

УДК 543.544.45:665.733.5

В. А. ГЕРАСИМЕНКО, В. М. НАБИВАЧ, И. Н. ДУМИЧ

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕНЗИНАХ

Показано, що вітчизняні бензини характеризуються підвищеним вмістом ароматичних вуглеводнів, у тому числі й токсичного бензолу.

Для зниження рівня забрудненості атмосферного повітря міст необхідне запровадження стандарту, який би обмежував концентрацію бензолу у бензинах до 2 %, а загальний вміст ароматичних вуглеводнів до 40 %.

It is demonstrated the high arenes maintenance and the toxic benzene one in the national benzines. In order to diminish of an air pollutions level at the cities it is necessary to put into operation the standard which should limit both the general maintenance of an aromatic hydrocarbons up to 40 % and the benzene containing up to 2 %.

Качество бензинов, в том числе их антидетонационная стойкость, в значительной степени зависит от состава и количества ароматических углеводородов, доля которых в бензинах может достигать 50–60 %. Вопрос определения содержания ароматических углеводородов в бензинах в настоящее время приобрел особо актуальное значение в связи с экологическими проблемами городов, загрязнение атмосферы которых выхлопными газами автомашин достигло критического уровня. Так, объем выхлопных газов в общей эмиссии вредных выбросов в городскую атмосферу Одессы и Харькова превышает 60 %, Львова – 80 %, Киева – 85 % [1,2]. В 21-ом городе Украины, где концентрация вредных веществ в атмосфере превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в 15 раз, более 30 % общего объема вредных выбросов приходится на долю автотранспорта [3]. Высокая токсичность выхлопных газов автомобилей во многом определяется присутствием в их составе более 40 полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), среди которых превалирует сильнейший канцероген – 3,4-бензпирен (БП). Среднегодовая концентрация БП в воздушной среде таких городов, как Днепропетровск, Киев, Кривой Рог, превышает ПДК в 4–7 раз, а максимально достигнутая концентрация БП зафиксирована на уровне 13–21 ПДК [3, 4].

Показано [5], что концентрация БП в выхлопных газах возрастает с повышением содержания ароматических углеводородов в исходном топливе. Ситуация с качеством бензинов осложняется тем, что действующие стандарты и ТУ [6]

не регламентируют суммарное содержание ароматических углеводородов в бензинах отечественного производства, что создает благоприятные условия для производителей низкокачественных и высокотоксичных бензинов, в частности, на основе коксохимического сырья [7].

Целью работы является разработка газохроматографической методики количественного определения содержания ароматических углеводородов в бензинах и исследование бензинов различного производства по этому показателю.

Для определения ароматических углеводородов в составе бензина наиболее эффективны газохроматографические колонки с полярными неподвижными фазами: полиэтиленгликоль 20М [8], цианэтилсодержащие фазы – 1,2,3,4,5,6-гексакис-(2-цианэтокси)гексан и нитрилсиликон OV-275 [6], которые обеспечивают селективное отделение ароматических углеводородов от близкокипящих насыщенных, олефиновых и нафтеновых углеводородов.

Расшифровка состава сложных смесей хроматографическим методом требует огромного числа чистых веществ эталонов или наличия обширного банка данных по их параметрам удерживания. Для формирования такого банка данных могут быть использованы опубликованные в литературе индексы удерживания (ИУ). Однако их непосредственное применение затруднено ввиду существования межлабораторного различия, обусловленного влиянием межфазной сорбции. Для преодоления этого затруднения предложены [9] линейные корреляции между экспериментально найденными (I_3) и опубликованными в литературе ($I_{л}$) индексами удерживания, которые позволяют производить их взаимный пересчет:

$$I_3 = A + BI_{л} \quad (1)$$

Так, например, большая величина различия между ИУ алкилбензолов, измеренными на полиэтиленгликоле 20М [10,11], составляющая около 32 е. и., исключает их непосредственное межлабораторное использование (табл.1). В то же время применение корреляционной зависимости (1) позволяет проводить взаимный пересчет ИУ алкилбензолов с погрешностью около 1,2 е. и., что соответствует критерию надежности идентификации для полярных неподвижных фаз [12]. Дополнительным преимуществом полиэтиленгликолевых неподвижных фаз (НФ) является наличие большого объема опубликованных данных по ИУ ароматических углеводородов [13].

Следует отметить, что бензол и его низшие гомологи на полиэтиленгликоле 20М элюируются в области алифатических углеводородов состава C_9 – C_{12} , содержание которых в бензинах составляет 1 %, и при недостаточно высокой эффективности разделяющей системы (например, в случае насадочных колонок) может осложнить количественное определение ароматики.

Этого недостатка лишены цианэтильные НФ, высокая полярность которых способствует сильному удерживанию алкилбензолов, и они элюируются в области высококипящих алифатических углеводородов состава C_{12} – C_{14} , содержание которых в бензинах незначительно и не оказывает заметного влияния на точность количественного определения ароматических углеводородов. Од-

нако цианэтильные НФ также обладают недостатками. Так, для них характерно наибольшее межлабораторное различие параметров удерживания анализируемых соединений, достигающее 68 е.и. в случае ароматических углеводородов (табл.1). Корреляционная зависимость вида (1) в случае цианэтильных НФ также характеризуется недопустимо большой величиной стандартного отклонения – 6.2 е. и., что не соответствует критерию надежности идентификации для полярных НФ [12]. Кроме того, из различных литературных источников следует, что наблюдается даже несовпадение порядка элюирования некоторых алкилбензолов. Так, согласно данным Сояка [14], о-ксилол отделяется от изомерных бутилбензолов, по данным Папазовой [15], о-ксилол элюируется совместно с изобутилбензолом, а по данным Матисовой [16], о-ксилол элюируется совместно со втор-бутилбензолом. Различный порядок элюирования также отмечен для тетраметил- и дилэтилбензолов, изомерных бутилбензолов (табл.1). Следовательно, идентификация высших алкилбензолов по опубликованным параметрам удерживания на этих неподвижных фазах затруднительна.

В этой связи представляется целесообразным использование цианэтильных НФ только для общего определения содержания ароматических углеводородов, без детальной расшифровки содержания высококипящих гомологов, особенно изомеров состава $C_{10}-C_{11}$.

Исследования проводили на газовом хроматографе модели 3700 с колонкой из нержавеющей стали длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм с 20 % трис-(2-циантокси) пропана (ТРИС) на целите-545 зернения 60–80 меш. Газ-носитель – азот, температура колонки 90 °С. В этих условиях все неароматические углеводороды элюируются перед бензолом и не мешают определению ароматических углеводородов. Расчет содержания ароматических углеводородов проводили методом внутренней нормализации. Результаты анализа проб бензинов различного происхождения представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что суммарное содержание ароматики в бензинах отечественных НПЗ составляет 56–62 %, а в бензинах КХЗ оно еще выше – 76–78 %. Это почти в 2 раза больше, чем в зарубежном топливе. Существенно уступает зарубежным и другой показатель отечественных бензинов – концентрация токсичного бензола, которая колеблется в пределах 3,5–6,5 % для бензинов НПЗ и достигает 26–33 % для бензинов КХЗ. Это обстоятельство обуславливает повышенную токсичность отечественных бензинов.

Хотя ароматические углеводороды характеризуются высокими антидетонационными показателями, ряд физико-химических и эксплуатационных свойств бензинов при увеличении содержания ароматики ухудшается. В частности, повышаются вязкость, плотность, гигроскопичность, температура замерзания, нагарообразование, ухудшаются пусковые свойства. Все это приводит к преждевременному износу двигателей автомашин и загрязнению атмосферного воздуха выбросами канцерогенных ПАУ.

Таблица 1. Индексы удерживания ароматических углеводородов на полярных неподвижных фазах при 90 °С

Углеводороды	ПЭГ-20М		ТРИС		
	[10]	[11]	[14]	[15]	Данные авторов
1	2	3	4	5	6
Бензол	933,4	960,3	1147,8	1137,0	1252
Толуол	1027,1	1056,5	1239,4	1185,9	1342
Этилбензол	1111,1	1141,3	1311,2	1244,9	1417
м-Ксилол	1124,3	1154,5	1326,8	1261,2	1426
п-Ксилол	1118,6	1148,7	1323,5	1255,3	1426
о-Ксилол	1164,9	1197,1	1381,7	1317,6	1488
Изопропилбензол	1154,9	1186,3	1340,6	1275,2	—
Н-Пропилбензол	1190,3	1220,5	1372,1	1306,7	—
Мезитилен	1220,3	1253,6	1409,9	1346,5	1511
Псевдокумол	1253,1	1289,0	1459,3	1398,1	—
Изобутилбензол	1215,9	1251,7	1385,2	1317,6	—
втор-бутилбензол	1227,2	1253,1	1393,8	1329,6	—
н-Бутилбензол	1284,0	1319,1	1454,2	1392,8	—
1,3-Диэтилбензол	1275,8	1308,1	1450,3	1396,0	—
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1380,1	1421,2	1585,7	1523,8	1684
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1387,9	1430,1	1592,7	1529,0	—

Таблица 2. Содержание ароматических углеводородов в бензинах различного производства, мас. %

Страна, город, завод и марки бензинов		Бензол	Толуол	Алкил-бензолы C_8-C_{10}	Сумма ароматики C_6-C_{10}
1		2	3	4	5
Украина					
Нефтеперерабатывающие заводы:					
Дрогобыч	А-76	3,4	10,2	36,3	49,9
	АИ-93	2,1	11,2	45,1	58,4
Кременчуг	А-76	5,0	14,8	36,6	56,4
	АИ-92	3,2	14,8	39,1	57,1
Лисичанск	А-80	4,6	13,6	44,1	62,3
Надворная	А-80	6,5	12,4	37,4	56,3
	АИ-92	5,4	17,6	37,6	60,6
	АИ-95	3,9	15,7	37,3	56,9
Херсон	А-76	5,5	15,9	38,3	59,7
Коксохимические заводы:					
Днепродзержинск	А-76	23,7	17,8	9,2	50,7
Запорожье	А-76	26–33	35–40	10–11	76–78

1	2	3	4	5
США				
Этилированный бензин	1-2	4-20	11-20	26-33
Неэтилированный бензин	1-2	7-11	18-31	28-43
Премиум АИ-98	0,9-1,3	5,9-20,1	20,7-29,6	36,8-44,3
Финляндия				
BE-95	2	15	3-18	31-40

1. Кучерявий В. П. Урбоекологія. – Львів: Світ, 1999. – 360 с.
2. Хейло Т. О. Основні аспекти вивчення та поліпшення стану довкілля у м. Києві // Чистота довкілля у нашому місті. Тези доп. міжнародної конф. Львів. – 1999. – С. 3.
3. Кораблева А. И. Влияние автотранспорта на окружающую среду // Конструктивная экология и бизнес. – 1999. – №1-2. С. 19-21.
4. Янышева Н. Я., Киреева И. С., Донина И. Л. К вопросу о содержании ПАУ в воздушном бассейне городов и оценке их возможностей канцерогенной опасности // Гигиена населенных мест. – Киев, 1983. – № 22, – С. 50-54.
5. Obuchi A., Ohi A., Aoyama H. Control for pollutant emission from diesel engine vehicles by fuel modification // J. Japan Petrol. Inst. – 1985. – 28, №6. – P. 455-462.
6. ГОСТ 29040-91. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов. – М.: Издательство стандартов. 1992. – 10 с.
7. Андрианов В. Металурги делают бензин // Кокс и химия. – 1993. – № 2. – С. 49.
8. ГОСТ 30557-98. Бензины автомобильные. Метод определения индивидуального и суммарного содержания ароматических углеводородов. – Минск. – 1998. – 8 с.
9. Вигдергауз М. С., Пахомова В. И. Использование литературных значений индексов удерживания для хроматографической индентификации органических веществ // Зав. лаб. – 1986. – 52, № 7. – С. 19-22.
10. Doring C. E., Estel D., Fischer R. Kapillar-gaschromatographische Charakterisierung von C10-bis C12 -Aromaten // J. Prakt. Chem. – 1974. – 316, № 1. – S. 1-12.
11. Toth T. Use of capillary gas chromatography in collecting retention and chemical mixtures // J. Chromatogr. – 1983. – 279. – P. 157-165.
12. Березкин В. Г., Герасименко В. А., Набивач В. М. Оценка межлабораторного использования индексов удерживания ароматических углеводородов // Журн. аналит. химии. – 1996. – 51, № 4. – С. 410-417.
13. Богословский Ю. И., Анваер Б. И., Вигдергауз М. С. Хроматографические постоянные в газовой хроматографии. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 192 с.
14. Sojak L., Rijks J. A. Capillary gas chromatography of alkylbenzenes // J. Chromatogr. – 1976. – 119. – P. 505-521.
15. Papazova D., Milina R. Capillary gas chromatography of raw material for production of petropolymer resins // Chem. anal. – 1983. – 28, № 6, – P. 771-777.
16. Matisova E., Rukriglova M., Krupcik J. et al. Identification of alkylbenzenes up to C₁₂ by capillary gas chromatography and combined gas chromatography - mass spectrometry // J. Chromatogr. – 1988. – 455. – P. 301-309.