

УДК 543.51+662.75

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В МОТОРНЫХ ТОПЛИВАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© 2024 г. Н. Ю. Половков¹, Н. В. Давидовский¹, С. Л. Зенина²,
М. У. Султанова¹, Р. С. Борисов^{1, 3, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²АО ГНЦ „Центр Келдыша“, Москва, 125438 Россия

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

*E-mail: borisov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19 августа 2024 г.

После доработки 17 сентября 2024 г.

Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Разработана методика количественного определения антиокислительных присадок 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенола, 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенола и 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-(N,N-диметиламинометил)фенола в топливах для реактивных двигателей, дизельных топливах и автомобильных бензинах с использованием сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами. Предложенный подход не требует предварительной пробоподготовки и анализируемое моторное топливо после добавки внутреннего стандарта может непосредственно дозироваться в газовый хроматограф с масс-селективным детектором, в качестве которого в работе использовался прибор отечественного производства. Применение мониторинга характеристичных ионов позволило обеспечить пределы детектирования аналитов до 0.4 мг/кг (0.00004 мас.%), а диапазон концентраций для количественного анализа находится в пределах от 0.5 до 250 мг/кг (от 0.00005 до 0.250 мас.%). Валидация разработанной методики позволила определить внутрисерийные и межсерийные коэффициенты вариации, которые не превышали 5 и 6% соответственно, а также точность, которая во всех случаях находилась в диапазоне от 87% до 113%. Методика апробирована на различных промышленно выпускаемых топливах.

Ключевые слова: моторные топлива, бензин, дизельное топливо, реактивное топливо, антиокислительные присадки, газовая хромато-масс-спектрометрия, Агидол

DOI: 10.31857/S0028242124040073, EDN: MVLNUX

Окислительная стабильность моторных топлив имеет важное значение при их хранении, транспортировании и применении [1–3]. В результате окисления углеводородов и остаточных гетероатомных соединений происходит образование полярных веществ, что может приводить к появлению нерастворимых отложений в емкостях для хранения и в двигательных установках [4]. В случае углеводородов вероятность их участия в таких окислительных процессах напрямую зависит от строения, приобретая максимальные свои значения для не-

предельных соединений [5]. Поэтому если компоненты прямогонных моторных топлив наименее склонны к окислению, то продукты таких вторичных процессов переработки нефти как различные разновидности крекинга и риформинга обладают гораздо меньшей окислительной стабильностью [6]. Значительное влияние на окислительную стабильность оказывают и добавки биотоплив [7].

Для замедления или предотвращения окисления моторных топлив в процессах хранения,

транспортирования и применения используют различные антиокислительные присадки [8]. Одним из наиболее распространенных классов таких присадок являются способные прерывать радикально-цепные процессы фенолы: 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенол (Агидол-0), 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенол (Агидол-1) и др. [9]. Также в России широко применяется антиокислительная присадка Агидол-12, представляющая собой продукт, получаемый растворением кубовых остатков производства Агидол-1. Еще одним используемым соединением является 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-диметиламинометилфенол (Агидол-3, основание Манниха), обладающий синергизмом действия с другими топливными присадками [10]. Рекомендуемое содержание антиокислительных присадок в моторных топливах в зависимости от их вида обычно составляет от 30 до 250 мг/кг.

Количество антиокислительных присадок, вводимых в горюче-смазочные материалы (ГСМ), определяется в большинстве случаев расчетным путем. При этом проверки однородности распределения присадок по объему партии обычно не проводят, что создает возможность поставки продукции, не соответствующей требованиям качества. Также содержание присадок может изменяться при хранении и транспортировании моторных топлив [11]. Поэтому определение наличия и содержания этих соединений имеет важное значение при контроле качества ГСМ.

Для решения этой задачи разработан большой набор разнообразных методик, включая использование импульсной вольтамперометрии [12], инфракрасной спектроскопии [13], высокоэффективной жидкостной хроматографии с электрохимическим [14] или фотометрическим [15] детекторами. Недостатки перечисленных методов — либо малая селективность и высокие пределы обнаружения, либо необходимость использования трудоемких способов пробоподготовки.

Гораздо более селективны и чувствительны являются методы на основе сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами (ГХ-МС) [16]. Использование простейших приборов с одинарным квадрупольным масс-анализатором, функционирующим в режиме мониторинга характеристических ионов, позволяет легко достигать пределов обнаружения менее 1 мг/кг без какого-либо концентрирования или

сложных процедур пробоподготовки [17]. Применение более сложных подходов на основе наблюдения выбранных реакций и масс-спектрометрии высокого разрешения дают возможность детектирования этих соединений с еще более низкими пределами обнаружения и высокой селективностью [18], что, однако, сопровождается значительным увеличением стоимости необходимого для этого оборудования.

С нашей точки зрения оптимальным решением для детектирования антиокислительных присадок на основе замещенных фенолом является использование классических ГХ-МС-систем с одним квадруполем, которые в настоящее время серийно производятся в России. При этом ни одна из опубликованных в открытой печати методик количественного анализа не включает в себя весь набор применяемых в России соединений такого рода. Еще одним недостатком существующих методов является отсутствие критерия соотношения интенсивностей определяемых ионов в регистрируемом масс-спектре, который позволяет повысить селективность анализа и свести к минимуму вероятность ложноположительной идентификации соединений. Наша работа посвящена созданию и валидации методики количественного определения перечисленных соединений, лишенной указанных недостатков и реализуемой на отечественном оборудовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ряд антиокислительных присадок производства АО „Стерлитамакский нефтехимический завод“ (Россия): 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенол (Агидол-0); 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенол (Агидол-1) марки „А“ (содержание основного вещества не менее 99.7%); 2,6-ди-*трет*-бутил-4-(диметиламинометил)фенол (Агидол-3) марки „Высший сорт“ (содержание основного вещества не менее 97%); смесь алкилфенолов, выпускаемых под маркой Агидол-12. В качестве внутреннего стандарта для проведения количественного анализа был использован диметилфенилкарбинол (ДМФК) с чистотой 99.7% производства ООО „ХромЛаб“ (Россия). При приготовлении калибровочных растворов антиокислительных присадок использован ацетон марки „х. ч.“ производства ООО „Химмед“ (Россия). Для апробации методики использовали коммерчески доступные образцы моторных топлив, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. Образцы моторных топлив, использованные для апробации методики

Шифр образца	Образцы моторных топлив		
	марка	нормативный документ	производитель
Топлива для реактивных двигателей			
ТРД-1	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „ННК-Хабаровский НПЗ“
ТРД-2	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „ТАНЕКО“
ТРД-3	ТС-1	ГОСТ 10227-86	ООО „КИНЕФ“
ТРД-4	ТС-1	ГОСТ 10227-86	ООО „ЛУКОЙЛ“-„Нижегороднефтеоргсинтез“
ТРД-5	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО „Орскнефтеоргсинтез“
ТРД-6	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
ТРД-7	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ННПЗ“
ТРД-8	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО „Орскнефтеоргсинтез“
ТРД-9	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ТАНЕКО“
ТРД-10	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „ННК-Хабаровский НПЗ“
ТРД-11	РТ	ГОСТ 10227-86	ПАО АНК „Башнефть“ „Башнефть-Новоил“
ТРД-12	РТ	ГОСТ 10227-86	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
ТРД-13	РТ	ГОСТ 10227-86	ООО „ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез“
ТРД-14	ТС-1	ГОСТ 10227-86	АО „АНХК“
Дизельное топливо			
ДТ-1	ДТ-А-К4	ГОСТ 32511-2013	АО „ТАНЕКО“
ДТ-2	ДТ-А-К4 оп	—	ИНХС РАН (опытный образец)
Автомобильный бензин			
АБ-1	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „РНПК“ – Роснефть
АБ-2	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Башнефть-УНПЗ“
АБ-3	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Саратовский НПЗ“ – Роснефть
АБ-4	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез“
АБ-5	Регуляр -92-К5 АИ-92-К5	ГОСТ Р 51105-2021	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“
АБ-6	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	ПАО „Саратовский НПЗ“ – Роснефть
АБ-7	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „ННК-Хабаровский НПЗ“
АБ-8	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Куйбышевский НПЗ“ – Роснефть
АБ-9	АИ-92-К5	ГОСТ 31513-2013	АО „Газпромнефть-ОНПЗ“

Анализ ГХ-МС проводили с использованием хроматографа Кристалл 5000 с квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ЗАО СКБ „Хроматэк“, Россия). Для хроматографического разделения компонентов использовали капиллярную колонку Agilent HP5-MS (США) длиной 15 м, диаметр капилляра 0.25 мм, толщина пленки 0.25 мкм; режим работы хроматографа: начальная температура 50°C, затем изотерма в течение 4 мин, после чего нагрев до 310°C со скоростью 17°C/мин, газ-носитель — гелий, режим поддержания постоянного потока гелия со скоростью 1.5 мл/мин, температура инжектора 300°C, линии соединения с детектором 300°C. Пробу вводили в количестве 0.5 мкл в режиме деления потока 1 : 5. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура источника ионов 230°C, режим детектирования характеристичных ионов (табл. 2): время регистрации каждого иона 100 мс, ширина окна 0.5 Да.

Исходные растворы для приготовления калибровочных смесей определяемых соединений и ДМФК готовили путем растворения рассчитанного количества стандартов в ацетоне с получением растворов с концентрацией 10 мг/г. Рабочий раствор готовили путем смешивания исходных растворов для приготовления калибровочных смесей Агидола-0, Агидола-1 и Агидола-3 (по 3 г каждого раствора) с последующим добавлением 6 г ацетона и гомогенизацией на вихревой мешалке в течение 20 с.

Концентрация аналитов в рабочем растворе составляла 2 мг/г. Методом последовательного 2.5-кратного разбавления рабочего раствора готовили семь стандартных растворов. Растворы для приготовления двух уровней контролей качества высокой и низкой концентрации готовили путем разбавления рабочего раствора в 5 раз и 50 раз. Калибровочные растворы для построения градуировки, а также образцы контроля качества готовили путем смешивания 100 мг стандартного раствора с 900 мг бланковой матрицы, в качестве которой был использован образец авиационного топлива высокой степени очистки, не содержащий антиокислительных присадок. В результате получали семь калибровочных растворов, охватывающих диапазон концентраций от 0.81 до 200 мг/кг и два раствора контроля качества с высокой и низкой концентрацией определяемых соединений с концентрациями 50 и 5 мг/кг соответственно. Раствор внутреннего

стандарта готовили пятикратным разбавлением исходного раствора внутреннего стандарта.

Для проведения анализа к 1 г исследуемого топлива бланкового образца, калибровочного раствора или раствора для контроля качества добавляли 20 мг раствора внутреннего стандарта, после чего полученную смесь гомогенизировали с помощью вихревой мешалки в течение 20 с. В систему анализа ГХ-МС вводили 0.5 мкл раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий проведения анализа

Одним из основных вопросов при разработке способов количественного определения аналитов с использованием масс-спектрометрических детекторов является выбор способа сканирования. Так как в нашей работе был использован масс-спектрометр, оснащенный одинарным квадрупольным масс-анализатором, в качестве таких способов возможно применение сканирования по полному ионному току или мониторинга выбранных характеристичных ионов. Первый из вариантов обеспечивает бóльшую информативность и селективность за счет охвата широкого набора ионов, а второй — меньшие пределы детектирования в результате селективного пропуска целевых ионов. Поскольку одной из целей разработки методики являлось отслеживание изменения содержания антиокислительных присадок в ходе хранения топлив, важным ее параметром являлась возможность достижения низких пределов детектирования и определения аналитов. Поэтому в качестве метода сканирования нами был выбран режим мониторинга выбранных ионов (МВИ).

Использование МВИ подразумевает, что идентификация соединения достигается за счет совпадения времени выхода и детектирования одного или нескольких характеристичных ионов. Несмотря на то что одновременный мониторинг нескольких ионов снижает чувствительность методики, этот подход позволяет заметно уменьшить вероятность ложноположительных результатов. Поэтому в работе использовали подтверждение по дополнительному иону, а также отслеживали соотношение их интенсивностей.

При выборе внутреннего стандарта опирались на доступность используемого соединения и ве-

роятность его наличия в анализируемых топливах. Безусловно, наилучшим для проведения количественного анализа является использование изотопно-меченных аналогов самих аналитов, обеспечивающих получение наиболее воспроизводимых и точных результатов. Однако доступность таких соединений, к сожалению, невелика, поэтому в это роли был использован диметил-эфир фталевой кислоты.

В качестве основных ионов, используемых как для детектирования, так и для количественного определения аналитов, были выбраны ионы, пики которых имеют максимальную интенсивность в масс-спектрах ионизации электронами (ИЭ) целевых соединений. В случае Агидола-0 и Агидола-1 образование этих ионов было связано с элиминированием метильной группы из *трет*-бутильного заместителя, а в случае Агидола-3 — иона, формирующегося в результате разрыва связи между атомом азота и бензильным положением ароматического кольца. Для подтверждения правильности идентификации использовали молекулярные ионы аналитов. Для внутреннего стандарта использовали ион-продукт элиминирования метокси-группы из молекулярного иона и сам молекулярный ион соответственно. Характеристические соотношения интенсивностей ионов приведены в табл. 2. Следует отметить, что, несмотря на высокую воспроизводимость масс-спектров ИЭ, различия в конструкциях источников ионов и параметрах масс-анализаторов требуют определения этих величин для каждого из используемых приборов.

Валидация методики измерений

Для проверки разработанного способа анализа были определены следующие параметры методики: линейность, предел обнаружения, точность, прецизионность, среднеквадратичное отклонение полученных значений концентраций приса-

док в образцах контроля качества, внутрисерийные и межсерийные коэффициенты вариации, доверительный интервал определяемых концентраций, эффект переноса, а также была оценена стабильность всех рассмотренных соединений, в том числе внутреннего стандарта, в матрице и проверена возможность выполнения повторного анализа большого набора проб. Интеграция во всех случаях выполнена в автоматическом режиме без ручной коррекции. Тесты на матричные эффекты, эффективность экстракции и линейность разбавления не были проведены ввиду их неприменимости к предложенной методике.

Диапазон линейности методики был определен для Агидола-0, Агидола-1 и Агидола-3 с использованием калибровочных растворов, приготовленных на основе бланковой матрицы, не содержащей определяемых аналитов. В качестве такой матрицы был задействован образец дизельного топлива высокой степени очистки, предварительно проверенный на отсутствие определяемых соединений, и внутреннего стандарта. Коэффициент детерминации (R^2) для всех определяемых соединений находился в диапазоне от 0.9993 до 0.9999 (табл. 3).

При определении предела обнаружения калибровочный раствор с наименьшей концентрацией аналитов, являющийся пределом количественного определения, был разбавлен в два раза с получением концентрации 0.41 мг/кг для каждого из соединений и введен в ГХ-МС систему. Для сигналов аналитов на полученной хроматограмме по характеристическому иону было рассчитано соотношение сигнал/шум, которое во всех случаях было более 10, что соответствует критериям приемлемости. Таким образом, предел обнаружения (ПО) Агидола-0, Агидола-1, Агидола-3 в предложенной методике составил 0.4 мг/кг.

Таблица 2. Характеристические ионы, используемые для идентификации количественного определения аналитов

Название	Основной ион, m/z	Относительная интенсивность, %	Подтверждающий ион, m/z	Относительная интенсивность, %
Агидол-0	191	100	206	23
Агидол-1	205	100	220	18
Агидол-3	219	100	263	28
ДМФК	163	100	194	6

Точность количественного анализа определяли как отклонение полученного результата от реальной концентрации, выраженное в процентах. В случае калибровочных растворов точность определялась после обратного расчета концентраций в стандартных растворах. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения диапазона линейности и точности количественного определения

Номер серии	Аналит	Добавлено, мг/кг								
		1.03	2.56	6.40	16.00	40.00	100.00	250.00	5.00	50.00
		Найдено, мг/кг								
Серия 1	Агидол-0	1.15	2.73	6.11	16.14	40.24	104.93	246.04	5.50	56.36
	Агидол-1	0.98	2.50	6.05	15.48	40.93	105.54	253.53	5.08	56.91
	Агидол-3	1.24	2.29	5.73	14.24	38.69	113.56	247.08	4.64	57.74
Серия 2	Агидол-0	0.99	2.49	5.76	17.19	46.78	102.29	254.75	5.41	54.51
	Агидол-1	0.89	2.25	6.95	17.20	34.89	109.55	284.29	5.39	53.73
	Агидол-3	1.01	2.20	5.76	15.96	36.39	112.41	273.83	4.94	56.69
Серия 3	Агидол-0	0.99	2.41	4.80	16.55	43.09	103.40	257.66	5.46	54.50
	Агидол-1	0.86	2.46	6.38	16.23	43.76	103.43	257.60	5.20	53.19
	Агидол-3	1.09	2.63	6.15	15.34	42.79	105.39	273.71	4.91	51.39
Коэффициент детерминации калибровочной прямой, R ²										
Серия 1	Агидол-0	0.9994								
	Агидол-1	0.9998								
	Агидол-3	0.9994								
Серия 2	Агидол-0	0.9998								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9999								
Серия 3	Агидол-0	0.9993								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9993								
Правильность, %										
Серия 1	Агидол-0	112	106	96	101	101	105	98	110	113
	Агидол-1	95	98	95	97	102	106	101	101	114
	Агидол-3	121	89	89	89	97	114	99	93	115
Серия 2	Агидол-0	96	97	90	107	117	102	102	108	109
	Агидол-1	87	88	109	107	87	110	114	108	107
	Агидол-3	99	86	90	100	91	112	110	99	113
Серия 3	Агидол-0	97	94	75	103	108	103	103	109	109
	Агидол-1	85	96	100	101	109	103	103	104	106
	Агидол-3	107	102	96	96	107	105	109	98	103

Под прецизионностью методики понимают степень близости друг к другу результатов измерений, а вычисляется она как среднеквадратичное отклонение (СКО) в серии из нескольких результатов для проб с одинаковыми концентрациями. В нашем случае внутри каждой серии СКО было оценено для образцов контроля качества с низкой и высокой концентрациями, которые вводили в систему дважды; СКО между сериями определяли для шести образцов контроля качества с низкой и высокой концентрациями. Результаты определения прецизионности приведены в табл. 4. Следует отметить, что прецизионность не всегда является удобным критерием для оценки аналитической методики, поскольку получаемое значение СКО является относительной величиной. Поэтому нами были рассчитаны коэффициенты вариации (CV) внутри одной серии и между сериями по следующей по формуле:

$$CV(\%) = \left(\frac{\text{СКО}}{\text{Среднее значение}} \right) \times 100\%. \quad (1)$$

Полученные величины также приведены в табл. 4.

Стабильность аналитов $K_{\text{са}}$, а также внутреннего стандарта в матрице определяли по формуле:

$$K_{\text{са}} = \frac{S_{\text{пика}}(\text{свежего раствора}) - S_{\text{пика}}(\text{раствора после хранения})}{S_{\text{пика}}(\text{свежего раствора})}, \quad (2)$$

где $S_{\text{пика}}$ — площадь хроматографического пика определяемого соединения на хроматограмме по характеристичному иону.

Стабильность проверяли с использованием растворов контроля качества высокой (ВК) и низкой концентрации (НК). Первый раз анализ образцов проводили непосредственно после приготовления, затем образцы в течение 12 дней хранили при комнатной температуре в герметично закрытом сосуде, после чего их анализировали повторно. Площадь пика усредняли для серии из трех последовательных анализов. Снижением

Таблица 4. Результаты определения прецизионности методики

Номер серии и аналит		Найдено при добавлении 5 мг/кг аналита, мг/кг		CV внутри серии, %	Найдено при добавлении 50 мг/кг аналита, мг/кг		CV внутри серии, %
Серия 1	Агидол-0	5.50	5.20	4.93	56.36	56.30	5.50
	Агидол-1	5.08	5.21	2.46	56.91	56.29	5.08
	Агидол-3	4.64	4.70	1.25	57.74	59.58	4.64
Серия 2	Агидол-0	5.41	5.18	3.93	54.51	55.40	5.41
	Агидол-1	5.39	5.78	5.99	53.73	54.63	5.39
	Агидол-3	4.94	5.13	3.46	56.69	57.91	4.94
Серия 3	Агидол-0	5.46	5.16	5.11	54.50	54.30	5.46
	Агидол-1	5.20	5.21	0.23	53.19	51.39	5.20
	Агидол-3	4.91	5.10	3.18	51.39	53.19	4.91
СКО	Агидол-0	0.15			0.93		
	Агидол-1	0.25			2.04		
	Агидол-3	0.20			3.13		
CV, %	Агидол-0	2.96			1.69		
	Агидол-1	4.66			3.76		
	Агидол-3	4.1			5.58		

чувствительности прибора за счет его загрязнения пренебрегали в связи с относительно небольшим числом введенных в него за этот период проб. Оценка стабильности показала, что в течение не менее 12 дней результаты анализа целевых соединений не претерпевают значительных изменений (табл. 5).

Кроме стабильности также была проверена возможность повторного анализа всей аналитической серии. Этот параметр необходим в случае возникновения сбоев при анализе серии образцов. Было показано, что последовательность может быть проанализирована повторно без заметных отклонений в получаемых результатах и аналитических характеристиках в течение не менее 48 ч (табл. 6).

Как известно автоматическая система пробоотбора в процессе выполнения аналитической последовательности, может контаминировать (загрязнить) пробы определяемыми аналитами из других исследуемых образцов. Для оценки этого фактора в систему ГХ-МС был трижды введен раствор с максимальной концентрацией определяемых аналитов 200 мг/кг, затем бланковый образец и после этого калибровочный образец с минимальной определяемой концентрацией, составляющей 0.8 мг/кг для всех аналитов. Степень контаминации (K_c , %) определяли по формуле 3:

$$K_c = \frac{S_{\text{пика}}(\text{холостая проба})}{S_{\text{пика}}(\text{LLOQ})} \quad (3)$$

В результате было установлено, что кросс-перенос не вносит значимых погрешностей в разработанную методику. Степень контаминации (K_c , %) не превышала 0.3% ни для одного из рассмотренных аналитов и внутреннего стандарта.

Доверительные границы погрешности оценки измерения содержания антиокислительных присадок в моторных топливах, включая не исключенную систематическую погрешность приготовления калибровочных растворов, стабильности аналитов и степени контаминации, при доверительной вероятности $P = 0.95$, рассчитанные согласно ГОСТ Р 8.736-2011, не превышают:

для Агидола-0 — $\pm 9.4\%$;

для Агидола-1 — $\pm 12.8\%$;

для Агидола-3 — $\pm 15.5\%$.

Количественное определение присадки Агидол-12

Как уже отмечалось, Агидол-12 представляет собой продукт, получаемый растворением кубовых остатков, образующихся при произ-

Таблица 5. Результаты оценки стабильности аналитов

Проба	Агидол-0, свежеприготовленный раствор			Агидол-0, после хранения			Стабильность, %
	проба 1, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	проба 2, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	$S_{\text{средняя}}$, усл.ед.	проба 1, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	проба 2, $S_{\text{пика}}$, усл.ед.	$S_{\text{средняя}}$, усл.ед.	
НК	697810	700900	699355	705131	651478	678304	3.01
ВК	5961955	5895741	5928848	5782560	5956283	5869421	1.00
Агидол-1, свежеприготовленный раствор							
НК	664121	683831	673976	651730	631885	641807	4.77
ВК	6135212	5972360	6053786	5835947	5770074	5803010	4.14
Агидол-3, свежеприготовленный раствор							
НК	274021	271832	272926,5	266171	265797	265984	2.54
ВК	4762989	4646734	4704861	4451133	4518458	4484795	4.68

Таблица 6. Результаты повторного анализа серий проб

Номер серии	Аналит	Добавлено, мг/кг								
		1.03	2.56	6.40	16.00	40.00	100.00	250.00	5.00	50.00
		Найдено, мг/кг								
Серия 1	Агидол-0	1.15	2.73	6.11	16.14	40.24	104.93	246.04	5.50	57.74
	Агидол-1	0.98	2.50	6.05	15.48	40.93	105.54	253.53	5.08	56.91
	Агидол-3	1.24	2.29	5.73	14.24	38.69	113.56	247.08	4.64	57.74
Серия 1 че- рез 48 часов	Агидол-0	1.15	2.53	6.44	16.89	42.38	107.74	254.75	5.30	60.74
	Агидол-1	1.10	2.28	6.29	16.38	42.79	110.10	254.76	5.23	59.64
	Агидол-3	1.01	2.58	5.55	14.46	40.31	106.91	262.83	4.56	59.03
Коэффициент детерминации калибровочной прямой, R ²										
Серия-1	Агидол-0	0.9994								
	Агидол-1	0.9998								
	Агидол-3	0.9994								
Серия-2	Агидол-0	0.9998								
	Агидол-1	0.9999								
	Агидол-3	0.9990								
Правильность, %										
Серия-1	Агидол-0	113	106	96	101	101	105	98	110	115
	Агидол-1	95	98	95	97	102	105	101	101	113
	Агидол-3	120	89	89	89	97	113	98	92	115
Серия-2	Агидол-0	112	99	101	105	106	107	101	105	121
	Агидол-1	107	89	98	102	107	110	101	104	119
	Агидол-3	99	101	87	90	101	106	105	91	118

водстве Агидола-1. ГХ-МС-анализ присадки Агидол-12 производства АО „Стерлитамакский нефтехимический завод“ показал, что ее основными ее компонентами являются Агидол-1 и его изомеры. Последние имеют те же характеристичные ионы, что и Агидол-1, и, видимо, аналогичное эффективное сечение ионизации. Таким образом, можно заключить, что разработанная методика может быть использована для количественного определения присадки Агидол-12. Вместе с тем можно предположить, что состав этой присадки зависит от технических

условий на ее производстве. Поэтому погрешность методики в этом случае может варьировать в значительных пределах. Обнаруженные в присадке Агидол-12 компоненты и их доли в суммарном ионном токе приведены в табл. 7.

Апробация методики на образцах топлив

Предлагаемый подход был опробован на серии коммерчески доступных моторных топливах. Пример полученных хроматограмм по характеристичным ионам для калибровочных растворов и одного из образцов топлив приведен на рис. 1.

Таблица 7. Обнаруженные в присадке Агидол-12 компоненты и их доли в суммарном ионном токе

Компонент	Доля в суммарном ионном токе, %
2-(<i>трет</i> -Бутил)фенол	0.82
Не идентифицированное алициклическое соединение	4.51
Не идентифицированное алициклическое соединение	0.19
Не идентифицированное алициклическое соединение	2.38
Не идентифицированное алициклическое соединение	0.38
Агидол-1	73.51
Изомер Агидола-1	0.98
Изомер Агидола-1	17.22

Полученные результаты количественного определения присадок и их соответствия паспортным значениям приведены в табл. 8.

Анализ данных, представленных в табл. 8, показывает, что результаты количественного определения антиокислительной присадки в топливах для

Таблица 8. Результаты количественного определения антиокислительных присадок в моторных топливах

Шифр образца	Марка топлива	Согласно паспортам качества производителя		Обнаруженная присадка	Результат количественного определения ($C_m \pm \Delta$) $\times 10^4$, мас.% ($P = 0.95, n = 2$)
		марка присадки	содержание, $C_m \times 10^4$, мас.%		
ТРД-1	ТС-1	—	отсутствие	—	ниже ПО
ТРД-2	ТС-1	Агидол-1	37	Агидол-1 Агидол-3	40 $\pm$ 5 0.50 $\pm$ 0.04
ТРД-3	ТС-1	Агидол-1	36	Агидол-1	55 $\pm$ 7
ТРД-4	ТС-1	Агидол-1	32	Агидол-1	30 $\pm$ 4
ТРД-5	РТ	Агидол-1	35	Агидол-1 Агидол-3	46 $\pm$ 6 0.60 $\pm$ 0.05
ТРД-6	РТ	Агидол-1	34	Агидол-1	43 $\pm$ 5
ТРД-7	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	30 $\pm$ 4
ТРД-8	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	42 $\pm$ 5
ТРД-9	РТ	Агидол-1	30	Агидол-1	40 $\pm$ 5
ТРД-10	РТ	Агидол-1	32	Агидол-1	37 $\pm$ 5
ТРД-11	РТ	Агидол-1	30	Агидол-1	31 $\pm$ 4
ТРД-12	РТ	Агидол-1	40	Агидол-1	32 $\pm$ 4
ТРД-13	РТ	Агидол-1	40	Агидол-1	34 $\pm$ 4

Таблица 8. Окончание

Шифр образца	Марка топлива	Согласно паспортам качества производителя		Обнаруженная присадка	Результат количественного определения ($C_m \pm \Delta$) $\times 10^4$, мас.% ($P = 0.95, n = 2$)
		марка присадки	содержание, $C_m \times 10^4$, мас.%		
ТРД-14	ТС-1	—	Отсутствие	-	ниже ПО
ДТ-1	ДТ-А-К4	Агидол-1	54	Агидол-1	50 ± 6
ДТ-2	ДТ-А-К4оп	Агидол-1	54	Агидол-1	56 ± 6
		Агидол-3	50	Агидол-3	46 ± 2
АБ-1	АИ-92-К5	Агидол-12	50–1500	Агидол-0	1.2 ± 0.1
				Агидол-1	20 ± 2
АБ-2	АИ-92-К5	Агидол-12	до 1500	Агидол-0	2.0 ± 0.2
				Агидол-1	62 ± 8
АБ-3	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-4	АИ-92-К5	Агидол-1	до 800	Агидол-1	111 ± 14
АБ-5	Регуляр – 92-К5	Агидол-1	до 25	Агидол-1	24 ± 3
	АИ-92-К5				
АБ-6	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-7	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-8	АИ-92-К5	—	Отсутствие	—	ниже ПО
АБ-9	АИ-92-К5	Агидол-1	до 25	Агидол-1	ниже ПО

реактивных двигателей и опытных образцах дизельного топлива в основном соответствуют данным, указанным в паспортах качества производителя. Исключение стал образец ТРД-3, где полученные экспериментальные значения, и величины, представленные производителем, заметно различались. Можно предположить, что это свидетельствует о недостаточной равномерности распределения присадки по всему объему вырабатываемой партии топлива. Обнаружение в образцах топлив для реактивных двигателей ТРД-2 и ТРД-5 следовых количеств Агидола-3 по всей видимости связано с особенностями технологии производства Агидола-1.

В случае автомобильных бензинов следует отметить, что в паспортах качества указываются предельные значения содержания присадок. Так, из пяти исследованных образцов, только в одном образце (АБ-5) экспериментально определенные значения содержания антиокислительных присадок оказались близкими к величинам, указанным в паспортах качества.

Как уже отмечалось выше, погрешность определения присадки Агидол-12 существенно больше за счет неопределяемых компонентов. Поэтому можно предположить, что ее содержание в образцах АБ-1 и АБ-2 выше реально определенных значений на 10–15%. Также в образце был обнаружен Агидол-0, который не был идентифицирован при анализе присадки Агидол-12, что еще раз подчеркивает возможную вариабельность ее состава в зависимости от используемой технологии производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика количественного определения антиокислительных присадок 2,6-ди-(*трет*-бутил)фенола, 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-метилфенола и 2,6-ди-(*трет*-бутил)-4-(N,N-диметиламинометил)фенола в бензине, дизельных и реактивных топливах с помощью сочетания газовой хроматографии и масс-спектрометрии с ионизацией электронами с мониторингом ха-

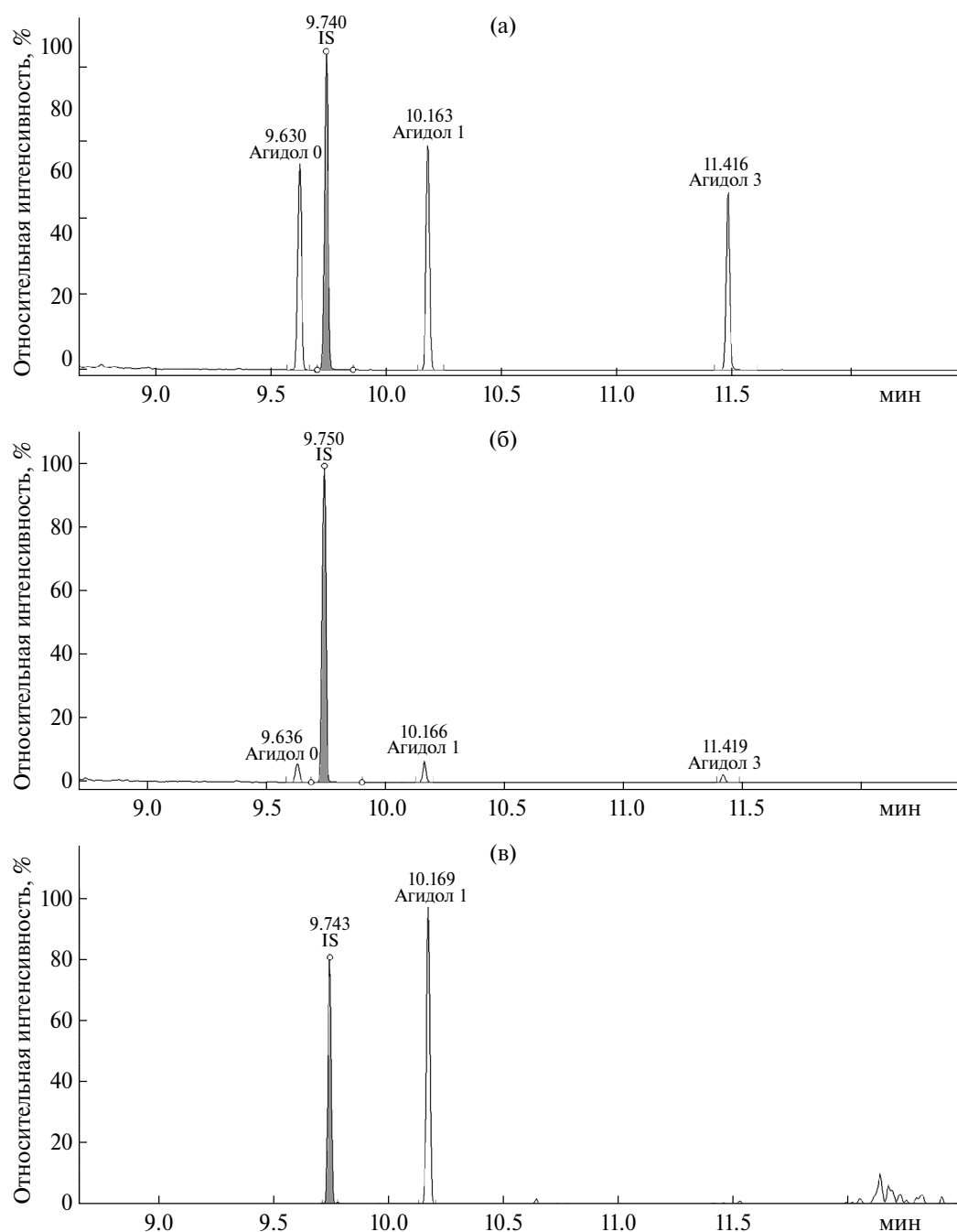


Рис. 1. Хроматограммы целевых аналитов (Агидола-0, -1 и -3) и внутреннего стандарта (IS) по сумме характеристич-ных ионов. Буквами на рисунке обозначены хроматограммы полученные в результате анализа: (а) — образца контро-ля качества с высокой концентрацией (ВК); (б) — образца контроля качества с низкой концентрацией (НК); (в) — об-разца авиационного керосина содержащего антиокислительную присадку Агидол-1.

рактических ионов. Предложенный под-ход не требует предварительной пробоподго-товки и анализируемое топливо после добавки внутреннего стандарта может сразу вводиться в газовый хроматограф с масс-селективным де-

тектором, в качестве которого в работе исполь-зовался прибор отечественного производства. Определение аналитических параметров нового способа анализа подтвердило его низкие пре-делы обнаружения и количественного опреде-

ления, что позволяет применять его не только для рутинного контроля качества, но и при экспериментах для изучения изменений в содержании присадок при хранении или различных воздействиях на моторные топлива. Методика опробована на различных образцах коммерчески доступных топлив, полученные результаты в целом соответствуют паспортным значениям. По нашему мнению, разработанная методика или ее аналоги необходимо внедрять на нефтеперерабатывающих предприятиях для контроля качества производимой продукции и предоставление потребителю достоверной информации о содержании антиокислительной присадки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИНХС РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП „Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии“ ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Борисов Р.С. является членом редколлегии журнала „Нефтехимия“, другие авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Половков Николай Юрьевич к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9898-6116>

Султанова Мадина Утимуратовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Борисов Роман Сергеевич к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8203-7055>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Batts B.D., Fathoni A.Z.* A literature review on fuel stability studies with particular emphasis on diesel oil // *Energy Fuels*. 1991. V. 5. № 1. P. 2–21. <https://doi.org/10.1021/ef00025a001>
2. *Xiong Y., Su P., Zhou J., Qi S.* Research on the rate prediction model of diesel oxidation in storage //

Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 51. P. 115–120. <https://doi.org/10.3303/CET1651020>

3. *Pedley J.F., Hiley R.W., Hancock R.A.* Storage stability of petroleum-derived diesel fuel: 1. Analysis of sediment produced during the ambient storage of diesel fuel // *Fuel*. 1987. V. 66. № 12. P. 1646–1651. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90356-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90356-5)
4. *Worstell J.H., Daniel S.R.* Deposit formation in liquid fuels. 2. The effect of selected compounds on the storage stability of Jet A turbine fuel // *Fuel*. 1981. V. 60. № 6. P. 481–484. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(81\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90108-3)
5. *Skolniak M., Bukrejewski P., Frydrych J.* Analysis of changes in the properties of selected chemical compounds and motor fuels taking place during oxidation processes // *Storage Stability of Fuels* / ed. Biernat K. InTech, 2015. <https://doi.org/10.5772/59805>
6. *Mužíková Z., Procháska F., Pospíšil M.* Storage stability of FCC light cycle oil // *Fuel*. 2010. V. 89. № 11. P. 3534–3539. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.019>
7. *Pullen J., Saeed K.* An overview of biodiesel oxidation stability // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 8. P. 5924–5950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.024>
8. *Grishin D.F.* Depressant, antiwear, and antioxidant additives to hydrotreated diesel fuels with low and ultralow sulfur content (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 10. P. 813–825. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100097>
9. *Zhao L., Zhang X., Pan L., Liu J.* Storage period prediction and metal compatibility of endothermic hydrocarbon fuels // *Fuel*. 2018. V. 233. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.034>
10. *Popova T.V., Vishnyakova T.P., Yurechko V.V., Frolov V.I.* Oxidizability and stabilization of ecologically clean diesel fuel // *Chem Technol Fuels Oils*. 1995. V. 31. № 3. P. 116–120. <https://doi.org/10.1007/BF00723928>
11. *Алексанян К.Г., Стоколос О.А., Солодова Е.В., Зайцева А.В. Ю.Н., Салманов С.Ю., Яруллин Н.Р., Налетова, Ми Э.Р.* История развития и применения антиокислительных присадок для топлив и масел // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9–10. С. 120–125. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186109-10.5848>
12. *Shi Y.G., Su B., Gong H.F., Xue Y.* Use differential pulse voltammetry for determining the 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol in jet fuels // *AMR*. 2012. V. 455–456. P. 716–720. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.455-456.716>

13. Казьмина Е.В., Смагунова А.Н., Бутина Н.П., Коржова Е.Н. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки Агидол-1 в растворах, используемых для введения ее в дизельное топливо // Аналитика и контроль. 2013. V. 17. № 3. P. 345–350. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2013.17.3.012>
14. Hayes G.E., Hillman D.E. Determination of 2,6-di-tert.-butyl-4-methylphenol in aviation turbine fuel by liquid chromatography with electrochemical detection // J. Chromatogr. A. 1985. V. 322. P. 376–379. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)97699-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)97699-X)
15. Чернышева А.В., Красная Л.В., Приваленко А.Н., Гаврилов П.А., Зуева В.Д. Определение присадки Агидол-1 в топливах для реактивных двигателей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Ж. анал. химии. 2020. V. 75. № 5. P. 438–441. <https://doi.org/10.31857/S0044450220030032>
16. Borisov R.S., Kulikova L.N., Zaikin V.G. Mass spectrometry in petroleum chemistry (Petroleomics) (Review) // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 10. P. 1055–1076. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100025>
17. Pearson C.D. Determination of phenolic antioxidants in JP-5 jet fuels by gas chromatography-mass selective detection // J. Chromatogr. A. 1988. V. 449. P. 440–447. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)94407-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)94407-8)
18. Webster R.L., Rawson P.M., Evans D.J., Marriott P.J. Synthetic phenolic antioxidants in middle distillate fuels analyzed by gas chromatography with triple quadrupole and quadrupole time-of-flight mass spectrometry // Energy Fuels. 2014. V. 28. № 2. P. 1097–1102. <https://doi.org/10.1021/ef402144v>