universiteta. Series 1. Matematika. Fizika [Science Journal of Volgograd State University. Series 1. Mathematics. Physics], 2005, no. 9, pp. 110–114.

7. Mashkovskiy M. D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicinal products]. Moscow, Novaya Volna Publ., 2004, 540 p.

8. *GAMESS – programmnyy paket dlya kvantovokhimicheskikh raschyotov* [GAMESS – software package for quantum-chemical calculations]. Available at: http://pro-spo.ru/-linux-e/2055-gamess.

9. Belikov V. G., Vergeychik T. Kh., Godyatskiy V. E., Tsybulina M. G., Rodovnichenko M. S., Klochkov S. V., Markova O. M. *Patent RF No. 2106617 Russian Federation. A method for quantifying procainamide*. Available at: http://www.findpatent.ru/patent/210/2106617.html.

10. Alykov N. M., Zolotareva N. V., Alykova T. V., Alykov N. N., Kudryashova A. E., Trubitsina V. N., Nasyrova A. A., Sangaeva R. I., Chukhrina V. V. Patent No. 2567311 Russian Federation. *A method for producing carbon-mineral sorbent from cane southern for cleaning aqueous media from organic and inorganic compounds*.

УДК 543.068.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В МОТОРНОМ ТОПЛИВЕ

Анастасия Александровна Котлова, студент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, bnastysha@yandex.ru

Илья Андреевич Белоус, студент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, iluha-ferrari@yandex.ru

Анастасия Вячеславовна Кияшко, студент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, nastyakiyashko@yandex.ru

Роман Сергеевич Едигарьев**,** магистрант, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, romanedigariev@yandex.ru

Юлия Александровна Очередко**,** кандидат технических наук, доцент, Астраханский государственный университет, Российская Федерация, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1, jocheredko@yandex.ru

Предложен метод экспрессного определения железа и марганца в моторном топливе, куда они могут попадать в результате коррозии деталей, а также в составе антидетонационных присадок. Метод позволяет с малой погрешностью проводить определения оперативно и вне лаборатории. Метод основан на визуальной контрастности цветового перехода при взаимодействии индикаторного средства с ионами железа и марганца, содержащимися в автомобильных бензинах. В основу положены хромогенные реакции железа и марганца с реагентами индикатора. Для этого обеспечивается повышенная прочность удерживания индикатора на носителе. Экспресс-определитель представляет собой поролоновые полоски, пропитанные индикаторными средствами на носителе. В качестве носителя использовался силикатный клей. Индикаторным средством на железо выступает о-фенантролин, на марганец – метапериодат калия. Предварительная подготовка к анализу заключается в одноразовом построении калибровочных прямых зависимости длины окрашенной зоны индикаторного средства от концентрации железа и марганца. Метод отличается сочетанием аналитических характеристик с экспрессностью и селективностью определения. Индикаторное средство может быть использовано для экспрессного определения железа и марганца в бензине как в стационарных лабораториях, так и на заправочных станциях.

Ключевые слова**:** моторное топливо, марганец, железо, о-фенантролин, метапериодат калия, индикаторное средство, экспрессность, селективность

ETERMINATION IRON AND MANGANESE CONTENT IN MOTOR FUELS

Kotlova Anastasiya A., student, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, bnastysha@yandex.ru

Belous Ilya A., student, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, iluha-ferrari@yandex.ru

Kiyashko Anastasiya V., student, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, nastyakiyashko@yandex.ru

Edigarev Roman S., undergraduate, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, romanedigariev@yandex.ru

Ocheredko Yuliya A., Ph.D. (Engineering), Associate Professor, Astrakhan State University, 1 Shaumyana Sq., Astrakhan, 414000, Russian Federation, jocheredko@yandex.ru

A method of express rapid determination of iron and manganese in motor fuels where they can fall due to corrosion of parts, as well as in the composition of antiknock additives has been proposed. This method permits to make determinations quickly and outside the laboratory with a small error. The method is based on the visual contrast of a color transition when an indicator interacts with iron and manganese ions contained in automobile gasoline. Chromogenic reactions of iron and manganese with the indicator reagents are based on the foundation of this method. The strength of the indicator on a bearer is increased for this. Express- qualifier is a foam strip which are impregnated with indicator means on a bearer. Silicate glue was used as a carrier. O-phenanthroline is an indicator means for iron and metaperiodate of potassium – for manganese. Preliminary preparation for the analysis consists in a one-off construction of calibration direct dependences of the length of the colored zone of the indicator means on the concentration of iron and on the concentration of manganese. The method is characterized by a combination of analytical characteristics with the expressiveness and selectivity of the determination. The indicator means can be used for the rapid determination of iron and manganese in gasoline both in stationary laboratories and at gas stations.

***Keywords*:** petrol, manganese, iron, o-phenanthroline, potassium metaperiodate, indication means, expressivity, selectivity

Пути поступления металлов, таких как железо и марганец, в моторное топливо могут быть разнообразны: коррозия резервуаров и трубопроводов, деталей систем питания двигателя, износ деталей перекачивающих устройств, а также вместе с октаноповышающими присадками: ферроценом и цимантреном.

Однако превышение допустимой концентрации железа и марганца приводит к нарушению работы топливных систем, повышенному износу деталей двигателя автомобиля: увеличению смолообразования, оседанию смол на клапанах двигателя, образованию нагара на свечах зажигания и т.д. В связи с этим необходим постоянный контроль содержания железа и марганца в топливе.

Многие методы определения железа и марганца в моторном топливе являются многостадийными, требуют использования повышенных температур, агрессивных химических реагентов, специального аппаратурного оформления, а также привлечения высококвалифицированных специалистов и могут быть использованы только в лабораторных условиях [1–10].

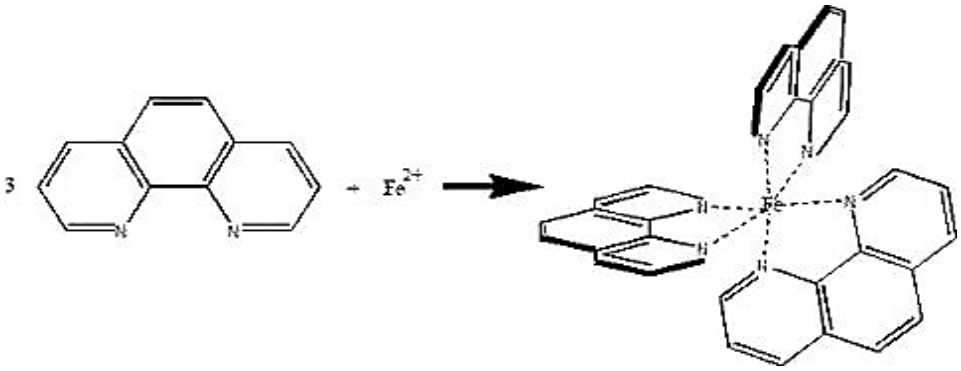
Кроме того, при просмотре научно-технической литературы и источников патентной информации не удалось найти данных о внелабораторном транспортабельном индикаторном средстве для одновременного определения марганца и железа в моторном топливе, которое было бы пригодно для оперативного проведения анализа бензина на месте взятия пробы.

В связи с этим целью явилось создание простого в исполнении, не требующего привлечения высококвалифицированных специалистов и сложного оборудования, экспресс-метода определения содержания железа и марганца в автомобильных бензинах непосредственно «на местах»: на автозаправочных станциях, базах, хранилищах и других предприятиях, производящих и потребляющих моторные топлива.

Предлагаемый тест-определитель представляет собой две полоски поролона: одна, пропитанная индикатором на марганец, и вторая, пропитанная индикатором на железо, склеенные между собой.

Индикаторный состав, используемый в способе определения содержания железа и марганца в автомобильном бензине, представляет собой индикатор на носителе. Носителем является силикатный клей. В качестве индикатора с одной стороны использовали иммобилизованный на носителе комплексообразователь железа (II) – о-фенантролин, образующий с железом (II) красный комплекс; с другой стороны использовали индикатор-окислитель – метапериодат калия, который при взаимодействии с марганцем образует продукт коричневого с розовым оттенком цвета.

Для определения железа (II) в моторном топливе использовали реакцию с индикатором о-фенантролином [11]:



Методика приготовления экспрессного индикатора на содержание железа (II) состоит в следующем. Для приготовления индикаторного средства на железо в химическом стакане смешивали 100 см^3 1%-го раствора фенантролина и 110 г силикатного клея. Приготовленным составом пропитывали заранее подготовленные поролоновые полоски длиной 15 см, шириной 1 см и толщиной 0,5 см.

Для построения градуировочного графика зависимости длина окрашенной зоны от концентрации железа, полученные полоски помещали на 1 см в пробирки, наполненные 7 мл раствора, содержащего железо (II) в различных концентрациях. Оставляли на 5 мин для впитывания раствора в поролоновую полоску. По истечению времени измеряли длину окрашенной зоны.

Концентрации железа (II) в растворах, используемые для построения градуировочного графика, и полученные при анализе длины окрашенной зоны приведены в таблице 1.

Таблица 1

Концентрация железа и получаемая длина окрашенной зоны

Концентрация Fe^{2+} в растворе, мг/дм^3	20	30	37	45	55
Длина окрашенной зоны, мм	19	28	35	43	52

По полученным данным построили градуировочный график, приведенный на рисунке 1.

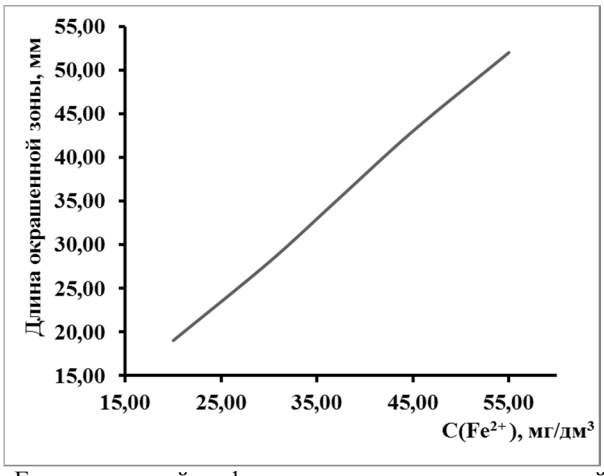
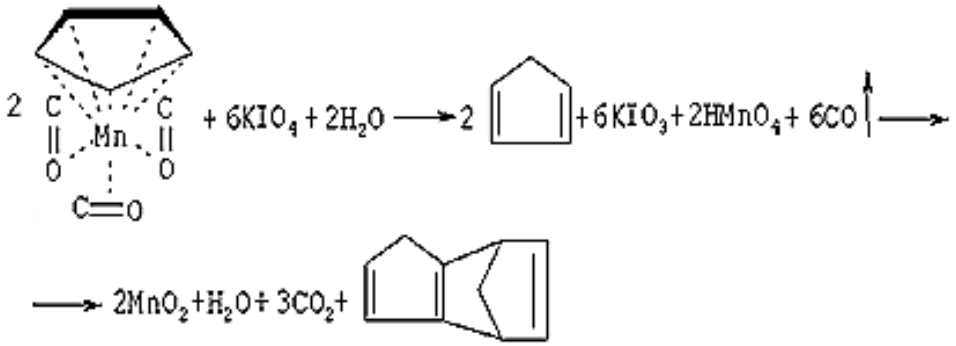


Рис. 1. Градуировочный график зависимости длины окрашенной зоны предложенного индикатора от концентрации железа

В основу определения марганца положена хромогенная реакция цимантрена с реагентом метапериодатом калия, который одновременно является и окислителем и индикатором [9]:



Методика приготовления экспрессного индикатора на содержание марганца состоит в следующем. Для приготовления индикаторного средства на марганец в химический стакан помещали 7 г KJO_4, перемешивали с небольшим количеством воды и добавляли в 110 г силикатного клея, перемешивали. Приготовленным составом пропитывали заранее подготовленные поролоновые полоски длиной 15 см, шириной 1 см и толщиной 0,5 см.

Для построения градуировочного графика зависимости длины окрашенной зоны от концентрации марганца, полученные полоски помещали на 1 см в пробирки, наполненные 7 мл раствора, содержащего марганец в различных концентрациях. Оставляли на 5 мин для впитывания раствора в поролоновую полоску. По истечению времени измеряли длину окрашенной зоны.

Концентрации марганца, используемые для построения градуировочного графика, и полученные при анализе длины окрашенных зон приведены в таблице 2.

Таблица 2

Концентрация Mn и получаемая длина окрашенной зоны

Концентрация Mn^{2+} в растворе, мг/дм^3	27,39	23,43	19,56	18,24	16,55	13,37	10,69
Длина окрашенной зоны, мм	70	65	58	56	53	47	43

По полученным данным построили градуировочный график, приведенный на рисунке 2.

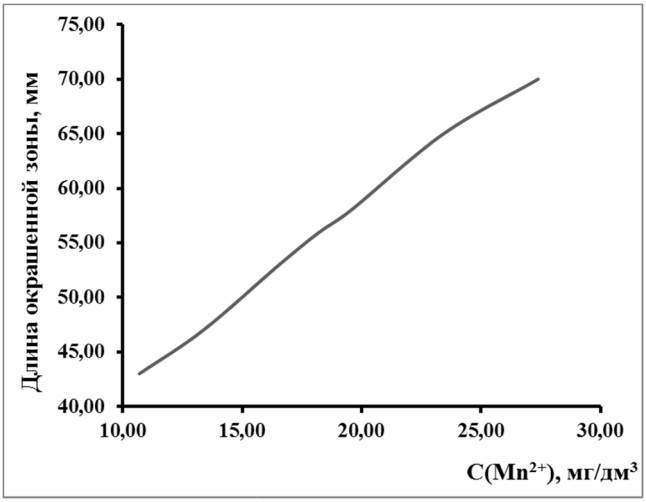


Рис. 2. Градуировочный график зависимости длины окрашенной зоны предложенного индикатора от концентрации марганца

Для подтверждения предложенной методики проведен анализ на содержание железа и марганца трех проб бензина Аи-92, отобранных на разных автозаправочных станциях, и одной пробы бензина Аи-95. В таблице 3 приведены значения концентрации марганца и железа в бензине, полученные предложенным методом и по ГОСТ Р 51925-2011 [1] и ГОСТ Р 52530-2006 [2].

Таблица 3

Результаты анализа бензинов на содержание марганца и железа

№ пробы бензина	Марка бензина	Концентрация марганца в бензине, мг/дм^3		Концентрация железа (II) в бензине, мг/дм^3	
		по предложенной методике	по ГОСТ Р 51925-2002	по предложенной методике	по ГОСТ Р 52530-2006
Проба 1	Аи-92	17,5	17,2	–	–
Проба 2	Аи-92	15,3	15,4	–	–
Проба 3	Аи-92	–	–	5,5	5,8
Проба 4	Аи-95	–	–	12,3	12,5

Как видно из таблицы 3, данные, полученные по предложенному методу, согласуются с данными, полученными по ГОСТ Р 51925-2011 и ГОСТ Р 52530-2006.

Таким образом, предложенный метод позволяет быстро и с малой погрешностью определять содержание марганца и железа в моторных топливах вне лабораторных условий.

Список литературы

1. ГОСТ Р 51925-2011. Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – Введ. 2013-07-01. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 8 с.

2. ГОСТ Р 52530-2006. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа. – Введ. 2007-01-01. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 6 с.

3. ***Понадий, О. М.*** Определение железа в автомобильном бензине. Определение / О. М. Понадий, В. Е. Емельянов, Е. В. Александрова, С. Н. Онойченко // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 5. – С. 51.

4. ***Островская, В. М.*** Экспрессное тест-определение железа (II) в водных средах реагентной индикаторной бумагой / В. М. Островская и др. // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 979–981.

5. ***Моросанова, Е. И.*** Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленовым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III)

в растворах / Е. И. Моросанова, А. А. Великородный, И. В. Никулин, Е. А. Пуганова, Ю. А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 539–545.

6. ***Понадий, О. М.*** Определение железа в автомобильном бензине / О. М. Понадий, В. Е. Емельянов, Е. В. Александрова, С. Н. Онойченко // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – № 5. – С. 51.

7. Пат. 2103678 РФ. Пластина для анализа компонентов жидких сред тест-методом / Амелин В. Г., Березкин В. Г. – № 99121921/04 ; заявл. 20.10.1999 ; опубл. 10.10.2000. – Режим доступа: http://www.findpatent.ru/patent/215/2157525.html, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

8. Пат. 2088917 РФ. Способ определения железа реактивной индикаторной бумагой / Виноградов В. Ю., Островская В. М., Королев Ю. С. – № 2004105547/04 ; заявл. 29.11.1994 ; опубл. 27.08.1997. – Режим доступа: http://www.findpatent.ru/patent/208/2088917.html, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.

9. ***Левин, А. А.*** Определение марганца в бензинах методом ИК-спектроскопии / А. А. Левин, С. Д. Лихтеров // Проблемы разработки, производства, оценки соответствия и применения горючесмазочных материалов и технических средств нефтепродуктообеспечения. – Москва, 2008. – С. 216–217.

10. ***Золотов, Ю. А.*** Химические тест-методы анализа / Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. Г. Амелин. – Москва : Эдиториал УРСС, 2002. – 302 с.

11. ***Алексеев, В. Н.*** Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Москва : Химия, 1972. – 504 с.

References

1. *GOST R 51925-2011. Gasolines. Determination of manganese by atomic absorption spectroscopy*. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 8 p.

2. *GOST R 52530-2006. Gasoline for automobiles. Photocolorimetric method for the determination of iron*. Moscow, Standartinform Publ., 2006, 6 p.

3. Ponadiy O. M., Emelyanov V. E., Aleksandrova E. V., Onoychenko S. N. Opredelenie zheleza v avtomobilnom benzine [Determination of iron in motor gasoline]. Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1996, № 5, p. 51.

4. Ostrovskaya V. M. et al. Ekspressnoe test-opredelenie zheleza (II) v vodnykh sredakh reagentnoy indikatornoy bumagoy [Express test-determination of iron (II) in aqueous media by reagent indicator paper]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2004, vol. 59, no. 9, pp. 979–981.

5. Morosanova E. I., Velikorodnyy A. A., Nikulin I. V., Puganova E. A., Zolotov Ju. A. Kserogeli, modificirovannye 1-(2-piridilazo)-2-naftolom i ksilenovym oranzhevym. Indikatornye trubki dlja opredelenija medi (II) i zheleza (III) v rastvorah [Xerogels modified with 1- (2-pyridylazo) -2-naphthol and xylenic orange. Indicator tubes for determination of copper (II) and iron (III) in solutions]. *Zhurnal analiticheskoy khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2000, vol. 55, no. 5, pp. 539–545.

6. Ponadiy O. M., Emelyanov V. E., Aleksandrova E. V., Onoychenko S. N. Opredelenie zheleza v avtomobilnom benzine [Determination of iron in motor gasoline]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils], 1996, no. 5, pp. 51.

7. Amelin V. G., Berezkin V. G. *Patent 2103678 Russian Federation. Plate for analysis of liquid media components by test method*. Available at: http://www.findpatent.ru/patent/215/2157525.html.

8. Vinogradov V. Yu., Ostrovskaya V. M., Korolev Yu. S. Patent 2088917 Russian Federation. Method of determination of iron by reactive indicator paper]. Available at: Режим доступа: http://www.findpatent.ru/patent/208/2088917.html.

9. Levin A. A., Likhterov S. D. Opredelenie margantsa v benzinakh metodom IK-spektroskopii [Determination of manganese in gasolines by IR spectroscopy]. *Problemy razrabotki, proizvodstva, otsenki sootvetstviya i primeneniya goryuchesmazochnykh materialov i tekhnicheskikh sredstv nefteproduktoobespecheniya* [Problems of development, production, conformity assessment and application of combustive-lubricating materials and technical means of oil products supply]. Moscow, 2008, pp. 216–217.

10. Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. Khimicheskie test-metody analiza. Moscow, Editorial URSS Publ., 2002, 302 p.

11. Alekseev V. N. Kolichestvennyy analiz [Quantitative analysis]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 504 p.