



УДК 543.54+64

Газохроматографическое определение серосодержащих компонентов дизельного топлива с использованием твердофазной экстракции и фракционного элюирования

Николаев А.В., Карцова Л.А.

Санкт-Петербургский государственный университет. 198504 Санкт-Петербург

Даванков В.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 3.02.2011 г.

Аннотация

Обсуждается способ газохроматографического определения серосодержащих компонентов дизельного топлива (ДТ) с использованием твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле с последующим фракционным элюированием и ГХ-анализом с пламенно-фотометрическим детектированием. Показано, что проведение фракционного элюирования на сверхсшитом полистироле *Purosep-200* приводит к практически полному удалению алканов из образца ДТ, а использование принципа лигандного обмена в условиях ТФЭ на сульфокатионите MN-502, модифицированном катионами Ag⁺ с последующим фракционным элюированием позволяет в значительной степени разделить арены и серосодержащие ароматические соединения. На основании полученных результатов предложена методика определения серосодержащих компонентов в образцах дизельного топлива.

Ключевые слова: серосодержащие компоненты дизельного топлива, ГХ, твердофазная экстракция, сверхсшитый полистирол, лигандный обмен.

Gasochromatographic (GC) determination of sulfur compounds in diesel fuel with use of solid-phase extraction on hyperbranched polystyrene with the subsequent fractional elution and gasochromatographic analysis with flame-photometric detection is discussed. It is shown, that fractional elution on hyperbranched polystyrene *Purosep-200* leads to almost full removal of alkanes from sample of diesel, and of the using of ligand exchange principles in the conditions during the solid-phase extraction on cationexchange MN-502, modified by silver cations with the subsequent fractional elution allows to separation substantially arenas and sulfur aromatic compounds. On the basis of the obtained results the method of determination of sulfur compounds in the diesel fuel is suggested

Keywords: sulfur compounds in diesel fuel, GC, solid-phase extraction, hyperbranched polystyrene, ligand exchange

Введение

Одной из важнейших задач контроля качества нефти и продуктов её переработки является определение в них содержания серы, присутствие которой приводит к целому ряду негативных последствий. Активные сернистые соединения, такие как *сероводород* и *меркаптаны*, вызывают сильную коррозию топливной

системы двигателей и транспортных емкостей. Загрязненность сероорганическими соединениями нефтепродуктов, используемых в промышленном органическом синтезе и подвергаемых каталитическим превращениям, отрицательно влияет на срок службы катализаторов.

«Неактивные» сернистые соединения (*тиофены, тетрагидротиофены, сульфиды, дисульфиды*) коррозии не вызывают, но при их сгорании образуются оксиды серы SO_2 и SO_3 , под действием которых происходит быстрый коррозионный износ деталей двигателей.

Многие ароматические органические соединения серы являются мутагенами или канцерогенами [1].

Таким образом, возникает задача строгого контроля содержания серы в нефти и продуктах её переработки. Для того, чтобы охарактеризовать сернистые соединения в дизельном топливе, необходимо разработать методику выделения этих компонентов из топлива. Эффективным методом отделения серосодержащих веществ от углеводородов топлива могла бы оказаться твердофазная экстракция с применением принципа лигандного обмена [2 – 5].

Эксперимент

Твердофазная экстракция на сверхсшитом полистироле

В качестве сорбента при проведении твердофазной экстракции выбран сверхсшитый полистирол Purosep-200. Сорбентом (3 г) заполняли мерную пипетку на 5 мл, в нижний конец которой был помещен ватный тампон, который далее промывали 10 мл хлористого метилена, высушивали в течение минуты под вакуумом водоструйного насоса и далее кондиционировали 10 мл гексана.

Образец дизельного топлива растворяли в гексане (1:5, объемн.) и вносили в колонку (1 мл). Далее промыванием 4 мл гексана элюировали алканы, после чего хлористым метиленом (1 мл) десорбировали органические серосодержащие соединения и полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ).

Анализ элюата проводили на газовом хромато-масс-спектрометре (ГХМС) Shimadzu GCMS 2010.

Проведение эксперимента по лигандному обмену, в режиме твердофазной экстракции

В качестве сорбента нами выбран сульфированный сверхсшитый полистирол (MN-502). Сорбент предварительно измельчали в мельнице и затем седиментацией удаляли наиболее мелкие и крупные частицы. Полученный сорбционный материал имел размеры зерен 50-200 мкм. Затем его модифицировали катионами металлов, используя водные растворы солей AgNO_3 или PdCl_2 .

Модифицирование сорбента ионами Ag^+

Навеску подготовленной смолы (~3г) вносили в мерную пипетку на 5 мл, в нижний конец которой был помещен ватный тампон. Через сорбент, предварительно кондиционированный спиртом, в течение 2 ч пропускали 150 мл 0.05 М водного раствора нитрата серебра, затем – промывали 10 мл воды и высушивали в сушильном шкафу при температуре – 80 °С. После пропускания 10 мл хлористого метилена и высушивания под вакуумом водоструйного насоса (2 мин) колонку кондиционировали гексаном (10 мл).

Модифицирование сорбента ионами Pd^{2+}

Навеску сорбента (~3г) добавляли к 150 мл 0.05 М водного раствора PdCl_2 , и смесь перемешивали в течение 12 ч. После чего сорбент отфильтровывали,

высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С и помещали в мерную пипетку на 5 мл. Подготовленную колонку с сорбентом промывали 10 мл хлористого метилена, высушивали под вакуумом водоструйного насоса (2 мин) и далее кондиционировали 10 мл гексана.

Фракционное элюирование компонентов образца

Образец дизельного топлива растворяли в гексане (1:5,объемн.), и затем 1 мл приготовленного раствора помещали в пипетку, содержащую модифицированный сорбент. Далее через сорбент последовательно пропускали 2 мл гексана, 4 мл раствора гексан-хлористого метилена (10:1,объемн.) и 1 мл хлористого метилена.

Содержимое фракции элюата с хлористым метиленом анализировали на ГХМС Shimadzu GCMS-2010.

Количественный анализ

1 мл раствора образца (ДТ : гексан 1:5) вносился в колонку с сорбентом. Далее последовательно пропускали 2 мл гексана, 3 мл смеси гексан:хлористый метилен 10:1, серосодержащие компоненты элюировали 1 мл хлористого метилена. Эту последнюю фракцию анализировали на газовом хроматографе GC-2010 фирмы Shimadzu, оснащенный пламенно-фотометрическим детектором.

Результаты и их обсуждение

Основной проблемой при проведении количественного и качественного анализа дизельного топлива является многокомпонентность состава пробы (~200-300 соединений), при содержании сернистых соединений < 0,5%.

При выполнении качественного ГХ-анализа идентификация даже с использованием пламенно-фотометрического (ПФД) и масс-спектрометрического (МС)-детекторов без специальной пробоподготовки затруднена. Использование масс-фрагментографии не гарантирует корректной идентификации из-за сложности смеси, что было проверено нами в серии специальных экспериментов.

Были заданы 4 характеристических иона одного из серосодержащих компонентов образца дизельного топлива, после чего был проведен его анализ по этим ионам.

На масс-фрагментограмме зарегистрировано несколько интенсивных пиков, из которых только один соответствовал искомому компоненту. Остальные – образованы в результате фрагментации других компонентов.

Все это указывает на необходимость использования пламенно-фотометрического детектора (ПФД), селективного на серосодержащие органические соединения. При этом существует проблема гашения пламени, вызванная перекрыванием серосодержащих компонентов с углеводородами матрицы.

Для решения проблем, связанных с влиянием матрицы, мы рассмотрели два варианта:

– Использование ТФЭ на сорбенте Purosep 200 (*сверхсшитый полистирол*), обладающем повышенным сродством к ароматическим соединениям, с последующим фракционным элюированием аналитов.

– Фракционное элюирование сорбированных компонентов с использованием принципа лигандного обмена.

Весьма перспективной идеей определения серосодержащих компонентов на фоне углеводородов является применение в качестве этапа пробоподготовки селективной твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле Purosep-200.

В дизельное топливо добавляли тиофен, диметилдисульфид и бензотиофен, после чего полученный раствор разбавляли в 5 раз гексаном. Получили смесь с концентрацией компонентов ~ 100 ppm. Через подготовленный сорбент пропустили 1 мл этого раствора, а затем несколько раз – по 1 мл гексана. После каждого элюирования проводился газохроматографический анализ элюата.

Установлено, что для тяжелых серосодержащих соединений промывка гексаном позволяет довольно заметно разгрузить хроматограмму (пропускание 4 мл гексана не вымывает с сорбента диметилдисульфид и бензотиофен). Тиофен начинает элюироваться 3-им мл гексана, при этом образец не достаточно полно отмывается от алканов.

Следует отметить, что серосодержащие компоненты дизельного топлива представлены, в основном, бензотиофеном, дибензотиофеном и их гомологами.

При промывании сорбента 4 мл гексана достигалась максимальная степень очистки пробы от алканов и при этом не происходила потеря этих серосодержащих компонентов.

Далее необходимо было оптимизировать состав элюирующей системы для извлечения сернистых компонентов. Испытаны ацетонитрил, диэтиловый эфир и хлористый метилен. Результаты модельных экспериментов по степени извлечения бензотиофена с использованием различных растворителей представлены в табл. 1

Таблица 1.

Элюент	Ацетонитрил	Хлористый метилен	Диэтиловый эфир
Степень извлечения бензотиофена, %	82 \pm 5	94 \pm 6	87 \pm 5

Максимальная степень извлечения наблюдается в случае хлористого метилена.

Несмотря на значительную разгрузку хроматограммы при использовании ТФЭ на Ru/goser-200, дальнейшему качественному и количественному определению сернистых компонентов все же мешают полиароматические углеводороды, которые элюируются одновременно с серосодержащими органическими веществами.

Твердофазная экстракция, включающая селективное комплексообразование с участием сернистых соединений.

Для максимальной разгрузки хроматограммы от ПАУ и углеводородов мы провели серию экспериментов по твердофазной экстракции на сорбенте, модифицированном катионами металлов. В качестве катионообменной смолы взят сульфированный сверхсшитый полистирол (MN-502) со средним диаметром зерна 100 мкм.

Было решено использовать в качестве модификаторов соли Pd²⁺ и Ag⁺. Это обусловлено тем, что данные катионы являются мягкими кислотами и способны образовывать комплексы с серой в степени окисления -2.

При проведении процедуры модификации смолы катионами использовали рекомендации [6]. Таким образом, были приготовлены две катионообменные смолы: первая – с содержанием ионов Ag⁺ $\sim 3\%$, вторая – с содержанием ионов Pd²⁺ $\sim 2,5\%$.

Модельную смесь бензола, толуола и тиофена в гексане (1 мл) вносили в колонку с лигандообменной смолой. Далее проводили элюирование гексаном (последовательно по 1 мл); элюаты анализировали на хромато-масс-спектрометре GCMS 2010.

Результаты экспериментов на сорбенте, модифицированном ионами Pd(II), представлены на рис.1.

Тиофен удерживается сильнее, чем низшие ароматические углеводороды. К моменту выхода первых порций тиофена большая часть толуола (90%) и бензола (95%) уже извлечена.

Аналогичная серия экспериментов была проведена и на сорбенте, модифицированном ионами Ag⁺. Полученные нами результаты свидетельствуют об отсутствии существенных различий в свойствах приготовленных лигандообменных смол. При дальнейших анализах реальных образцов мы применяли смолу, модифицированную ионами Ag⁺, так как процедура подготовки сорбента более простая и дешевая.

Анализ реальных объектов

Подбор оптимальной элюирующей системы проводили следующим образом. Образец дизельного топлива растворяли в гексане в объемном отношении 1:5 и вносили в колонку. После того, как раствор впитался, пропускали элюент. В качестве элюирующих систем применяли смеси различных растворителей. Сначала осуществлялось элюирование чистым гексаном. Результаты показали, что удается полностью отделить предельные углеводороды. При этом элюируется и некоторое количество ПАУ.

Для извлечения серосодержащих компонентов необходимо было увеличить полярность элюирующей системы.

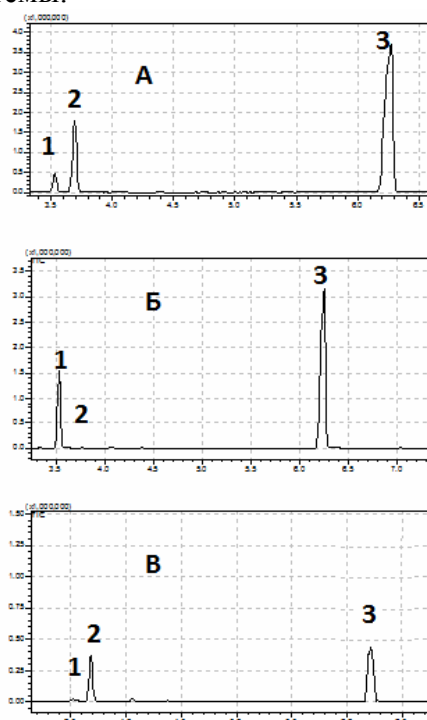


Рис. 1. Хроматограмма исходного образца (А) и элюатов модельной смеси (Б, В). 1-бензол; 2 – тиофен; 3 – толуол. Хроматограмма Б: элюат – гексан (4-й мл), В: элюат – гексан (5-ый мл). Условия анализа: газовый хромото-масс-спектрометр Shimadzu QR2010, колонка Equity-5 30м, г.-н.– гелий, V =1мл/мин. Т нач. 40 °С, выдержка 5 мин, нагрев 10 °С/мин, Т кон. 280 °С

Исследованы возможности трех таких систем: гексан-хлористый метилен (20:1, объемн.); гексан-хлористый метилен (10:1, объемн.) и гексан – хлористый

метилен (5:1, объемн.). Во всех случаях эксперимент проводился следующим образом: в колонку вносили образец, затем пропускали 2 мл гексана для элюирования алканов. Далее элюирование проводили подготовленными смесями растворителей. После выхода первых порций сернистых компонентов, оставшиеся – элюировали чистым хлористым метиленом.

Использованием системы гексан-хлористый метилен (20:1; 6 мл) не удалось достичь требуемой степени разделения ПАУ и серосодержащих компонентов. Неудовлетворительный результат получен и для смеси гексан – хлористый метилен в объемном соотношении 5:1: компоненты вымываются слишком быстро, и разделение не происходит. Лучшим оказался вариант гексан-хлористый метилен (10:1; 4 мл).

Анализ реальных образцов дизельного топлива (ДТ) проводили следующим образом: 1 мл образца ДТ, разбавленного гексаном в отношении 1:5 (объемн.), вносили в колонку. Далее пропускали 2 мл гексана, 3 мл смеси гексан-хлористый метилен 10:1, после чего серосодержащие компоненты и оставшиеся ПАУ элюировали 1 мл хлористого метилена.

Элюат анализировали на хромато-масс-спектрометре GC-2010 фирмы Shimadzu (Рис. 2).

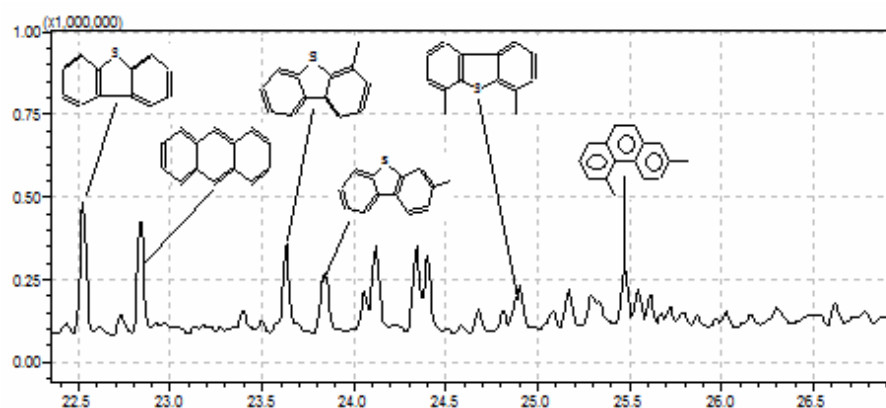


Рис. 2. Хроматограмма элюата хлористым метиленом дизельного топлива после проведения лигандного обмена на сорбенте, модифицированном ионами Ag^+ . Условия: газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu QP2010, колонка Equity-5 30м, г.н.- гелий, $V = 1 \text{ мл/мин}$. $T \text{ нач. } 40^\circ\text{C}$, выдержка 5 мин, нагрев 10°C/мин , $T \text{ кон. } 280^\circ\text{C}$

Полученные результаты указывают на возможность значительной разгрузки хроматограммы, что позволяет проводить качественную идентификацию серосодержащих компонентов.

Далее провели количественный хроматографический анализ реального образца дизельного топлива. Основные сложности связаны с влиянием компонентов матрицы на отклик пламенно-фотометрического детектора («гашение пламени») и отсутствием стандартных образцов. Поскольку процедура твердофазной экстракции позволяет сильно разгрузить хроматограмму и снизить до минимума влияние компонентов матрицы, проблему «гашения пламени» можно считать решенной.

При этом следовало решить проблему, связанную с отсутствием стандартных веществ. В специальных экспериментах подобрали оптимальные соотношения водорода и воздуха. Было показано, что отклик пламенно-фотометрического

детектора меняется незначительно при переходе от тиофена к бензотиофену. В табл. 2 приведены результаты анализа двух образцов дизельного топлива.

Таблица 2

	Концентрация серы, ppm
Образец 1	1620±270
Образец 2	2300±320

Заключение

- Предложен способ определения серосодержащих компонентов дизельного топлива с использованием процедуры твердофазной экстракции.
- Показано, что проведение твердофазной экстракции на катионообменной смоле MN-502, модифицированной ионами Ag^+ , позволяет добиться большей разгрузки образца топлива от мешающих компонентов, чем использование немодифицированного сверхсшитого полистирола.
- После проведения твердофазной экстракции возможно проведение количественного анализа с использованием ПФД, так как «гашения пламени» не происходит.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00902 а.

Список литературы

1. Michael G., Al-Rabiah H., Kadmi R., Al-Mojbel. Separation of sulfur compounds from a diesel fraction by ligand exchange chromatography// J. of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2007. V. 30. № 11. P. 1577 — 1601.
2. Ghaloum N., Michael G., Khan Z. Separation of sulfur compounds from vacuum gas oil distillates by ligand exchange chromatography// J. of Liquid Chromatography & Related Technologies. 2002. V. 25. № 9. P. 1409 — 1420.
3. Gundermann K.D., Ansteeg P., Glitsch A. Ligand exchange chromatography of coal extracts and coal products// Proceedings of International Conference on Coal Science. 1983. P. 631–634.
4. Nishioka N., Campbell R.M., Lee M.L., Castle R.N. Sulphur heterocycles in coal-derived products: relation between structure and abundance// Fuel. 1986. V. 65. P. 390–395.
5. Nishioka N., Campbell R.M., Lee M.L., Castle R.N. Isolation of sulphur heterocycles from petroleum- and coal-derived materials by ligand exchange chromatography// Fuel. 1986. V. 65. № 2. P. 270–275.
6. U. Pyell S. Schober G. Stork. Ligand-exchange chromatographic separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic sulfur heterocycles on a chelating silica gel loaded with palladium (II) or silver (I) cations// Fresenius J. Anal Chem. 1997. V. 359. P. 538-541.

Николаев Андрей Валерьевич – аспирант кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, тел. (812) 428-40-44

Карцова Людмила Алексеевна – д.х.н. профессор кафедры органической химии Санкт-Петербургского государственного университета, тел. (812) 428-40-44

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., профессор, заведующий лабораторией Института элементоорганических соединений РАН, Москва, тел. (499) 135-64-71

Nikolaev Andrey - postgraduate student of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail: ah-doc@yandex.ru

Kartsova Ludmila A. – Dr.Sc.Chem. the professor of organic chemistry department of chemical faculty, St. Petersburg state university, St. Petersburg, e-mail: kartsova@gmail.com

Davankov Vadim A. – Dr.Sc.Chem., Prof., Head of Department Institute of Organo-Element Compounds, Russ. Acad. Sci., Moscow