



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **70644** (13) **U**  
(51) МПК (2012.01)  
**G01N 21/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2011 12410</b>	(72) Винахідник(и): <b>Рокун Антоніна Миколаївна (UA), Лазарєва Катерина Володимирівна (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>21.10.2011</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.06.2012</b>	(73) Власник(и): <b>ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ,</b> вул. Університетська, 24, м. Донецьк, 83055 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.06.2012, Бюл.№ 12</b>	

## (54) СПОСІБ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА В БЕНЗИНІ

### (57) Реферат:

Спосіб спектрофотометричного визначення заліза в бензині включає екстракційне вилучення заліза з бензину у водну фазу розчином хлорного вапна та спектрофотометричне визначення заліза у вигляді комплексу з сульфосаліциловою кислотою. N-метиланілін видаляється з проб бензину 3-кратним промиванням розчином оцтової кислоти з концентрацією 1,0 моль/дм<sup>3</sup> при співвідношенні водної й органічної фаз 2:1 і часом екстракції 2 хвилини.

UA 70644 U



Корисна модель належить до аналітичної хімії заліза (II), заліза (III) і може бути використана для спектрофотометричного визначення заліза в бензинах, що містять присадки фероценового типу.

Для підвищення октанового числа в бензині разом з фероценом часто додають до 5,0 % (мас.) N-MMA. Для визначення фероцену у бензині використовують фотоколориметричний метод після пробопідготовки шляхом екстракції заліза, яке входить до складу фероцену, в водну фазу розчином хлорного вапна [1] та фотоколориметричний метод після пробопідготовки шляхом екстракції заліза в водну фазу сумішшю сірчаної кислоти та пероксиду водню при кип'ятінні [2]. Недоліком цих методів [1, 2] є використання тривалої стадії видалення N-метиланіліну (N-MMA), який заважає визначенню заліза.

Найбільш близьким за технічною сутністю і результатом, який досягається, до запропонованого є метод [1], що ґрунтується на багаторазовому відмиванні бензину, що містить N-MMA, 1 %-ним розчином щавлевої кислоти, а при наявності N-MMA і метилтретбутилового ефіру - насиченим розчином хлориду натрію, що містить 1 % щавлевої кислоти. З урахуванням операцій 6-кратних екстракцій та розподілів водної і органічної фаз пробопідготовка займає більше 1 години.

В основу корисної моделі поставлена задача одержання способу спектрофотометричного визначення заліза в бензині, у якому за рахунок видалення N-MMA із проби бензину за допомогою розчину оцтової кислоти скорочується час пробопідготовки, для практично повного вилучення N-MMA достатньо 3-х екстракцій.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення заліза в бензині, що включає екстракційне вилучення заліза з бензину у водну фазу розчином хлорного вапна та спектрофотометричне визначення заліза у вигляді комплексу з сульфосаліциловою кислотою, відповідно до корисної моделі, проводиться видалення N-MMA з проб бензину 3-кратним промиванням розчином оцтової кислоти з концентрацією 1,0 моль/дм<sup>3</sup> при співвідношенні водної й органічної фаз 2:1 і часом екстракції 2 хвилини.

При екстракції проби бензину розчином оцтової кислоти N-MMA утворює з оцтовою кислотою водорозчинну сіль, яка переходить у водну фазу на 99-100 %. Після видалення N-MMA із бензину екстрагують фероцен розчином хлорного вапна [1], при цьому залізо (III) переходить у водну фазу (екстракт) на 99-100 %. В екстракті визначають вміст заліза (III) у вигляді комплексу із сульфосаліциловою кислотою спектрофотометричним методом [1].

Приклади конкретного виконання

Якщо N-MMA вилучається із бензину не повністю, то при проведенні всіх стадій аналізу, навіть для бензину, що не містить заліза, на кінцевій стадії аналізу отримаємо забарвлений розчин, який буде мати певне світлопоглинання при його фотометруванні. Це призведе до систематичної похибки (завищеного результату аналізу). Тому далі для характеристики повноти видалення N-MMA представляли значення оптичної густини розчинів, що фотометрують, в спектральній області, оптимальній для визначення заліза (III). Оптична густина пропорційна концентрації N-MMA в аналізованому розчині.

Приклад 1. В ділильну воронку місткістю 50 см<sup>3</sup> вміщують бензин, який містить 1,0; 3,0; 5,0 % (мас.) N-MMA, додають 10,0 см<sup>3</sup> оцтової кислоти з концентрацією 1,37 моль/дм<sup>3</sup> та екстрагують протягом 2 хвилин. Після розділення фаз нижній водний шар відділяють, а до органічної фази додають нову порцію 10 см<sup>3</sup> оцтової кислоти. Стадію екстракції (відмивання) оцтовою кислотою проводять 1; 2; 3; 4 рази. Далі проводять стадії екстракції заліза з бензину розчином хлорного вапна та фотометрування отриманих розчинів, як представлено в [1]. Після відділення водного розчину оцтової кислоти в ділильну воронку додають 5,0 см<sup>3</sup> розчину хлорного вапна з концентрацією активного хлору 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, 1 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), струшують 2 хвилини. Після розділення фаз водний шар зливають у мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, додають 10 см<sup>3</sup> 10 %-го розчину сульфосаліцилової кислоти, потім додають порціями по 2-3 см концентрований розчин аміаку до отримання стійкого жовтого забарвлення. Доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою. Перемішують і витримують 10-15 хвилин. Визначають оптичну густина отриманого розчину на спектрофотометрі типу СФ або на фотоелектроколориметрі при довжині світлової хвилі в області (420±20) нм в кюветах з робочою довжиною стінки 30 мм. Концентрацію заліза знаходять за градувальним графіком.

Побудова градувального графіку. У мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> вміщують 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0; 15,0; 20,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину заліза (III) з концентрацією 0,01 мг/см<sup>3</sup>, що відповідає 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,10; 0,15; 0,20 мг заліза. У кожну колбу додають по 5,0 см<sup>3</sup> хлорного вапна з концентрацією активного хлору 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, 10,0 і см<sup>3</sup> 10 %-ого розчину сульфосаліцилової кислоти, потім додають порціями по 2-3 см<sup>3</sup> концентрований розчин аміаку до отримання стійкого жовтого забарвлення.

Перемішують і витримують 10-15 хвилин. Визначають оптичну густину отриманих градувальних розчинів на спектрофотометрі типу СФ або на фотоелектроколориметрі при довжині світлової хвилі в області  $(420 \pm 20)$  нм в кюветах з робочою довжиною стінки 30 мм. Як розчин порівняння використовують розчин, який містить всі реагенти, що і градувальні розчини, крім добавки стандартного розчину заліза.

Результати досліджень залежності оптичної густини від кількості промивань бензину представлені в таблиці 1. Чим менше отримане значення оптичної густини, тим більше ступінь вилучення N-MMA з бензину розчином оцтової кислоти. Найбільше вилучення спостерігається при 3-х екстракціях. Якщо промивати більше ніж 3 рази, то оптична густина не змінюється, тому найбільш прийнятний результат спостерігається при 3-х екстракціях.

Приклад 2. В ділительну воронку місткістю  $50 \text{ см}^3$  вміщують бензин, який містить 5,0 % (мас.) N-MMA, додають  $10,0 \text{ см}^3$  оцтової кислоти з концентрацією від 0,20 до  $4,95 \text{ моль/дм}^3$ , екстрагують протягом 2 хвилин. Далі проводять стадії екстракції розчином хлорного вапна і фотометрування отриманих розчинів як наведено в прикладі 1. Результати досліджень залежності оптичної густини від концентрації оцтової кислоти представлені в таблиці 2. Чим менше отримане значення оптичної густини, тим більше ступінь вилучення N-MMA з бензину розчином оцтової кислоти. При концентрації оцтової кислоти  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  та більше значення оптичної густини екстракту складає 0,005 та менше, що дорівнює похибці спектрофотометричних вимірювань, тому можна рекомендувати для видалення N-MMA використовувати концентрацію оцтової кислоти  $1,0 \text{ моль/дм}^3$ .

Приклад 3. В ділительну воронку місткістю  $50 \text{ см}^3$  вміщують бензин, який містить 5,0 % (мас.) N-MMA,  $10,0 \text{ см}^3$  оцтової кислоти з концентрацією  $1,37 \text{ моль/дм}^3$ , змінюючи при цьому час екстракції. Далі проводять стадії екстракції розчином хлорного вапна і фотометрування отриманих розчинів як наведено в прикладі 1. Результати досліджень залежності оптичної густини аналізованого розчину від часу екстракції представлені в таблиці 3. Чим менше отримане значення оптичної густини, тим більше ступінь вилучення N-MMA з бензину розчином оцтової кислоти. Найбільше вилучення спостерігається при 2 хвилинах екстракції. Якщо екстрагувати менше ніж 2 хвилини, N-MMA вилучається не кількісно. Якщо екстрагувати більше ніж 2 хвилини, то оптична густина не змінюється, тому найбільш прийнятний результат спостерігається при екстракції протягом 2 хвилин.

Приклад 4. В ділительну воронку місткістю  $50 \text{ см}^3$  вміщують бензин, який містить 5,0 % (мас.) N-MMA,  $10,0 \text{ см}^3$  оцтової кислоти з концентрацією  $1,37 \text{ моль/дм}^3$ , екстрагують протягом 2 хвилин, змінюючи при цьому співвідношення органічної та водної фаз. Далі проводять стадії екстракції розчином хлорного вапна і фотометрування отриманих розчинів як наведено в прикладі 1. Результати досліджень залежності оптичної густини від співвідношення органічної та водної фаз представлені в таблиці 4. Чим менше отримане значення оптичної густини, тим більше ступінь вилучення N-MMA з бензину розчином оцтової кислоти. Найбільше вилучення спостерігається при співвідношенні фаз 1:2. Якщо співвідношення фаз більше ніж 1:2, то оптична густина не змінюється, тому найбільш прийнятний результат спостерігається при співвідношенні фаз 1:2.

Правильність розробленої методики аналізу оцінена методом добавок при аналізі бензину, в який було додано 5,0 % (мас.) N-MMA. (таблиця 5)

Техніко-економічна ефективність. Розроблено спосіб спектрофотометричного визначення заліза в бензині, який дає можливість проводити аналіз з більшою експресністю за рахунок скорочення часу на вилучення з проби бензину N-MMA, що заважає визначенню.

Таблиця 1

Залежність оптичної густини (A) екстракту від кількості промивань ( $C(\text{CH}_3\text{COOH})=1,37 \text{ моль/дм}^3$ ;  $V_{\text{о.ф.}}:V_{\text{в.ф.}}=1:2$ ;  $\tau=2 \text{ мин}$ ;  $\lambda 425 \text{ нм}$ ).

Кількість промивань	A		
	C(MMA)=1 %	C(MMA)=3 %	C(MMA)=5 %
1	0,023	0,068	0,113
2	0,009	0,024	0,043
3	0,002	0,003	0,005
4	0,002	0,003	0,005

Таблиця 2

Залежність оптичної густини (A) екстракту від концентрації оцтової кислоти ( $\omega(\text{N-MMA})=5\%$ ;  
 $V_{\text{о.ф.}}:V_{\text{в.ф.}}=1:2$ ;  $\tau=2$  мин;  $\lambda=425$  нм; кількість промивань: 3).

Концентрація $\text{CH}_3\text{COOH}$ , моль/дм <sup>3</sup>	A
0,20	0,020
0,77	0,012
1,00	0,007
1,37	0,005
1,98	0,004
2,61	0,003
3,96	0,002
4,95	0,002

Таблиця 3

Залежність оптичної густини (A) екстракту від часу Промивання ( $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})=1,37$  моль/дм<sup>3</sup>,  
 $V_{\text{о.ф.}}:V_{\text{в.ф.}}=1:2$ ,  $\lambda=425$  нм,  $\omega(\text{MMA})=5\%$ , кількість промивань: 3)

$\tau$ , сек.	A
3	0,063
10	0,034
20	0,027
30	0,021
60	0,012
120	0,005
300	0,005
600	0,005

Таблиця 4

Залежність оптичної густини (A) екстракту від співвідношення об'ємів органічної та неорганічної фаз при видаленні N-MMA ( $\text{C}(\text{CH}_3\text{COOH})=1,37$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\omega(\text{MMA})=5\%$ , кількість промивань: 3,  
 $V_{\text{о.ф.}}=5$  мл,  $\tau=2$  мин;  $\lambda=425$  нм)

Об'єм водної фази, см <sup>3</sup>	A
5	0,021
10	0,005
15	0,003
20	0,002

Таблиця 5

Перевірка правильності спектрофотометричного визначення фероцену методом добавок ( $n=5$ ;  
 $p=0.95$ )

Марка бензину	Концентрація фероцену в перерахунку на залізо, мг/см <sup>3</sup>		
	Введено	Знайдено	
		$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} S}{\sqrt{n}}$	$S_r$
A-80	0.045	0.045 $\pm$ 0.001	0.02
A-76	0.045	0.045 $\pm$ 0.001	0.02

5

Джерела інформації, які було використано при складанні заявки:

1. Патент на корисну модель № 43596. Заявка № у 2009 02824 від 19.03.2009 "Спосіб фотоколориметричного визначення заліза в бензині"/ Рокун А.М., Божков С.О., Лазарева К.В., Лозинський М.С. (прототип).

5 2. ГОСТ Р 52530-2006. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10 Спосіб спектрофотометричного визначення заліза в бензині, який включає екстракційне вилучення заліза з бензину у водну фазу розчином хлорного вапна та спектрофотометричне визначення заліза у вигляді комплексу з сульфосаліциловою кислотою, який **відрізняється** тим, що N-метиланілін видаляється з проб бензину 3-кратним промиванням розчином оцтової кислоти з концентрацією  $1,0 \text{ моль/дм}^3$  при співвідношенні водної й органічної фаз 2:1 і часом екстракції 2 хвилини.

15

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601