

УДК 543.054:665.73:665.74:665.75

## НОВЫЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРИСАДКИ МОНОМЕТИЛАНИЛИН В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешенков А.В.

ФАУ «25 ГосНИИхиммотологии Минобороны России», Москва, e-mail: 25gosniihim@mail.ru

Разработан новый экспресс-метод определения присадки монометиланилин (ММА) (основное вещество – N-метиланилин) в углеводородных топливах с использованием тонкослойной хроматографии. Метод основан на отделении ММА от остальных компонентов топлив на пластине для тонкослойной хроматографии и последующем проявлении в УФ-свете или параами йода. Для количественного определения хроматограмму, проявленную в парах йода, сканируют на планшетном сканере, измеряют площадь прямоугольных фрагментов, описывающих пятна ММА, полученные при хроматографировании растворов известной концентрации, в программе GIMP2.8 обработки изображений и строят калибровочную кривую. Чувствительность определения ММА в углеводородных топливах по разработанному методу составляет 0,05 % об. Показано, что остальные компоненты топлив не мешают детектированию ММА.

**Ключевые слова:** монометиланилин (N-метиланилин, ММА), углеводородные топлива, тонкослойная хроматография

## A NEW EXPRESS METHOD FOR DETERMINATION OF MONOMETHYLANILINE IN HYDROCARBON FUELS WITH THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

Kuznetsova O.Yu., Balak G.M., Privalenko A.N., Oreshenkov A.V.

Federal autonomous institution «25-iy State research institute of aChemmotology of the Ministry of Defense of the Russian Federation», Moscow, e-mail: 25gosniihim@mail.ru

The new express method of antiknock additive Monomethylaniline (N-methylaniline, NMA, asbasics) determination in hydrocarbon fuels by thin-layer chromatography (TLC) is presented. The method is based on NMA separation from the other fuel components on TLC plate with spots detection in UV or by iodine vapours. For quantitative NMA determination the chromatogram obtained in iodine has been scanned, and square values for the rectangular shape fragments that embrace NMA spots have been measured in GIMP 2.8 program. NMA concentration in motor gasolines, jet and diesel fuels has been determined by calibration curve obtained for its standard solutions in corresponding fuels free from NMA. The detection limit of NMA is 0,05 % vol. No fuel component interferes the determination.

**Keywords:** monomethylaniline, hydrocarbon fuels, thin-layer chromatography

В настоящее время широкое распространение получили антидетонационные присадки к автомобильным бензинам (АБ) на основе ароматического амина N-метиланилин (монометиланилин, ММА) [4], однако присутствие ароматических аминов в АБ приводит к протеканию нежелательных процессов в камере сгорания двигателя и повышению токсичности отработавших газов [8]. Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» нормирует концентрацию ММА в АБ экологического класса 4 на уровне не выше 1 % об.; в составе бензинов экологического класса 5 регламентом предписывается отсутствие ММА [13]. В связи с этим необходим контроль за содержанием ММА в АБ. В связи с возможностью привнесения примесей АБ в состав других видов углеводородных топлив, например в состав дизельного топлива (ДТ), топлива для реактивных двига-

телей (ТРД) и авиационного бензина (АвБ), вследствие возможного смешения продуктов при их хранении и транспортировке, в том числе при неполном сливе придонных слоев продуктов в резервуарах, необходимо осуществление контроля за содержанием ММА и в составе соответствующих видов топлив. Контроль за содержанием ММА в составе АвБ необходим также в связи с возможностью его использования в качестве компонента в этом виде топлива [6].

Большинство описанных к настоящему времени в литературе методов определения ММА распространяются на АБ и основаны на использовании газовой хроматографии либо цветных качественных реакций (тест-методы). Чувствительность газохроматографического метода [3] недостаточно высока и составляет всего 0,1 % об.; метод предназначен для анализа только АБ и неприменим к другим светлым нефтепродуктам. Кроме того, на полученных в условиях стандартного метода хроматограммах образцов товарных АБ, не содержащих ММА,

а также на хроматограммах прямогонных бензиновых фракций присутствует не относящийся к ММА пик, характеризующийся временем удерживания, совпадающим с таковым для пика ММА, что может приводить к получению ложноположительных результатов и не позволяет достоверно судить об отсутствии ММА в составе исследуемых образцов. Реализация указанных методов требует применения стационарного аналитического оборудования и возможна только в лабораторных условиях. Известные тест-методы [1, 2, 5, 7, 9–12] являются неселективными по отношению к ММА за счет неспецифичности по отношению к этому веществу применяемых реагентов и возможности проявления мешающих влияний других компонентов АБ, в том числе моющих присадок и щелочей, используемых при очистке нефтяных фракций, продуктов окисления, накапливающихся в нефтепродуктах при длительном хранении, ароматических соединений, как углеводородов, так и аминов, а также фенолов, в том числе антиокислительных присадок, что может иметь следствием получение ошибочных результатов при анализе топлив, содержащих указанные компоненты. Кроме того, перечисленные тест-методы не обладают высокой чувствительностью – значения минимально определяемых при их применении концентраций ММА находятся в диапазоне от 0,01 до 0,1 % об. Это обуславливает актуальность разработки альтернативных методов определения ММА в составе углеводородных топлив, обладающих высокой селективностью и чувствительностью, простых в исполнении и высокопроизводительных.

Разработанный нами новый экспресс-метод определения ММА в углеводородных топливах основан на использовании принципов тонкослойной хроматографии (ТСХ). Осуществление при хроматографировании в тонком слое сорбента разделения анализируемой пробы на компоненты и, соответственно, отделения аналита от остальных компонентов анализируемого продукта является существенным для обеспечения селективности его определения.

Для реализации метода пробы топлива наносят на пластину для ТСХ с сорбентом силикагель с флуоресцентным индикатором, после чего проводят хроматографирование восходящим потоком элюента.

В качестве стационарной фазы при проведении предварительных исследований был использован силикагель с размером частиц 60 Å, закрепленный на алюминиевой подложке, в форме хроматографических пластинок марки TLC Silica gel 60 F254 производства фирмы Merck (Германия),

а также широкопористый сорбент с размером частиц 5–17 мкм (500–1700 Å) в форме пластинок марки Sorbfil ПТСХ-АФ-А-УФ производства ООО «Имид» (Россия) по ТУ 4215-002-43636866-2007. Указанные пластинки являются универсальными, коммерчески доступными, а пластинки отечественного производства – и недорогими. Результаты экспериментов с использованием пластинок обоих типов позволили установить возможность применения пластин с сорбентами, размеры частиц которых находятся в широком диапазоне значений – от 60 до 1700 Å, – различных производителей, в том числе отечественных.

Для эффективного разделения компонентов анализируемой пробы методом тонкослойной хроматографии элюент должен удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать необходимое разделение компонентов на хроматограмме в процессе элюирования; значение фактора удерживания,  $R_f$ , для определяемых соединений должно находиться в пределах 0,3–0,5 отн. ед.; элюент должен обладать достаточной летучестью, хорошо удаляться с поверхности хроматографической пластинки и не оставлять на ней пятен. В ходе проведения предварительных исследований в качестве элюентов были использованы следующие смеси растворителей (в различных соотношениях): гексан – ацетонитрил, хлороформ – метанол, хлористый метилен – метанол, гексан – этилацетат, – а также индивидуальный растворитель гептан и его смеси с ацетоном в соотношении 1:1 и 2:1 об. ч., что не обеспечило выполнение перечисленных требований. Образование на вышеназванных пластинках при хроматографировании проб светлых нефтепродуктов, содержащих ММА, пятна указанного компонента, характеризующегося приемлемым для детектирования значением величины  $R_f$  составляющего  $0,35 \pm 0,05$  отн. ед., и не перекрывающегося с пятнами других компонентов анализируемых объектов, имеет место при использовании в качестве элюента смеси этилацетата и гексана в соотношении 3:1 об. ч., а также смеси гептана и ацетона в соотношении 10:1 об. ч. С учетом большей доступности компонентов для дальнейшего использования в качестве элюента была выбрана смесь гептана и ацетона.

Полученную хроматограмму проявляют в ультрафиолетовом свете с длиной волны 254 нм без или с предварительной обработкой пластины парами йода либо в видимом свете после обработки парами йода. В качестве проявителей могут быть также использованы тетрахлор-1,4-бензохинон (хлоранил) и концентрированная серная

кислота. С учетом необходимости разработки простого в исполнении экспресс-метода, не требующего применения дефицитных реактивов, в качестве способа визуализации хроматографических зон ММА был выбран способ, основанный на обработке поверхности хроматографической пластины с разделенными на ней компонентами анализируемой пробы парами йода, являющегося одним из наиболее распространенных, доступных и дешевых проявителей. Обработка поверхности пластинки парами йода позволяет получать изображения хроматографических пятен, имеющие четкую окраску коричневого цвета на светло-желтом фоне. Выбор йода в качестве проявителя хроматограмм обусловлен также отсутствием при его использовании негативных явлений, имеющих место при применении других проявителей. Так, при проявлении хроматограмм концентрированной серной кислотой повреждается слой сорбента, что затрудняет процесс сканирования, а при проявлении пятен ММА хлоранилом окраска проявляющихся пятен недостаточно интенсивна, что не позволяет проводить эффективное сканирование хроматограммы.

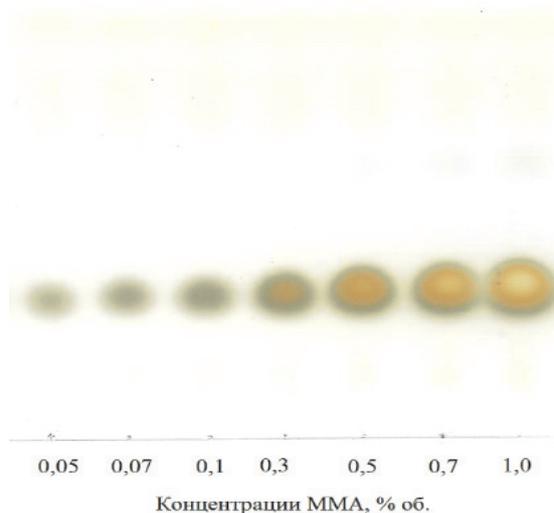


Рис. 1. Отсканированное изображение обработанных парами йода хроматограмм градуировочных растворов ММА в углеводородных топливах на примере АБ

В оптимизированных условиях получения и обработки хроматограмм о присутствии ММА в углеводородном топливе судят по наличию на его проявленной хроматограмме пятна с  $R_f = 0,38 \pm 0,35$ , имеющего окраску фиолетового цвета при наблюдении в ультрафиолетовом свете и коричневого цвета – при наблюдении в видимом свете

При этом положение пятен ММА на хроматограммах, полученных при анализе различных видов углеводородных топлив, не зависит от вида топлива; кроме того, остальные компоненты топлив не мешают определению ММА. Примеры хроматограмм (отсканированные изображения) растворов ММА различной концентрации в АБ после проявления парами йода представлены на рис. 1.

С учетом необходимости разработки экспресс-метода, реализуемого без использования дополнительного оборудования, в том числе в полевых условиях, в качестве способа получения информации о содержании ММА в светлых нефтепродуктах методом ТСХ было выбрано использование специальных компьютерных программ обработки изображений. При разработке настоящего метода использована программа GIMP 2.8. Для проведения количественного анализа пластинку с проявленными хроматограммами сканируют на планшетном сканере, сохраняя отсканированное изображение в формате JPG. С использованием опции «Прямоугольное выделение» указанной программы определяют линейные размеры пятен и величины их площади, мм<sup>2</sup>, прямоугольных фрагментов, очерчивающих изображения пятен, соответствующих ММА. Указанные операции проводят для изображений пятен на хроматограммах как проб анализируемых углеводородных топлив, так и на хроматограммах проб растворов сравнения. При определении ММА в пробах АБ, ТРД и ДТ растворы сравнения готовят в среде образцов топлив соответствующего вида, не содержащих ММА, при определении ММА в составе проб АБ – в среде модельной смеси состава АБ, содержащей изооктан, гептан и толуол в концентрации 50, 20 и 30% об. соответственно.

По данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график концентрационной зависимости величин площади пятен ММА, по которому проводят определение содержания ММА в анализируемой пробе топлива. Анализ получаемых данных позволил установить логарифмический характер функции, аппроксимирующей зависимость между концентрацией ММА и величинами площади указанных сегментов. Пример получаемых градуировочных графиков и уравнений, описывающих функцию, аппроксимирующую зависимость между концентрацией ММА и величинами площади указанных сегментов, приведен на рис. 2. Вид градуировочных графиков, полученных с использованием растворов сравнения, приготовленных в среде образцов АБ, ТРД и ДТ, не содержащих ММА, аналогичен представленному.

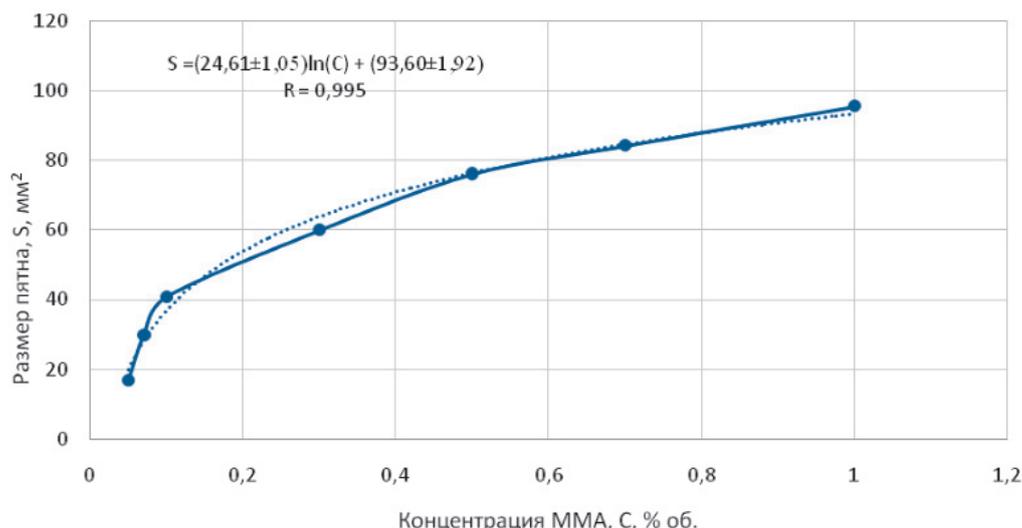


Рис. 2. Градуировочный график зависимости размера пятен с  $R_f = 0,38 \pm 0,35$  на отсканированных хроматограммах градуировочных растворов MMA в АБ, обработанных парами иода, от концентрации MMA

Содержание MMA в пробе анализируемого светлого нефтепродукта может быть также определено сопоставлением размера соответствующего пятна на хроматограмме пробы анализируемого светлого нефтепродукта с таковыми для растворов сравнения с известной концентрацией MMA, размеры пятен MMA на хроматограммах которых соответственно больше и меньше размера пятна на хроматограмме анализируемого нефтепродукта. Расчет проводят методом математической экстраполяции при условии

$$S_{31} \leq S_x \leq S_{32} \text{ и } c_{31} \leq c_x \leq c_{32}$$

по формуле

$$c_x = c_{31} + ((S_x - S_{31}) (c_{32} - c_{31})) / (S_{32} - S_{31})$$

при  $S_x - S_{31} < S_{32} - S_x$ , и по формуле

$$c_x = c_{32} - ((S_{32} - S_x) (c_{32} - c_{31})) / (S_{32} - S_{31})$$

при  $S_x - S_{31} > S_{32} - S_x$ , где  $S_{31}$ ,  $S_{32}$  и  $S_x$  – величины площади прямоугольных фрагментов, очерчивающих пятна, соответствующие MMA, на хроматограммах растворов сравнения и на хроматограмме пробы анализируемого светлого нефтепродукта, соответственно, мм²;  $c_{31}$ ,  $c_{32}$  и  $c_x$  – величины концентрации MMA в растворах сравнения и в пробе анализируемого светлого нефтепродукта соответственно, % об.

Допускаемое расхождение двух единичных результатов определений, полученных одним исполнителем на идентичном материале в одной и той же лаборатории с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени, при доверительной вероятности 95% не должно превышать величин, указанных в табл. 1.

Значения минимальной определяемой концентрации MMA в углеводородных топливах, полученные с использованием разработанного метода, приведены в табл. 2.

Таблица 1

Предел сходимости результатов определения концентрации MMA в светлых нефтепродуктах, % об.

Диапазон концентраций MMA, % об.	Предел сходимости, % об.
До 0,07 включительно	0,01
От 0,07 до 0,10 включительно	0,04
От 0,10 до 0,30 включительно	0,06
От 0,30 до 0,50 включительно	0,11
От 0,50 до 0,70 включительно	0,47

**Таблица 2**

Значения минимальной определяемой концентрации ММА в углеводородных топливах, % об.

Вариант определения ММА	Вид углеводородного топлива	Минимальная определяемая концентрация ММА, % об.		
		УФ-облучение (254 нм)	Пары йода в видимом свете	Пары йода при УФ-облучении (254 нм)
Без сканирования хроматограммы	АБ, АвБ, ТРД, ДТ и их смеси	0,005	0,0025	0,001
При сканировании хроматограммы		–	0,01	–

Представленные данные характеризуют разработанный метод определения ММА в углеводородных топливах как высокочувствительный.

С учетом простоты выполнения определений, незначительности времени, требуемого для его выполнения, высокой чувствительности и селективности определения ММА, возможности одновременного анализа нескольких проб углеводородных топлив различного вида, отсутствия необходимости использования сложного аналитического оборудования и дополнительных реагентов разработанный метод может быть рекомендован для экспрессного определения содержания ММА в топливах, а также для идентификации присутствия в дизельных топливах, топливах для реактивных двигателей и авиационных бензинах примесей автомобильного бензина, содержащего ММА, как в лабораториях нефтеперерабатывающих предприятий, так и в мобильных лабораториях контроля качества нефтепродуктов, а также в полевых условиях. Проведенная оптимизация условий определения ММА позволяет рассматривать разработанный метод как перспективный для определения примесей в промышленно выпускаемом продукте.

**Список литературы**

1. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г. // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63. – № 6. – С. 581.
2. Великородный А.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55. – № 10. – С. 1105.
3. ГОСТ Р 32515-2013 Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии.
4. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – СПб.: Химиздат. 2010. – 368 с.
5. Дедов А.Г., Зрелова Л.В., Беляева Е.И., Иванова Е.А. Пат 2548724 РФ // Б.И. 2015. № 11. С. 5.
6. Емельянов В.Е., Ершов М.А., Климов Н.А., Яновский Л.С., Варламова Н.И., Романов В.Н. Пат. 2569311 РФ // Б.И.2015. № 32. С. 5.
7. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г., Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.

8. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолоС. 2008. – 232 с.
9. Клокова Е.В., Дмитриенко С.Г. // Вестн. Моск. Университета. Сер. 2. Химия. – 2008. – Т. 49. – № 5. – С. 339.
10. Красная Л.В., Вингерг И.В., Приваленко А.Н., Панкратова Е.Ю., Зуева В.Д., Пат. 2425366 РФ // Б.И. 2011. № 21. С. 4.
11. Марченко Д.Ю., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Морозкин И.А., Моросанова Е.И. // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52. – № 12. – С. 1292.
12. Островская В.М., Сергеев С.М., Шарапа О.В., Пат. 2489715 РФ // Б.И. 2013. № 22. С. 5.
13. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» (утв. Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826). – 2012. – 22 с.

**References**

1. Aparyi V.V., Dmitrienko S.G. // Zhurn. analit. khimii. 2008. T. 63. no. 6 pp. 581.
2. Velikorodnyj A.A., Morosanova E.I., Zolotov Yu.A. // Zhurn. analit. khimii. 2000. T. 55. no. 10. pp. 1105.
3. GOST R 32515-2013 Benziny avtomobilnye. Opredelenie N-metilaniлина методом kapillyarnoj gazovoj xromatografii.
4. Danilov A. M. Primenenie prisadok v toplivax. SPb.: Ximizdat. 2010. 368 p.
5. Dedov A.G., Zrelova L.V., Belyaeva E.I., Ivanova E.A. Pat 2548724 RF // B.I. 2015. no. 11. pp. 5.
6. Emelyanov V.E., Ershov M.A., Klimov N.A., Yanovskij L.S., Varlamova N.I., Romanov V.N. Pat. 2569311 RF // B.I.2015. no. 32. pp. 5.
7. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G., Ximicheskie test-metody analiza. M.: Editorial URSS. 2002. 304 p.
8. Kapustin V.M. Neftyanye i alternativnyye topliva s prisadkami i dobavkami. M.: KoloS. 2008. 232 p.
9. Klokova E.V., Dmitrienko S.G. // Vestn. Mosk. Universiteta. Ser. 2. Ximiya. 2008. T. 49. no. 5. pp. 339.
10. Krasnaya L.V., Vingert I.V., Privalenko A.N., Pankratova E.Yu., Zueva V.D., Pat. 2425366 RF // B.I. 2011. no. 21. pp. 4.
11. Marchenko D.Yu., Kuzmin N.M., Zolotov Yu.A. Morozkin I.A., Morosanova E.I., Zhurn. analit. khimii. 1997. T. 52. no. 12 pp. 1292.
12. Ostrovskaya V.M., Sergeev S.M., Sharapa O.V., Pat. 2489715 RF // B.I. 2013. no. 22. pp. 5.
13. Texnicheskij reglament Tamozhennogo soyuza TR TS 013/2011 «O trebovaniyax k avtomobilnomu i aviacionnomu benzinu, dizelnomu i sudovomu toplivu, toplivu dlya reaktivnyx dvigatelej i mazutu» (utv. Resheniem Komissii Tamozhennogo soyuza ot 18 oktyabrya 2011 g. no. 826). 2012. 22 p.