

В.А. Козак, А.Є. Мисак, Н.М. Ноцик

## ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ДОДАТКІВ НА ОСНОВІ МЕТИЛОВИХ ЕСТЕРІВ ЖИРНИХ КИСЛОТ У БЕНЗИНІ

Державне підприємство «Український науково-дослідний інститут нафтопереробної промисловості «МАСМА», м. Київ

Розроблено хроматографічну методику визначення вмісту добавок на основі метилових естерів жирних кислот в автомобільних бензинах методом капілярної газової хроматографії. Визначені оптимальні умови їх аналізування та встановлені межі вимірювання.

Автомобільний транспорт є одним з основних джерел забруднення довкілля. Це обумовлено не тільки постійним зростанням кількості автомобільного транспорту, але й також і відносно невисоким технічним рівнем автотракторної техніки, що знаходиться в експлуатації, а також невідповідності палив вимогам екологічної безпеки.

Одним з напрямків щодо розроблення і виробництва палив з підвищеними економічними і експлуатаційними властивостями є використання добавок (присадок). Всі добавки, які використовуються для покращення експлуатаційних та екологічних характеристик бензинів, умовно можна розділити на три групи:

– До першої групи відносяться добавки, які використовують для приведення якості бензинів до вимог стандартів Європейського Союзу. Це в основному добавки для підвищення октанового числа бензинів, а також протизношувальні, антикорозійні, антистатичні та ін.

– До другої групи відносяться багатофункціональні пакети добавок.. Їх основне призначення надання бензинам додаткових експлуатаційних та екологічних властивостей, що дозволяє класифікувати ці палива, як бензини підвищеної якості.. У першу чергу до цієї групи продуктів належать пакети мийних добавок.

– До третьої групи відносяться барвники, віддушини і маркери для фірмової ідентифікації бензинів та попередження їх фальсифікування.

Серед добавок, які підвищують економічність роботи двигуна та значно покращують їх екологічні параметри, враховуючи їх доступність, невисоку вартість виробництва та простоту технології їх отримання, є беззольні добавки на основі метилових естерів жирних кислот або їх композиційні суміші з жирними кислотами, амінами/амідами жирних кислот або поліізобутенами.

Використання мийних добавок зменшує нагароутворення у паливній системі, забезпечує зни-

ження вимог щодо октанового числа палив, зменшує витрати палива і викиди шкідливих речовин в навколишнє середовище.

Кількісне визначення добавок в автомобільних бензинах необхідно для здійснення контролю за процесом введення цих добавок під час виробництва чи приготування палив з підвищеними економічними або екологічними властивостями і для перевірки відповідності фізико-хімічних показників бензинів встановленим вимогам під час їх реалізації.

Для визначення добавок в автомобільному бензині і дизельному паливі застосовують методи об'ємного титрування чи спектрофотометричного визначення їх забарвлених сполук з кольоровими індикаторами, або індикаторно-адсорбційні методи, широко використовуються різноманітні методи інфрачервоної спектроскопії та високоефективної рідинної хроматографії.

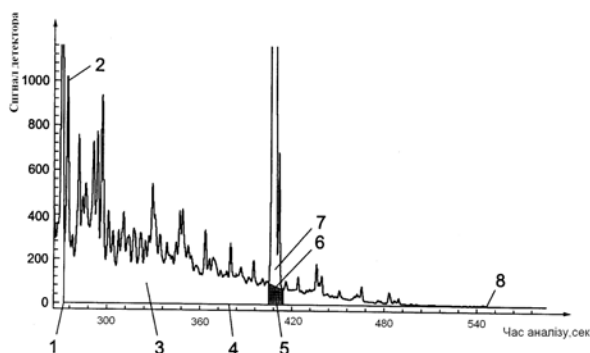
Базуючись на попередніх дослідженнях, проведених в УкрНДІ НП «МАСМА, щодо визначення присадок в рідинних нафтопродуктах, нами розроблена методика кількісного визначення добавок на основі метилових естерів жирних кислот методом капілярної газової хроматографії(ГХ). з використанням полуменево-іонізаційного детектора.

Цей метод застосовують до високиплячих речовин, таких як: метилові естери жирних кислот (МЕЖК) або дизельне пальне, які мають температуру кипіння більшу ніж, або однакову з 1-метил-нафталіном, чи речовин які мають достатньо низький тиск насиченої пари, що не дозволяє їм випаровуватися за температури навколишнього середовища і температуру кипіння не менше, ніж 100°C. Але основна увага в цьому методі приділяється метиловим естерам жирних кислот.

Межа вимірювання для високиплячих фракцій( дизельне пальне) складає від 0,7 мас.%

до 2,5 мас.%, а для МЕЖК – від 0,5 мас.% до 2,0 мас.%

Суть методу полягає у дозуванні (температура інжектора – 360°C) випробної порції бензину до газохроматографічної колонки, де вуглеводні розділяються залежно від зростання їх температури кипіння. Температуру колонки підвищують від 35°C до 360°C з відтворювальною лінійною швидкістю (швидкість програмування – 32°C/хв, а площу під хроматограмою записують за допомогою персонально комп'ютера впродовж всього аналізу). Початок і закінчення фракцій визначають за градувальною сумішшю. Приклад типової хроматограми наведено на рисунку.



Типова хроматографа розділення проби бензину з вмістом МЕЖК: 1 – введення проби (початок аналізу); 2 – 1-метилнафталін; 3 – площа, що відповідає висококиплячим складникам (включно з піком МЕЖК); 4 – базова лінія; 5 – площа під базовою лінією МЕЖК стосується висококиплячих складників і не є МЕЖК; 6 – базова лінія для обчислення МЕЖК; 7 – пік для обчислення вмісту МЕЖК; 8 – кінець аналізу (пік дотріаконтану – кінець фракції висококиплячих складників)

Для розділення використовують хроматографічну капілярну колонку довжиною 10 м, внутрішнім діаметром 0,53 мм, заповнену будь-якою високотемпературною неполярною або слабо полярною нерухомою фазою (наприклад, диметилполісілоксан, або диметилполісілоксан на золь-гель основі, 5% фенілполікарборансілоксан і т.п.), товщина плівки нерухомої фази – 0,9 мкм.

Загальний вміст фракції високиплячих обчислюють за рівнянням:

$$w_s = \left[ \frac{S_s}{S_{st}} \right] \times w_{st},$$

де  $w_s$  – загальна масова частка фракції висококиплячих в пробі, мас.%;  $S_s$  – загальна сукупна площа фракції високиплячих в пробі;  $S_{st}$  – загальна сукупна площа фракції високиплячих в градувальній пробі;  $w_{st}$  – загальна масова частка фракції висококиплячих в градувальній пробі, мас.%

Вміст фракції МЕЖК обчислюють за рівнянням:

$$w_f = \left[ \frac{S_f}{S_{fc}} \right] \times w_{fc},$$

де  $w_f$  – загальна масова частка фракції МЕЖК в пробі, мас.%;  $S_f$  – площа фракції МЕЖК в пробі;  $S_{fc}$  – площа фракції МЕЖК в градувальній суміші;  $w_{fc}$  – загальна масова частка фракції МЕЖК в градувальній пробі, мас.%

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
2. Карпов С.А. Применение моющих и многофункциональных присадок для повышения экологических характеристик автомобильных бензинов // ЭКП: Экология и промышленность России. – 2007. – № 4. – С.8-11.
3. Моющие присадки к автомобильным бензинам / Е.А. Никитина, В.Е. Емельянов, И.Ф. Крылов, А.В. Федорова // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – № 1. – С.23-25.
4. Моющие присадки к автомобильным бензинам и их количественное определение / Винокуров В.А., Фролов В.А., Любименко В.А., Пухова А.А., Корчун И.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 3. – С.21-26.
5. Гаврилина В.А., Сычев С.Н., Бутырин А.Н. Разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) // Вестник ВГУ. Серия: Химия, биология, фармация. – 2003. – № 2. – С.21-26.
6. ГОСТ Р 52530-2007. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа. – Введ. 01.021.2007. – М.: Стандартинформ, 2007. – 9 с.

Надійшла до редакції 26.03.2013