

РАЗРАБОТКА ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРИСАДКИ АГИДОЛ-1 В РАСТВОРАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ВВЕДЕНИЯ ЕЁ В ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО

Е.В. Казьмина¹, А.Н. Смагунова¹, Н.П. Бутина², Е.Н. Коржова¹

¹ ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»
Российская Федерация, 664003, Иркутск, у. К. Маркса, 1
rfa@chem.isu.ru

² ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»
Российская Федерация, 665830, Иркутская обл., Ангарск, а/я 65

Поступила в редакцию 17 мая 2013 г.,
после исправлений – 4 июля 2013 г.

Разработана и внедрена в аналитическую практику предприятия экспрессная ИК-спектрометрическая методика определения антиокислительной присадки Агидол-1 в растворах-концентратах, используемых для введения этой присадки в дизельное топливо. Выбраны оптимальные условия подготовки проб к анализу. Оценены метрологические характеристики разработанной методики: повторяемость (V_r) и внутрилабораторная прецизионность (V_{Rn}) характеризуются коэффициентами вариации 0.31 и 0.24 % соответственно; систематическая погрешность, выявляемая с помощью модельных образцов, незначима. На анализ одной пробы от времени поступления её в лабораторию требуется 15-20 мин. Ранее используемая для контроля содержания присадки Агидол-1 потенциометрическая методика характеризуется $V_r = 2.57$ и $V_{Rn} = 2.87$ %; длительность анализа пробы составляет около 1.5 суток. Между результатами анализа проб разработанной методикой и ранее используемой имеет место значимое систематическое расхождение.

Ключевые слова: антиокислительная присадка Агидол-1, ИК-спектрометрическая методика, повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, систематическая погрешность.

Казьмина Елена Викторовна – магистрантка Иркутского государственного университета.

Автор 1 публикации.

Смагунова Антонина Никоновна – доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, профессор Иркутского государственного университета.

Область научных интересов – рентгенофлуоресцентный анализ, метрология в аналитической химии.

Автор около 400 публикаций.

Бутина Нина Павловна – ведущий инженер ЦЛК ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».

Область научных интересов – аналитическая химия нефтепродуктов.

Автор 11 публикаций.

Коржова Елена Николаевна – кандидат химических наук, доцент Иркутского государственного университета.

Область научных интересов – аналитическая химия, рентгенофлуоресцентный анализ, экология.

Автор более 120 публикаций.

Введение

Качество продуктов переработки нефти определяется вводимыми в них присадками: противозносные (повышают смазывающие свойства), антибактериальные (снижают размножение микроводорослей и бактерий), цетаноповышающие (уско-

ряют запуск двигателя при низких температурах), антиокислительные (снижают окисляемость топлива при работе двигателей в условиях повышенной температуры) и другие. Использование топлива с присадками повышает эффективность работы двигателей и снижает их износ. При производстве такого топлива требуется контролировать содер-

жания присадок для поддержания их на требуемом уровне. В частности, для определения содержания антиокислительной присадки Агидол-1 (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) в различных продуктах переработки нефти используют методы: ВЭЖХ, тонкослойная хроматография и другие [1-6].

В настоящее время на ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (АНХК) выпускается дизельное топливо, качество которого определяется нормативным документом (НД) ГОСТ Р 52968-2005 [7]. Последний является аутентичным переводом европейского стандарта EN 590:2004. Для упрощения технологии в готовую продукцию присадки вводят с помощью растворов-концентратов, которые также необходимо анализировать. В Центральной лаборатории (ЦЛК) АНХК содержание присадки Агидол-1 в таких пробах определяют с помощью методики потенциометрического титрования в неводной среде [8]. Её недостаток – трудоемкость (на анализ одной пробы требуется около 1.5 суток) и неэкономичность (большой расход реактивов). Пробы раствора-концентрата содержат 18-22 % мас. Агидола-1 в базовом дизельном топливе. Наличие в лаборатории спектрометра ИК-Фурье IFS-28 (фирма «Bruker», Германия) позволяет разработать альтернативную методику для определения содержания присадки Агидол-1 в этих пробах, что и составило цель настоящей работы. Её принцип заключается в измерении интенсивности (оптической плотности) полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области 3660 см^{-1} инфракрасного спектра поглощения с последующим расчётом искомого содержания с помощью градуировочного графика, который строили с помощью синтетических образцов, приготовленных из порошкового материала присадки Агидол-1, растворённой в CCl_4 . Использование этого растворителя обусловлено тем, что он хорошо растворяет Агидол-1, не горюч, прозрачен, широко применяется в ИК-спектрометрии. График линейен и проходит через начало координат. Для измерения аналитического сигнала раствором

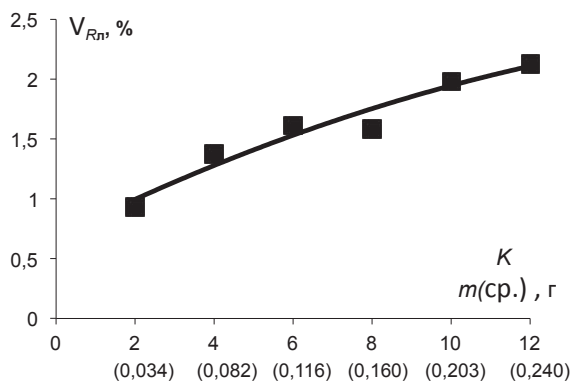


Рис. График зависимости погрешности внутрилабораторной прецизионности от числа капель K или усредненной массы навески $m(\text{ср.})$ анализируемой пробы

градуировочных образцов поочередно заполняли кварцевые кюветы толщиной 0.45 см. В качестве холостого опыта использовали такую же кювету, заполненную CCl_4 .

Пробоподготовка

Вследствие того, что дизельное топливо имеет маслянистые свойства, навеску из материала лабораторной пробы удобнее отбирать каплями. Для этого взвешивали (m_0) пустую мерную колбу вместимостью 25 мл с точностью до 0.0001 г и, поместив в неё несколько капель анализируемой пробы, вновь взвешивали (m). Установив массу навески $m_x = m - m_0$, в колбу добавляли примерно 10 мл CCl_4 , перемешивали в течение ~20 с, затем доводили CCl_4 до метки и дополнительно перемешивали ~10 с. Из материала каждой пробы по изложенной схеме готовили два раствора, которыми поочередно заполняли две кюветы. ИК-спектры от кювет, заполненных растворами пробы и чистым CCl_4 , регистрировали в тех же условиях, что и от градуировочных образцов. После введения массы m_x навески программное обеспечение спектрометра рассчитывает содержание присадки в рабочих растворах пробы с помощью заложенной в него градуировочной функции.

Оптимальную навеску пробы (пропорциональную числу капель K) выбирали, опираясь на оценки случайной погрешности (коэффициенты вариации повторяемости V_r и внутрилабораторной прецизионности V_{Rn} , определяемые по алгоритму работы [9]), полученные при различных значениях K , изменяя их: 2, 4, 6, 8, 10 и 12. Эксперимент повторили для группы (8-12) рабочих проб. Отметим, что масса навески m_x при этом варьировала соответственно в пределах, г: 0.0234-0.0451, 0.0753-0.0891, 0.1051-0.1277, 0.1445-0.1758, 0.1907-0.2152 и 0.2248-0.2557.

Для примера на рисунке приведена зависимость величины $V_{Rn} = f(K)$, которая демонстрирует почти монотонное увеличение случайной погрешности с уменьшением степени разбавления материала пробы растворителем, хотя значимое отличие имеет место только для крайних точек: $F = (V_{Rn}^2)_{12} / (V_{Rn}^2)_2 = 5.60 > F(0.01; 16; 20) = 3.09$. Для остальных точек этой кривой отличие дисперсий носит случайный характер: $F = (V_{Rn}^2)_{10} / (V_{Rn}^2)_8 = 1.57 < F(0.05; 16; 16) = 2.35$. Для оценок V_r повторяемости зависимость $V_r = f(K)$ имеет вид, похожий представленной на рисунке, но все значения V_r существенно больше, чем V_{Rn} .

Наименьшие оценки случайной составляющей погрешности ($V_r = 1.58\%$ и $V_{Rn} = 0.90\%$) наблюдаются при $K = 2$, но рекомендовать такие условия анализа нецелесообразно, так как при высоких степенях разбавления снижается чувствительность анализа.

Из экспериментальных исследований по выбору оптимальной навески можно сделать следующие выводы:

- при разбавлении материала пробы четырёххлористым углеродом в мерной колбе вместимостью 25 мл навеска должна соответствовать шести каплям ($K = 6$), если принять во внимание чувствительность анализа;
- для всех навесок материала пробы получили, что значения $V_r > V_{Rn}$.

Вероятной причиной наблюдаемого соотношения $V_r / V_{Rn} > 1$ может быть неоднородность материала лабораторной пробы и пробы, разбавленной CCl_4 . Усреднение результатов параллельных измерений содержания присадки уменьшает значение оценки V_{Rn} в среднем на $\sqrt{2}$ при условии, если вклад указанной выше причины является доминирующим.

Для проверки этой гипотезы определили оценки прецизионности V_r и V_{Rn} с помощью группы ($M = 15$) реальных проб раствора-концентрата, увеличив время перемешивания: анализируемую лабораторную пробу перед отбором двух навесок встряхивали в течение двух минут; затем, поместив их в тарированные колбы, добавляли CCl_4 и встряхивали разбавленную навеску пробы в течение 1 мин. Каждую пробу в условиях внутрилабораторной прецизионности проанализировали трижды ($L = 3$), выполняя по два ($N = 2$) параллельных измерения, начиная от отбора навески (по 6 капель).

Значения V_r и V_{Rn} после указанного перемешивания уменьшились в 6-7 раз: $V_r = 0.35\%$ (при $f = 45$) и $V_{Rn} = 0.27\%$ (при $f = 30$), но по-прежнему $V_r > V_{Rn}$. Причина наблюдаемого соотношения $V_r / V_{Rn} > 1$ не установлена. Возможно, по-прежнему, это обусловлено неоднородностью материала.

Результаты и их обсуждение

Правильность результатов анализа разработанной методики оценивали с помощью группы образцов ($M = 10$) искусственных смесей (ИС), приготовленных с использованием порошковой присадки Агидол-1 и базового дизельного топлива. Каждый образец проанализировали дважды ($L = 2$) в условиях внутрилабораторной прецизионности по двум ($N = 2$) параллельным определениям [9]. Результаты представлены в табл. 1. Сопоставление результатов анализа (C_x) с учётом их доверительных

интервалов с действительным содержанием (C_0) присадки показывает, что один из них содержит значимую систематическую погрешность: результат анализа C_x образца № 1 значимо завышен, хотя отклонение его от действительного C_0 составляет только 0.5 % отн.

Для внедрения разработанной методики в аналитическую практику предприятия необходимо было оценить метрологические характеристики потенциометрической методики, используемой для определения содержания антиокислительной присадки Агидол-1 в концентрированном растворе [8]. Оценки прецизионности (V_r и V_{Rn}) устанавливали, используя тот же алгоритм работы [9], что и при определении их для ИК-спектрометрической методики. Правильность результатов анализа также оценивали с помощью ИС, приготовленных из порошка присадки Агидол-1 и базового топлива. Для группы проб ($M = 15$) и группы ИС ($M = 9$) получили по три ($L = 3$) результата анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности, выполняя по два ($N = 2$) параллельных измерения. При этом авторы статьи только шифровали пробы и ИС, а измеряли содержание присадки в них операторы, выполняющие анализ производственных проб в ЦЛК АНХК.

Статистическая обработка результатов анализа проб показала, что дисперсии $V_{r,m}^2$ и $V_{Rn,m}^2$, рассчитанные для каждой пробы, однородны. Усреднив их, установили оценки (коэффициент вариации) повторяемости $V_r = 2.52\%$ (при числе степеней свободы $f = 45$) и внутрилабораторной прецизионности $V_{Rn} = 2.24\%$ (при $f = 30$).

Сравнение по критерию Кохрена дисперсий $V_{r,m}^2$, характеризующих повторяемость измерений для каждого образца ИС, показало, что одна из них (образец № 9) не принадлежит рассматриваемой совокупности выборочных дисперсий, поэтому её исключили. С использованием оставшихся восьми ($M = 8$) дисперсий установили оценку повторяемости $V_{r,ИС} = 2.65\%$ (при $f = 24$). Дисперсии $V_{Rn,m}^2$ для всех ИС оказались однородными, включая образец № 9, поэтому усреднили их и получили $V_{Rn,ИС} = 3.69\%$. При сравнении по F -критерию соответствующих оценок прецизионности для проб и ИС установили, что они однородны, поэтому рассчитали их средние значения: $V_r = 2.57\%$, $V_{Rn} = 2.87\%$. Отметим, что в НД на потенциометрическую ме-

Таблица 1

Оценивание правильности результатов ИК-спектрометрического определения присадки Агидол-1

№ ИС	$C_0, \%$	$(\bar{x}_m \pm \Delta x), \%$	№ ИС	$C_0, \%$	$(\bar{x}_m \pm \Delta x), \%$
1	18.92	19.02 ± 0.06	6	19.04	19.07 ± 0.06
2	21.11	21.13 ± 0.07	7	16.93	16.94 ± 0.05
3	23.56	23.54 ± 0.09	8	19.50	19.48 ± 0.06
4	14.27	14.30 ± 0.06	9	25.81	15.80 ± 0.08
5	20.43	20.43 ± 0.07	10	16.32	16.30 ± 0.05

Таблица 2

Оценивание правильности результатов потенциометрического определения присадки Агидол -1

№ ИС	C ₀ , %	($\bar{x}_m \pm \Delta x$), %	№ ИС	C ₀ , %	($\bar{x}_m \pm \Delta x$), %
1	24.73	24.08 ± 0.80	6	16.90	17.80 ± 0.60
2	21.90	22.61 ± 0.75	7	19.44	19.06 ± 0.63
3	18.13	18.47 ± 0.62	8	22.78	23.98 ± 0.80
4	20.43	20.88 ± 0.70	9	25.17	25.74 ± 0.86
5	16.24	15.66 ± 0.52			

тодику [8] приведены значения V_r и V_{Rn}, равные соответственно 2.16 % и 4.3 %. Сравнение их с полученными нами оценками повторяемости показывает, что расхождение между ними носит случайный характер, а оценка внутрилабораторной прецизионности даже значимо лучше приведённой в НД: F = 2.24 > F(0.005, ∞, 48) = 1.69. Последнее отличие, вероятно, обусловлено тем, что при составлении НД на методику [8] оценку V_r определяли по экспериментальным данным, а значение V_{Rn} получили по формуле V_{Rn} = k·V_r, приняв k = 2 [10]. Вместе с тем, как показано в работе [11], такие пересчёты нельзя считать корректными.

Используя установленную нами оценку V_{Rn}, рассчитали доверительные интервалы результатов потенциометрического определения присадки Агидол-1 в образцах ИС (табл. 2). Как видно из табл. 2, из девяти результатов анализа ИС три содержат значимые систематические погрешности, из которых два значимо завышены, один – занижен. Общее расхождение результатов потенциометрического анализа и действительных значений C₀ в образцах ИС характеризуется коэффициентом вариации, равным 3.4 %.

На этапе внедрения ИК-спектрометрической методики в аналитическую практику ЦЛК для группы рядовых проб контролируемого объекта провели эксперимент с целью сопоставления её результатов анализа с данными потенциометрического анализа [8]. Для этого пробы (M = 14) независимо (пробы шифровали) проанализировали сравниваемыми методиками, выполняя в условиях внутрилабораторной прецизионности по три (L = 3) результата. Средние результаты представлены в табл. 3. При их статистической обработке отдельно оценивали значимость расхождения, обусловленного детерминированной постоянной (ДПСП) и детерминированной случайной (ДССП) систематической погрешностями [12], используя алгоритмы, изложенные в работах [9, 13]. Величину ДПСП оценивали с помощью t-критерия: t = (δ̄√M) / S_δ (1),

$$\text{где } \bar{\delta} = \sum_{i=1}^M \delta_m / M \text{ (2); } S_{\delta} = \sqrt{\frac{\sum \delta_m^2 - (\sum \delta_m)^2 / M}{M - 1}} \text{ (3).}$$

Остальные обозначения приведены в табл. 3. При статистической обработке данных табл. 3 получили δ̄ = -2.093; S_δ = 2.074; t = 3.78 > t(0.01;13) = 3.01.

Следовательно, ДПСП значима: результаты ИК-методики определения присадки Агидол-1 занижены

Таблица 3

Сопоставление средних результатов определения Агидола-1 методами потенциометрического титрования и ИК-спектрометрии

№ проб	\bar{C}_m потенц.	\bar{C}'_m ИК	$\delta_m = \frac{(\bar{C}_m - \bar{C}'_m)}{\bar{C}_m} \times 100$	\bar{C}''_m ИК	$\delta'_m = \frac{(\bar{C}_m - \bar{C}''_m)}{\bar{C}_m} \times 100$
1	19.59	19.30	1.480	19.71	-0.612
2	20.00	20.39	-1.950	20.81	-3.970
3	20.16	20.55	-1.934	20.97	-3.940
4	20.78	20.51	1.299	20.94	-0.767
5	19.78	20.27	2.454	20.70	0.386
6	19.48	19.07	2.104	19.47	0.051
7	20.20	19.59	3.019	20.01	0.945
8	19.92	19.32	3.012	19.73	0.958
9	20.07	19.55	2.590	19.97	0.499
10	20.27	19.55	3.552	19.97	1.491
11	20.00	19.71	1.450	20.13	-0.648
12	19.88	19.46	2.112	19.87	0.050
13	20.03	19.05	4.892	19.48	2.784
14	20.06	19.01	5.234	19.43	3.189

Примечания: Σδ_m² = 29.314; Σδ_m² = 117.296; Σ(δ'_m)² = 55.030.

по сравнению с потенциометрической методикой на величину $\bar{\delta} = -2.093$. Откорректировав каждое значение C'_m по формуле $\bar{C}''_m = \bar{C}'_m - 0.01 \cdot \bar{\delta} \cdot \bar{C}'_m$, оценили наличие ДССП между результатами C_m и C''_m , применив дисперсионный анализ. Рассчитали дисперсию $V_{п,и}^2$, характеризующую расхождение между \bar{C}_m и \bar{C}''_m , которая зависит от случайной погрешности определения \bar{C}_m и \bar{C}''_m и величины ДССП ($V_{сп}$) [9, 13]:

$$V_{п,и}^2 = \frac{V_{Rл,п}^2}{L_1} + \frac{V_{Rл,и}^2}{L_2} + V_{сп}^2 = V_{Rл,\Sigma}^2 + V_{сп}^2, \quad (4)$$

где $V_{Rл,п}$, $V_{Rл,и}$ – коэффициент вариации, характеризующий внутрилабораторную прецизионность соответственно для потенциометрической и ИК-спектрометрической МВИ, которые равны 2.87 % ($f = 48$) и 0.27 % ($f = 30$); $L_1 = L_2 = 3$.

Приведённые расчёты показали, что $V_{п,и}^2 = 3.93$; $V_{Rл,\Sigma}^2 = 2.76$. При их сравнении ($F = 1.42 < F(0.05, 14, 39) = 2.01$) установили, что дисперсии однородны, т.е. $V_{сп}$ незначима. Следовательно, расхождение результатов, полученных сравниваемыми методиками, определяется только ДПСП, причины которой не установлены. Однако, если учесть, что при оценивании правильности потенциометрической методики из 9 образцов ИС в трёх установлено систематическое расхождение найденных и действительных значений, то можно предположить, что эта методика завышает результаты анализа.

Разработанная ИК-спектрометрическая методика определения антиокислительной присадки Агидол-1 в пробах раствора-концентрата, используемого для введения её в дизельное топливо, внедрена в аналитическую практику Центральной лаборатории АНХК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимическое определение синтетических антиоксидантов – бисдитиофосфоновых кислот / Г.К. Зиятдинова и [др.] // Ж. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 12. С. 1302-1308.
2. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: ПО «Союзтехэнерго», 1989. 45 с.
3. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержа-

ния присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: РАО «ЕЭС России», 1995. 6 с.

4. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле / О.Б. Рудаков и [др.] // Сорбционные и хроматограф. процессы. 2008. Т. 8, Вып. 1. С. 141-146.

5. РД 34.43.209-97. Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих и эксплуатационных турбинных маслах М.: РАО «ЕЭС России», 1997. 4 с.

6. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии / С.И. Писарева и [др.] // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 10. С. 1106-1109.

7. ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009). Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2005. 28 с.

8. Методика 1110-2011 ОАО АНХК. Присадки к топливам к маслам. Определение массовой доли нафтеновых кислот и Агидола-1 потенциометрическим титрованием в неводной среде. Ангарск: ОАО АНХК, 2011. 23 с.

9. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: учебное пособие. Ростов-на-Дону: Феникс, 2012. 346 с.

10. РМГ 61-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Изд-во стандартов, 2004. 42 с.

11. Сопоставление метрологических характеристик прецизионности методик количественного химического анализа / А.Н. Смагунова и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 68-72.

12. Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1989. 200 с.

13. Смагунова А.Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Ж. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 10. С. 1022-1029.

DEVELOPMENT OF INFRARED SPECTROMETRIC TECHNIQUE FOR DETERMINING ANTIOXIDANT ADDITIVE AGIDOL-1 IN THE SOLUTIONS USED TO ADD IT INTO DIESEL FUEL

E.V. Kaz'mina¹, A.N. Smagunova¹, N.P. Butina², E.N. Korzhova¹

¹Irkutsk State University

1 K. Marx Str., Irkutsk, 664003, Russian Federation

rfa@chem.isu.ru

²Angarsk petrochemical company

Angarsk, 665830, Irkutsk Region, Russian Federation

The rapid infrared spectrometric technique was developed and introduced in the analytical laboratory at the plant for the determination of antioxidant additive Agidol-1 in concentrated solutions used for the introduction of this additive to diesel fuel. The optimum conditions were selected for the sample preparation for an analysis. The metrological characteristics of the developed technique were evaluated such as the repeatability (V_r) and interlaboratory precision (V_{RI}) which are characterized by the coefficients of variation 0.31 and 0.24% respectively; the systematic error, determined by use of the model samples, is negligible. The analysis of one sample takes 15-20 minutes after its delivery to the laboratory. The potentiometric technique, earlier used to control the content of additive Agidol-1, is characterized by $V_r = 2.57$ and $V_{RI} = 2.87\%$; the sample is analyzed about 1.5 days. There is significant systematic disagreement between the results of the sample analyses using the developed and the earlier applied techniques.

Key words: antioxidant additive Agidol-1, infrared spectrometric technique, repeatability, interlaboratory precision, systematic error.