

УДК 543.544

# РАЗРАБОТКА ЭКСПРЕСС-МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ С ПОМОЩЬЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ (ВЭЖХ) НА МИКРОКОЛОНОЧНЫХ ХРОМАТОГРАФАХ СЕРИИ «МИЛИХРОМ»

С.Н.Сычев, В.А.Гаврилина, С.А.Юрова, А.Н.Бутырин  
Орловский государственный технический университет

Поступила в редакцию 8 августа 2002 г.

Разработан экспресс-метод определения фальсификации бензинов с помощью высокоеффективной жидкостной хроматографии на хроматографах серии «Милихром» с многоволновым ультрафиолетовым детектором. Сущность метода заключается в получении многоволновых хроматограмм содержащихся в бензинах высокооктановых ароматических добавок и сравнении полученных хроматограмм с хроматограммами бензинов, октановые числа которых определены моторным методом.

**Сычев Сергей Николаевич - профессор кафедры химии Орловского государственного технического университета, кандидат химических наук.**

**Область научных интересов: межмолекулярные взаимодействия на границе раздела фаз; теория, практика и конструирование в области высокоеффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).**

**Автор около 60 научных и научно-технических работ, двух монографий по теории и практике ВЭЖХ.**

**Гаврилина Вера Александровна - старший преподаватель кафедры химии Орловского государственного технического университета, кандидат технических наук.**

**Область научных интересов: физико-химические методы анализа растворов.**

**Автор около 30 научных и научно-технических работ, соавтор одной монографии по практике применения ВЭЖХ.**

**Юрова Светлана Анатольевна - аспирант Орловского государственного технического университета.**

**Бутырин Александр Николаевич - студент Орловского государственного технического университета.**

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 (включая моторные испытания) весьма трудоемки, длительны, не дают возможности проконтролировать содержание каждого бензовоза и емкости на АЗС и часто не выявляют причину ухудшения качества углеводородного сырья. Задача оперативного контроля может быть частично решена при использовании метода высокоеффективной жидкостной хроматографии и жидкостных микроколоночных хроматографов серии «Милихром» [1].

## Экспериментальная часть

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

Условия хроматографирования бензинов:

- 1) хроматографическая колонка КАХ-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16 % углерода) или Сепароном С18;
- 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении

60:40 по объему при использовании Диасорба С16 или 65:35 при использовании Сепарона С18;

- 3) расход элюента 150 мкл/мин;
- 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм;
- 5) объем пробы 6 мкл;
- 6) проба : 200 мкл бензина, растворенного в 25 мл ацетонитрила;
- 7) температура окружающей среды  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Условия хроматографирования дизельного топлива:

- 1) хроматографическая колонка КХА-6-80-5, заполненная Диасорбом С16 (16% углерода) или Сепароном С18;
- 2) элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему;
- 3) расход элюента 150 мкл/мин.;
- 4) длины волн 210, 220, 230 и 254 нм;
- 5) объем пробы 6 мкл;
- 6) проба : 200 мкл дизельного топлива, растворенного в 25 мл смеси «ацетонитрил-хлороформ» в соотношении 80:20 по объему;
- 7) температура окружающей среды  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## Обсуждение результатов

**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 немногих 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);

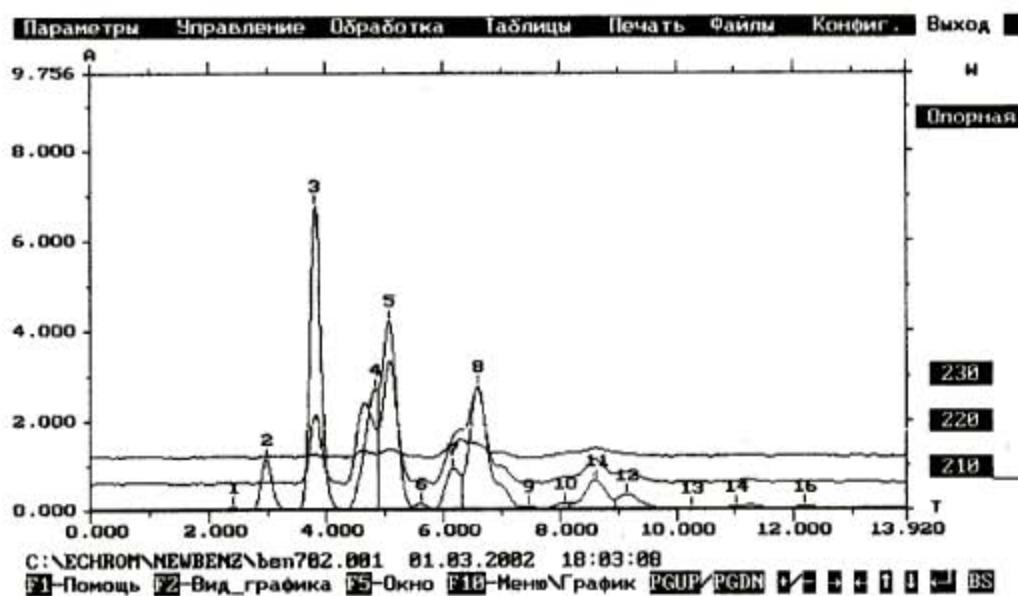


Рис.1. Хроматограмма бензина АИ-92 производства Московского НПЗ. Хроматограф «Милихром-5-3»; объем пробы - 6 мкл (0,2 мл бензина растворены в 25 мл ацетонитрила); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Сепароном С18; элюент «ацетонитрил-вода» 65:35 по объему; расход 150 мкл/мин. 2 – бензол; 3-толуол; 4 – o-ксиол; 5 – m-, p-ксиолы

2) предполагается, что в силу особенностей технологии и 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 раз-

личным содержанием высокооктановых добавок в бензинах.

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).

В случае применения в бензинах разных высокооктановых добавок (сходство или различие добавок определяется по величине  $S_T / S_K$ ), наблюдается удовлетворительная корреляция октанового числа с  $S_T$  ( $R_{xy} = 0,970 - 0,980$ ) и отличная корреляция октанового числа с  $S_K$  (табл. 1, рис.2).

Таблица 1  
Величины  $S_T$ ,  $S_K$  и  $S_T / S_K$  для разных бензинов производства Рязанского НПЗ на длине волны 210 нм

Марка бензина	Октановое число по моторному методу (ОЧ)	$S_T$	$S_K$	$S_T / S_K$
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

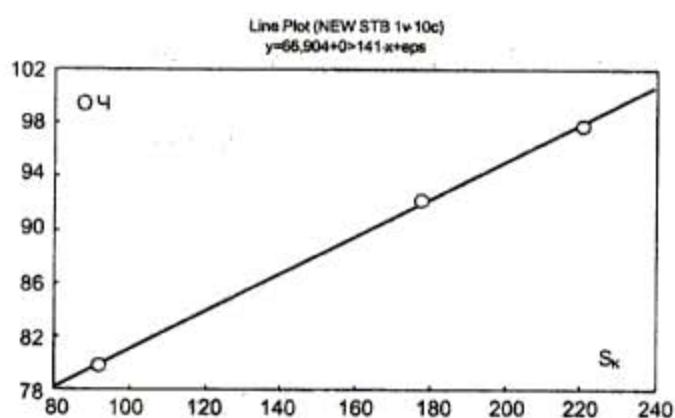


Рис.2. Корреляция октанового числа и площади пиков м-п-ксилольной фракции  $S_K$  по данным табл.1.  $R_{xy} = 0,99994$

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

#### Качество бензина и вид хроматограммы

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

Автомобильные испытания бензинов с раз-

личным соотношением  $S_T / S_K$  показали, что расход бензина связан с соотношением  $S_T / S_K$ : чем меньше соотношение  $S_T / S_K$ , тем меньше расход бензина при прочих равных условиях.

Таблица 2  
Бензины различных партий рязанского и московского НПЗ и соотношение  $S_T / S_K$  на длине волны 210 нм

Номер образца	Марка бензина	$S_T / S_K$
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.

Соотношение  $S_T / S_K$  является важной характеристикой при определении фальсификации или нарушении технологии изготовления бензина. На рис.3 представлена хроматограмма бензина Аи-80, на качество которого у автомобилистов было много нареканий.

Анализ бензина гостированными, включая моторными, методами показал, что представленный бензин по нижнему пределу соответствует ГОСТу на бензин Аи-80. Тем не менее, жалобы на этот бензин продолжались. При анализе бензина на хроматографе "Мицухром-5-3" выяснилось, что соотношение  $S_T / S_K$  на длине волны 210 нм составляет величину 2,0 (!), что не соответствует никаким высокооктановым добавкам. С другой стороны, концентрация стабилизирующей добавки оказалась выше нормы почти в 10 раз.

По времени выхода и способности стабилизатора к флуоресценции можно предположить, что стабилизатор – полярное полиядерное вещество, способное к образованию пленок при больших концентрациях. Таким образом, несмотря на соответствие бензина требованиям ГОСТА, представленный образец не соответствует обычным бензинам Аи-80.

Интересно отметить, что кроме стабилизатора в бензинах не было обнаружено ни одного вещества, имеющего собственную флуоресценцию.

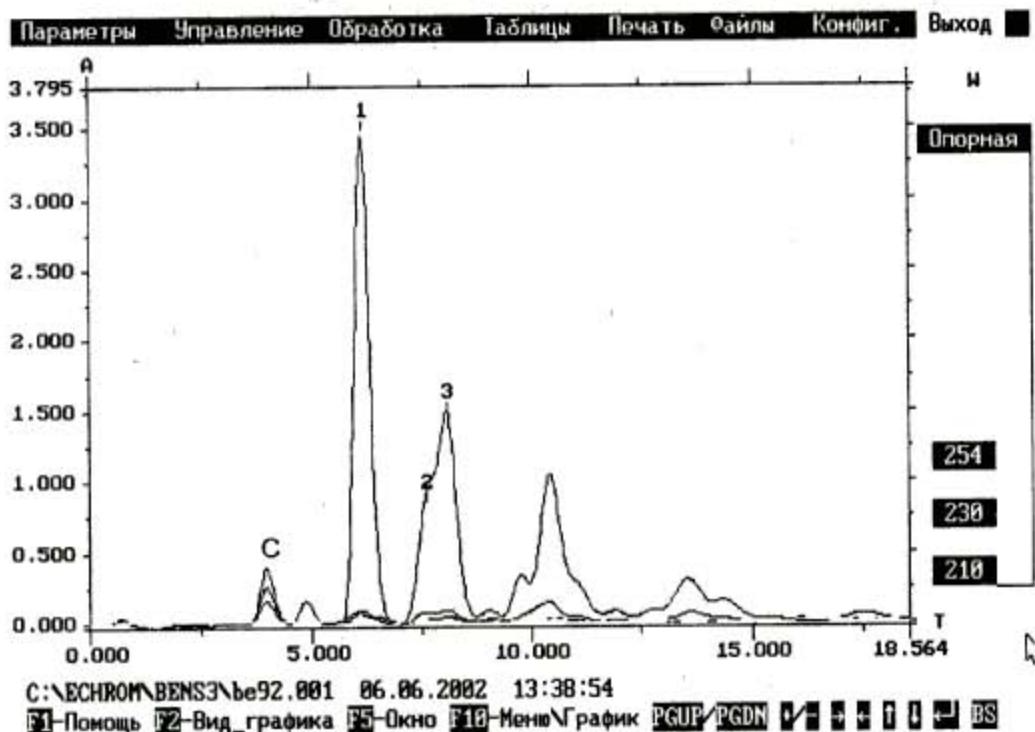


Рис.3. Хроматограмма бензина Аи-80 с аномальным соотношением  $S_x/S_y$  и высоким содержанием стабилизатора С: С – стабилизатор; 1 – толуол; 2 - о-ксилол; 3 – м-,п- ксилол

На рис.4 представлена типичная хроматограмма фальсифицированного бензина Аи-92.

Бензин фальсифицирован по двум основным

признакам: 2 и 3. У пиков наблюдаются аномально высокие значения спектральных отношений при частотах 254 и 210 нм. Данные приведены в табл.3.

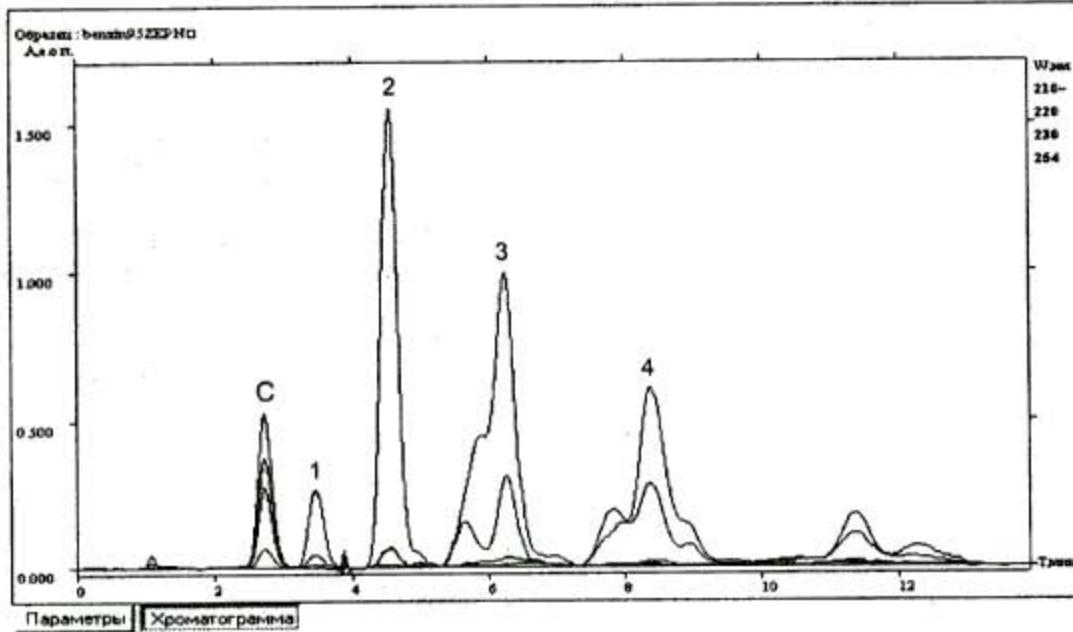


Рис.4. Фальсифицированный бензин Аи-92.: С – стабилизатор; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – о-ксилол; 4 – м-,п- ксилолы

Разбавление бензина дизельным топливом не было нами обнаружено ни разу, хотя такая фальсификация обнаруживается наличием до-

полнительных хроматографических пиков со специфическими спектральными отношениями (рис.5).

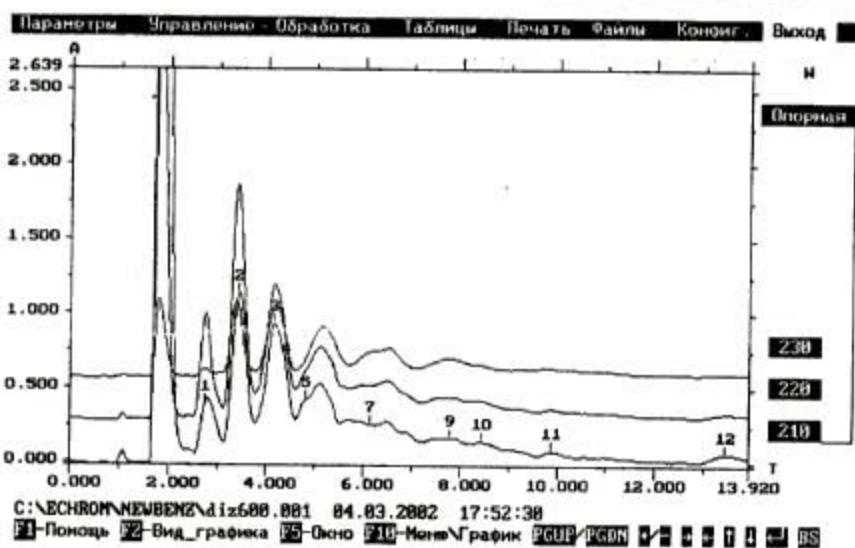


Рис.5. Хроматограмма зимнего дизельного топлива. Объем пробы - 6 мкл (0.2 мл дизельного топлива растворены в 25 мл раствора «ацетонитрил-хлороформ» 80:20); длины волн 210, 220, 230 и 254 нм; колонка 80x2, заполнена Селароном C18; элюент «ацетонитрил-вода» 80:20 по объему; расход 150 мкл/мин

### 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.

Таблица 3

Спектральные отношения пробы фальсифицированного бензина АИ-92

Номер пика	Спектральное отношение 254/210 нм	Нормальные спектральные отношения
2	0,516	0,032
3	0,559	0,033

Определение указанных параметров проводилось по формуле

$$X = \bar{X} \pm S \cdot t(St) / \sqrt{n}, \quad (1)$$

где  $\bar{X}$  - среднее значение параметра X; S - средняя квадратическая дисперсия;  $t(St)$  - коэффициент Стьюдента для  $P=0,95$ ; n - число измерений.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сычев С.Н. Методы совершенствования хроматографических систем и механизмы удерживания в ВЭЖХ.

Орел: ОрелГТУ, 2000. 212 с.

\* \* \*

Погрешность определения d параметра X определялась по формуле

$$d = 100 \cdot (S \cdot t(St) / \sqrt{n}) / \bar{X}. \quad (2)$$

Погрешности определения хроматографических параметров приведены в табл.4.

Таблица 4

Погрешность определения хроматографических параметров

Хроматографический параметр	Погрешность определения $\delta$ , %
Время удерживания $t_R$	1,30
Высоты пиков $h$	1,97
Площади пиков	1,14
Соотношение площадей пиков	0,26

### Выводы

1. Разработан экспрессный метод определения фальсификации нефтепродуктов методом ВЭЖХ.

2. Метод реализован на жидкостных хроматографах серии «Милихром» производства орловского ЗАО «Научприбор».

THE EXPRESS-METHOD OF THE DEFINITION THE GASOLINE'S FALSIFICATION BY USING HPLC  
S.N.Sychev, V.A.Gavrilina, S.A.Jurova, A.N.Butirin

The Express-method of definition of falsification of gasolines by using HPLC on chromatographs series "Milichrom" with the multiwave ultra-violet detection is developed. The essence of a method consist in reception multiwave chromatogrammes contained in gasolines aromatic additives and comparison received chromatogrammes with chromatogrammes, which octane's numbers are determined by a motor method.