

## ХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКТАН-КОРРЕКТОРА – ФЕРРОЦЕНА В АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНАХ

Толмачева А.О.

г. Тамбов, МАОУ «Лицей №14 имени Заслуженного учителя Российской Федерации  
А.М. Кузьмина», 9 Ж класс

Руководитель: Рухов А.В., д.т.н., зав.кафедрой «Химия и химические технологии»  
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Данная статья является реферативным изложением основной работы. Полный текст научной работы, приложения, иллюстрации и иные дополнительные материалы доступны на сайте V Международного конкурса научно-исследовательских и творческих работ учащихся «Старт в науке» по ссылке: <https://school-science.ru/5/13/34923>

Распространение электромобилей, эксперимент и определенные успехи в применении других энергоносителей для транспортных средств, например, водорода не дают оснований на глобальную замену органических топлив на какой-либо другой энергоноситель, поэтому все большее значение приобретают работы по совершенствованию двигателей внутреннего сгорания и рецептов топлива для них. Современные двигатели конструируются с учетом их эксплуатации на определенном виде топлива, к качеству и стабильности которого предъявляются очень жесткие требования. Для этих целей в современные бензины добавляют много различных веществ. Перечислить все требования весьма трудно, но два основных направления: минимизация загрязнений окружающей среды и защита агрегатов двигателя от вредных воздействий сгорающего топлива. Как правило, требования экологического плана обеспечивают неукоснительно, менее жестко отслеживается влияние присадок на материалы ДВС и другие системы автомобиля.

Одной из часто используемых добавок в бензины является ферроцен, что в первую очередь определяется его экологической безопасностью. Причем, ограничения, накладываемые на его концентрацию в бензине, диктуются не отравлением окружающей среды, а негативным влиянием на узлы и механизмы двигателей внутреннего сгорания. Еще один аспект этой проблемы в том, что пришедшие в негодность детали (свечи, клапаны и др.) должны быть утилизированы, и это в свою очередь повышает нагрузку на окружающую среду. В связи с этим необходимы простые, доступные для розничной торговли и потребителей, методы контроля концентрации ферроцена в топливе. Известен ряд методов его обнаружения и определения концентрации в бензине:

– индикатор, содержащий комплексную соль гексацианоферрата (III) в виде калия, натрия, меди или цирконила, а также окислитель, представляющий собой соединение йода (VII);

- масспектроскопия;
- ИК-Фурье спектроскопия
- фотометрический способ;
- колориметрический метод;
- метод вольтамперометрии;
- хроматографический метод и другие.

В настоящее время продолжают поиски других простых и удобных методов контроля содержания ферроцена в бензине.

Нами предложен способ контроля качества бензина, содержащего ферроцен, с помощью характерной цветной химической реакции. Основным достоинством этого способа считаем достаточную точность при визуальном определении допустимой концентрации ферроцена в бензине, а также доступность используемых химикатов, простоту приготовления контрольного раствора и окислителя.

### Глава 1. Автомобильные бензины

Наиболее совершенные, с технико-экономической точки зрения, бензиновые автомобильные двигатели работают при большой степени сжатия воздушно-бензиновой смеси в цилиндрах. Поэтому в этих двигателях, когда используется низкосортный бензин, происходит его раннее воспламенение – детонация, взрывное горение. Это явление разрушает детали и агрегаты автомобиля. Показателем детонационных свойств моторного топлива является октановое число. После разгонки нефти октановое число бензина не более 60, что не соответствует современным требованиям. Поэтому в настоящее время все автомобильные моторы работают на бензинах с антидетонационными присадками, в частности, ферроценом.

### 1.1. Антидетанационная добавка к бензину – ферроцен

Ферроцен используется в нефтяной промышленности в качестве антидетонатора в виду многих его достоинств:

1. в сфере производства бензина зарекомендовал себя как качественная антидетанационная присадка, которая способна эффективно повысить октановое число;

2. простота применения;

3. имеет невысокую стоимость по сравнению с другими октан-корректорами;

4. необходимо небольшое количество на тонну бензина для увеличения октанового числа (170 г ферроцена на тонну будет достаточно, чтобы улучшить качественные характеристики бензина на 4–5 единиц);

5. так как он является сэндвичевым химическим соединением, состоящим из железа и водорода, он обладает высокой экологичностью (Ферроцен в таблетках производят для фармакологии. Производные этого вещества вводят в лекарственные препараты, которые направлены на лечение железодефицитной анемии);

6. не разлагается под действием солнечных лучей.

Ферроцен и его производные получили допуск к применению в составе бензинов всех марок в концентрации, соответствующей содержанию железа, не более 17 мг/л.

Основными причинами ограничения концентрации являются:

– образование при сгорании оксидов железа, которые откладываются в камере сгорания в виде нагара, снижают работоспособность свечей зажигания, накапливаются в масле и на трущихся поверхностях, вызывая повышенный износ деталей двигателя;

– повышение склонности бензина к смолообразованию и окислению;

– вывод из строя каталитических систем обезвреживания выхлопных газов (отравление платинового катализатора).

При концентрации (в пересчете на железо) до 17 мг Fe/л (порядка 180 г/тонну бензина) эти влияния уменьшаются до уровня, наблюдаемого при применении товарных бензинов, т.е. при таких концентрациях практически не увеличивают износ двигателя.

Вывод по главе 1. Из содержания главы очевидно, что ферроцен имеет свойства, которые и с технической, и экономической точки зрения выгодно отличают его от других октан-корректоров:

1. повышение октанового числа при небольшом его добавлении в бензин (может быть достаточно всего 170 г/т) до нужного уровня;

2. невысокая стоимость ферроцена по сравнению с другими октан-корректорами.

Глава 2. Обнаружение ферроцена путем получения ионов ферроцена при его взаимодействии с хлоридом железа (III)

В виду относительно широкого применения ферроцена для модификации бензинов, вследствие удобства пользования – небольшие удельные количества добавок, невысокая стоимость, удовлетворительное качество получаемого топлива и др., на рынке бензинов растет их количество с недопустимо высоким содержанием ферроцена. Это связано в первую очередь, с возможностью легкого повышения октанового числа прямогонных бензинов путем добавления больших количеств ферроцена (больше разрешенных ГОСТом 17 мг/л). Понятно, что растет количество работ, в которых исследуются возможности обнаружения ферроцена в бензинах и его количественного содержания.

Есть несколько методов, используя которые можно обнаружить ферроцен. Мы выбрали обнаружение ферроцена путем визуального обнаружения ионов ферроцена, полученных в результате окисления ферроцена хлоридом железа (III) так как мы считаем этот способ наиболее простым и доступным в условиях торговых сетей. В этом случае ферроцен в бензине изменяет свой цвет с оранжевого на синий.

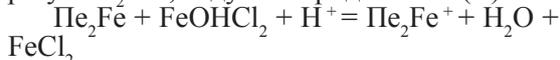
Однако для окисления ферроцена  $FeCl_3$  последний должен подвергнуться гидролизу. В то же время вода и водные растворы  $FeCl_3$ , не растворимы в бензине. В связи с этим нами была решена научная задача подбора растворителя, который обеспечит гидролиз  $FeCl_3$  и будет обладать определенной растворимостью в бензине. В качестве такого растворителя был выбран изопропиловый спирт, содержащий порядка 1% воды. Добавив раствор хлорида железа (III) в изопропиловом спирте в растворы ферроцена в бензине мы можем фиксировать изменение цвета раствора, т.е. наблюдать протекание типичной цветной реакции.

**Схему окисления ферроцена в изопропиловом спирте можно пояснить следующими реакциями:**



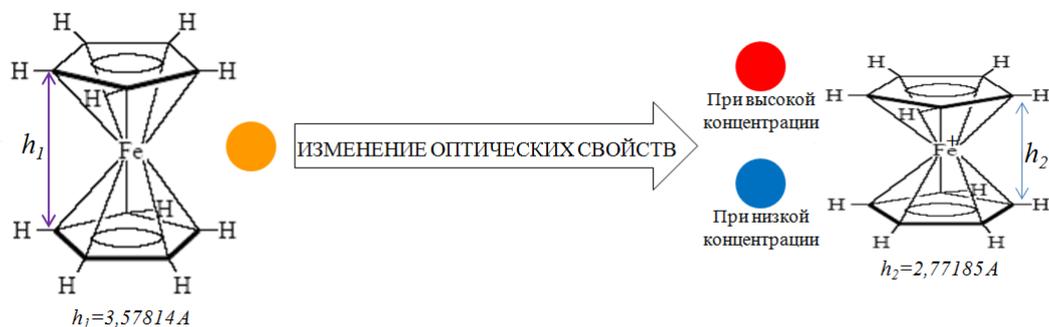
В результате образуется  $FeOHCl_2$ , протон водорода и анион хлора.

2. Ферроцен окисляется по реакции, образуя  $Pe_2Fe^+$ , воду и хлорид железа (II):



3. Формируется неустойчивый комплекс  $Pe_2Fe^+ + Cl^- = Pe_2Fe \cdot Cl^-$

Это можно пояснить следующей схемой:



Расстояния  $h_1$ ,  $h_2$  рассчитаны с помощью компьютерной программы Gromass

Вывод по главе 2. Предложенное использование цветной реакции для обнаружения ферроцена позволяет достаточно просто, визуально, установить его наличие в бензине по изменению цвета раствора.

### Глава 3. Проверка наличия ферроцена в бензине на автозаправках

Нами разработана методика обнаружения предельного содержания ферроцена в бензине, которая включает: приготовление контрольного раствора с предельной концентрацией 17 мг/л; приготовление растворов бензина с  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте и сравнение полученных растворов с контрольным образцом, имеющим концентрацию ферроцена 17 мг/л.

**I. Приготовление индикатора – насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте.**

1. Мы добавили в колбу с изопропиловым спиртом  $\text{FeCl}_3$  до насыщенного состояния и добавили сверх этого 20%  $\text{FeCl}_3$  от добавленного ранее.

2. Выдержали содержимое колбы в течение 7 суток. В результате мы получили насыщенный раствор  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте, что подтверждалось наличием в колбе осадка.

**II. Приготовление контрольного раствора с предельной концентрацией 17 мг/л:**

1. Мы посчитали, что для сравнения с растворами бензина и  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте достаточно будет 25 мл раствора, поэтому для приготовления раствора концентрацией 17 мг/л берем навеску ферроцена из расчета.

$$m = C \cdot V_6 = 17 \text{ мг/л} \cdot 0,025 \text{ л} = 0,425 \text{ мг}$$

$m$  (мг) – масса ферроцена,  $C$  (мг/л) – концентрация,  $V_6$  (л) – объем бензина

2. Далее пересыпали навеску в пятидесяти миллилитровый мерный стаканчик.

3. В него добавили бензин до отметки 25 мл, перемешивая при этом содержимое ста-

канчика магнитной мешалкой (тип ММ 3М) в течение 10 минут.

4. Выдержали раствор 40 минут, с целью равномерного распределения ферроцена в бензине.

5. Добавили 0,5 мл индикатора (насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте) и тщательно перемешали.

Получили раствор, в котором содержится 17 мг/л ферроцена, предельно разрешенное количество ферроцена в бензине – контрольный раствор.

**III. Приготовление растворов бензина с  $\text{FeCl}_3$  в изопропиловом спирте:**

1. В 6 проб по 25 мл бензина с разных заправок прилили и по 0,5 мл приготовленного ранее индикатора и перемешали.

2. Сфотографировали полученные растворы.

**IV. Сравнение полученных растворов с контрольным образцом, имеющим концентрацию ферроцена 17 мг/л**



**Проба №1:** цвет полученного раствора аналогичен контрольному образцу, что свидетельствует о присутствии ферроцена.



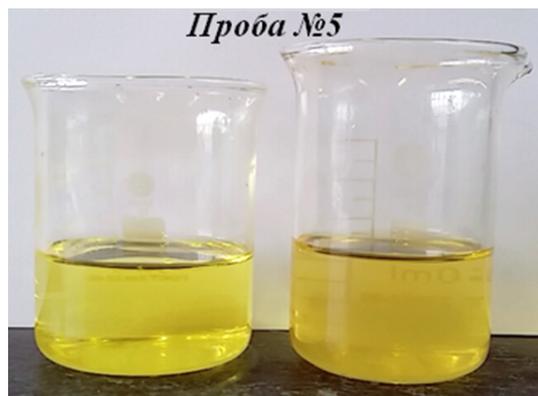
**Проба №2:** наблюдалось изменение цвета, который не совпал с цветом контрольного образца, что говорит об отсутствии в них ферроцена.



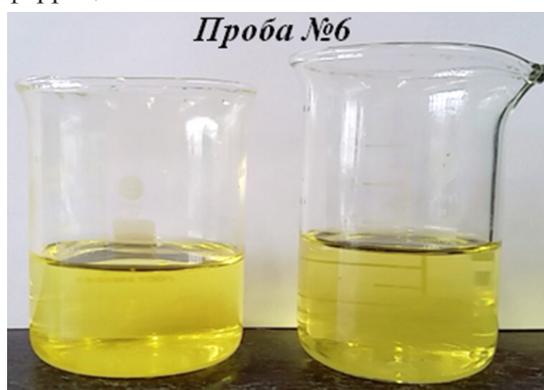
**Проба №3:** наблюдалось изменение цвета, который не совпал с цветом контрольного образца, что говорит об отсутствии в ней ферроцена.



**Проба №4:** цвет изменился, а также выпал красно-рыжий осадок, что также говорит об отсутствии в ней ферроцена.



**Проба №5:** произошло изменение цвета, который не совпал с цветом контрольного образца, что говорит об отсутствии в ней ферроцена.



**Проба №6:** цвет полученного раствора аналогичен контрольному образцу, что свидетельствует о присутствии ферроцена.

Выводы по главе 3. Установлено, что в реализуемом на некоторых заправках бензине в качестве добавки, повышающей октановое число, *используется* ферроцен.

В результате проведенного эксперимента можно констатировать, что в исследуемых образцах наблюдалось либо отсутствие ферроцена (пробы №2, 3, 4, 5), либо его наличие (пробы №1, 6).

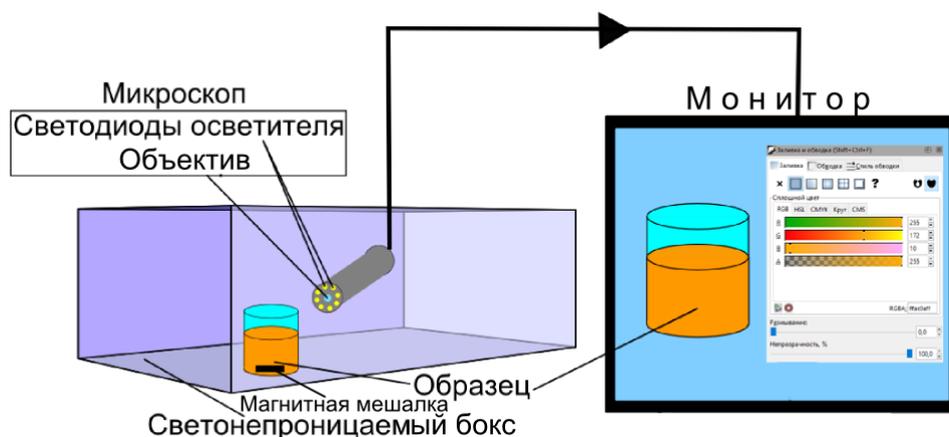
Можно сделать вывод, что во всех образцах бензина с добавками ферроцена, его содержание не превышало допустимое.

#### **Глава 4. Спектры осадков, полученных при действии насыщенного раствора хлорида железа в изопропиловом спирте на ферроцен, содержащийся в бензине**

Чтобы исключить субъективную оценку исследователем изменение цветности раствора в пробах различной концентрации и как следствие ошибки, применили аппаратный метод. Для этого была разработана установка в состав которой вошли: светонепроницаемый бокс, исключаяющий влияние окружающего освещения (воздушный термостат ТВ-20-ПЗ-“К”), конфокальная

цифровая камера, имеющая, встроенный осветитель, работающая в комплекте с компьютером. Спектры растворов получили в отраженном свете, камера была сфокусирована в точке, находящейся в объеме пробы бензина. Полученные табличные значения интенсивности RGBK могут быть легко представлены в виде цветных распечаток, например, в программе Inkscare. Спектры образцов приведены в правой части таблицы. Совершенно очевидно, что градация

цветности растворов, отличающихся по концентрации даже на порядок, во многих случаях не может быть точно установлена визуально. Эксперименты показали высокую чувствительность аппаратного метода. В дальнейшем точность аппаратной оценки концентрации ферроцена в бензине может быть легко увеличена путем составления тарировочных таблиц для растворов различных концентраций и их графической аппроксимации.



Спектры образцов растворов ферроцена в бензине (см. Приложение 1):

№	Концентрация ферроцена в бензине	R	G	B	K	Цвета образцов
1.	1700 мг/л	124	171	177	38	
2.	170 мг/л	96	135	106	51	
3.	17 мг/л	118	123	57	55	
4.	1,7 мг/л	111	123	59	52	
5.	Контрольный	121	151	53	47	

### Выводы

В результате качественной реакции раствора хлорида железа (III) в изопропиловом спирте на раствор ферроцена бензине при больших концентрациях ферроцена выпадает осадок, при всех концентрациях изменяется цвет и прозрачность. Причем, чем выше была концентрация ферроцена в бензине, тем интенсивнее проявились при-

знаки реакции (изменение цвета исходных растворов и количество осадка).

Разработана, изготовлена и опробована установка для измерения цвета растворов, включающая конфокальную камеру с компьютером.

Получены спектры проб растворов с различным содержанием ферроцена в бензине, позволяющие идентифицировать его концентрацию.

Таким образом, можно сделать вывод, что мы разработали экспресс-метод обнаружения ферроцена и измерения его концентрации в бензинах в лабораторных условиях, позволяющий установить его допустимое (пороговое, в соответствии с требованиями стандарта) количество.

#### Список литературы

1. Булгакова О. Н., Баннова Е. А., Иванова Н. В. Методы химического анализа: Учеб. пособие. – Кемерово: КГУ, 2015. – 146 с.
2. Грин М. Металлоорганические соединения переходных металлов / Пер. с англ. Л. И. Денисович. Под ред. С. П. Губина. – М.: Мир, 1972. – 456 с.
3. Индикаторное средство для определения ферроцена в бензине (RU 2327157): (G01N33/22 – с помощью химических индикаторов; G01N21/78 – за изменением цвета).
4. Коростелев П. П. Реактивы для технического анализа: Справочник. – М.: Metallurgia, 1988. – С. 274. – 382 с.
5. Леменовский Д. А. Санвичевые металлокомплексные соединения. Ферроцен [Электронный ресурс] // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 2. URL: <http://www.pereplet.ru/cgi/soros/readdb.cgi?f=ST233> (Дата обращения 16.11.17).
6. Перевалова Э. Г., Решетова М. Д., Грандберг К. И. Методы элементоорганической химии: ферроцен / Под общ. ред. А. Н. Несмеянова, К. А. Кочешкова. – М.: Наука, 1983. – 544 с.
7. Посон П. Химия металлоорганических соединений / Пер. с англ. Г. А. Артамкиной. Под ред. И. П. Белецкой. – М.: Мир, 1970. – 238 с.
8. Справочник химика 21. Общая химическая технология органических веществ. М., 1966. С. 295.
9. Ферроцен [Электронный ресурс]. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Ферроцен> (Дата обращения 05.10.17).
10. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1987.