минеральных масел.

3.1. Требования к получаемым хроматографическим пикам присадок

Хроматографический пик или пики (если присадка представляет смесь веществ) присадки не должен уширяться: реальная эффективность хроматографической колонки по анализируемой присадке не должна быть меньше паспортной более чем на 10%; должна быть предусмотрена возможность улучшения селективности хроматографической системы за счет изменения концентрации ацетонитрила в элюенте; с целью получения устойчивых спектральных отношений основные хроматографические пики присадки должны быть близки к гомогенным, т.е. соответствовать одному веществу.

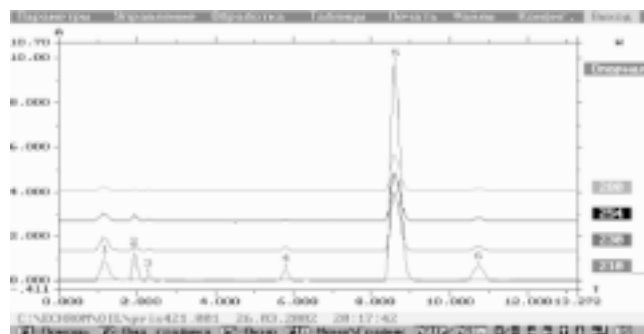


Рис. 3. Водно-ацетонитрильный экстракт присадки Infinium T 4405. Ко-лонка 80x2, Сепарон С18. Элюент “ацетонитрил-вода” 80:20 по объему, расход элюента 150 мкл/мин, длины волн 210, 230, 254, 280 нм

Таблица 3

Ошибки определения хроматографических параметров

Хроматографический параметр	Ошибка определения δ , %
Время удерживания t_R , мин	1,30
Высоты пиков h	1,97
Площади пиков S	1,14
Соотношение площадей пиков	0,26

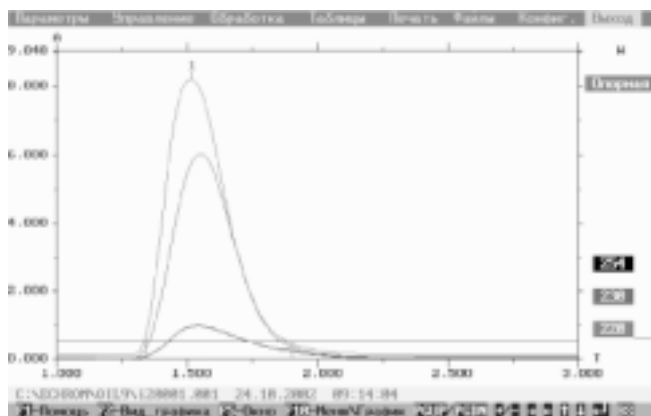


Рис.4. Хроматограмма экстракта присадки Д-157. Колонка 80x2, Сепарон С18. Элюент “ацетонитрил-вода” в соотношении 80:20 по объему, расход элюента 150 мкл/мин., длины волн 210, 230, 254, 280 нм

Таким требованиям в указанных хроматографических условиях соответствуют следующие присадки: присадки к турбинным маслам – агидол, ионол, фриктол; присадки к трансмиссионным маслам – INFINEUM T 4405, Хайтек 320, Хайтек 343; присадки к моторным маслам – Хайтек 8610, Хайтек 521F, Хайтек 8204, Хайтек 9250, Майкосойл-Депрессор, EMCARATE 1110, INFINEUM C 9353 (рис.3).

Указанные хроматографические условия можно использовать для исследования и стандарти-

зации молекулярно-массового распределения компонентов присадок, представляющих собой смесь полимеров или олигомеров.

К таким присадкам можно отнести следующие: КНД, LZ-600, LZ-5705, LZ-859, LZ-6661, Д-157, С-150 и др. (рис. 4).

Хроматографические и спектральные характеристики (спектральные отношения – отношение оптических плотностей на длинах волн 210, 230 и 280 нм) указанных присадок приведены в таблице 4.

4. АНАЛИЗ БАЗОВЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

Основой любого минерального моторного масла служат базовые масла, например И-20 (для зимних моторных масел) и И-40 (для летних моторных масел). Стандартизация базовых масел представляет серьезную технологическую и аналитическую проблему. Метод ВЭЖХ в сочетании с многоволновой детекцией способен обеспечить как технологический контроль, так и проверку качества базовых масел в товарной продукции.

Базовые масла И-20 и И-40 были растворены в гексане в соотношении 1:10 (масло – гексан) и проанализированы в условиях рис.4 и рис.5.

Таблица 4

Хроматографические и спектральные характеристики некоторых присадок (колонка 80x2 заполнена Сепароном С18, элюент “ацетонитрил-вода” 80:20)

Название присадки	Удерживаемый объем основных пиков, мкл	Спектральное отношение 230нм/210нм	Спектральное отношение 280нм/210нм
Агидол	795	0,30	0,13
Ионол	820	0,32	0,14
Фриктол	652	0,87	0,29
Infineum T 4405	1290	0,28	0,17
Хайтек 320	535	0,17	0,03
	586	0,20	0,04
Хайтек 8610	174	0,35	0,01
	696	0,26	0,12
Хайтек 521F	675	0,29	0,15
Хайтек 8204	157	0,33	0,0
	385	0,20	0,75
Хайтек 9250	159	0,37	0,0
	405	0,24	0,87
Майкосойл-Депрессор	689	0,27	0,2
EMCARATE 1110	668	0,24	0,11
Infineum C 9353	195	0,32	0,05

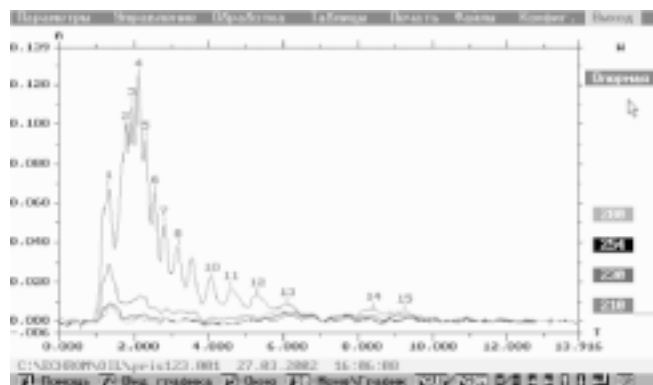


Рис.4. Хроматограмма гексанового раствора базового масла И-20. Колонка 80x2 заполнена силикагелем Силасорб-600. Расход элюента 150 мкл/мин. Длины волн 220, 230 и 254 нм, объем пробы 1 мкл.

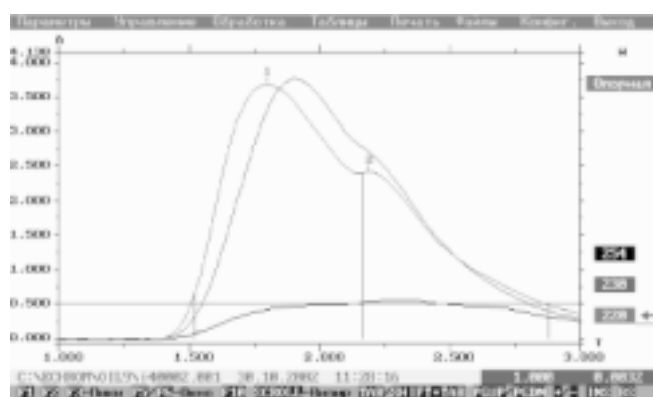


Рис.5. Хроматограмма гексанового раствора базового масла И-40. Колонка 80x2 заполнена силикагелем Силасорб-600. Расход элюента 150 мкл/мин. Длины волн 220, 230 и 254 нм, объем пробы 10 мкл.

Из хроматограмм (рис.4 и рис.5) хорошо видны различия в молекулярно-массовом распределении базовых масел, а также в содержании циклических и нециклических алкадиенов.

ВЫВОДЫ

Применение нормально-фазовой и обращено-фазовой ВЭЖХ позволяет решить ряд вопросов по анализу нефтепродуктов:

- 1) быстро определить фальсификацию бензинов с оценкой октанового числа;
- 2) обнаружить фальсификацию присадок к маслам;
- 3) обнаружить технологические нарушения при производстве базовых минеральных масел.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

1. Масла, вырабатываемые предприятиями Миннефтехимпрома СССР. Каталог-справочник./под ред. В.М.Школьникова, Н.А.Кузнецова. М., 1986.
2. Золоторевская И.А., Илькова Э.Л., Киселева В.А. Ассортимент и рецептурный состав горюче-смазочных материалов для автотранспорта. М., 1982.
3. Бутрименко Г.Г., Галяшин В.Н., Золоторевская И.А., Карлин И.П. Комплексное криминалистическое исследование моторных масел для автотранспортных средств.М., МВД СССР, 1989.
4. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ. – Орел: ОрелГТУ, 2000. – 212 с.