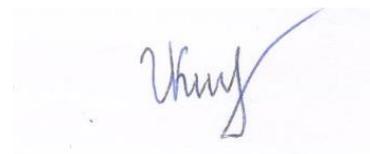


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Кубанский государственный университет»

На правах рукописи



ИВАНОВА ЮЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК В СМАЗОЧНЫХ МАСЛАХ РАЗЛИЧНЫХ
ВИДОВ И ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ**

1.4.2 - Аналитическая химия (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Темердашев З.А.

Краснодар

2021

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 5 |
| Введение..... | 7 |
| 1 Аналитический обзор..... | 10 |
| 1.1 Основные типы смазочных материалов и дизельных топлив, их состав и классификация..... | 10 |
| 1.2 Характеризующие качество смазочных материалов и дизельного топлива физико-химические показатели..... | 27 |
| 1.3 Методы определения функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе | 34 |
| 1.3.1 Спектрометрическое определение функциональных присадок..... | 34 |
| 1.3.2 Хроматографическое определение функциональных присадок | 38 |
| 1.3.3 Другие методы определения функциональных присадок | 44 |
| 1.4 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования | 45 |
| 2 Экспериментальная часть | 47 |
| 2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы..... | 47 |
| 2.2 Объекты исследования | 49 |
| 2.3 Приготовление рабочих растворов | 51 |
| 2.4 Методики исследований объектов анализа..... | 53 |
| 2.5 Скрининг образцов турбинного масла, неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости и дизельного топлива..... | 55 |
| 3 Результаты и обсуждение | 57 |
| 3.1 Скрининговые исследования смазочных материалов и дизельного топлива методом тонкослойной хроматографии..... | 57 |
| 3.2 Извлечение функциональных присадок из образцов смазочных материалов и дизельного топлива для их определения | 66 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.3 | Определение функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе | 85 |
| 3.3.1 | Хроматографическое определение антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости..... | 85 |
| 3.3.2 | Спектрофлуориметрическое определение алкилированного дифениламина | 87 |
| 3.3.3 | Хроматографическое определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С..... | 90 |
| 3.3.4 | Хроматографическое определение полимерных функциональных присадок в дизельном топливе | 96 |
| 3.3.5 | ИК-спектрометрическое определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе | 100 |
| 3.3.5.1 | Концентрирование паров и аэрозолей неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости для определения в сжатом технологическом воздухе | 103 |
| 3.3.5.2 | Оценка метрологических характеристик ИК–спектрометрического определения неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе..... | 107 |
| 3.3.6 | Определение компонентов турбинного масла в силикагелевом адсорбенте в процессе очистки природного газа | 109 |
| 3.3.6.1 | Идентификация компонентов турбинного масла на отработанном адсорбенте | 110 |
| 3.3.6.2 | Экстракционное извлечение компонентов турбинного масла из отработанного адсорбента | 112 |
| 3.3.6.3 | Оценка устойчивости присадок турбинного масла на модифицированном силикагеле в процессе его регенерации | 115 |
| 3.4 | Анализ реальных объектов | 116 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.4.1 | Определение алкилированного дифениламина в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости | 116 |
| 3.4.2 | Определение функциональных присадок в турбинном масле ТП–22С. | 116 |
| 3.4.3 | Определение депрессорно-диспергирующей присадки в дизельном топливе | 117 |
| 3.4.4 | Определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе | 118 |
| 3.4.5 | Определение компонентов турбинного масла на модифицированном силикагелевом адсорбенте | 118 |
| | Заключение | 121 |
| | СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 123 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ 1 | 144 |
| | ПРИЛОЖЕНИЕ 2 | 151 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААС – атомно–абсорбционная спектрометрия

ГХ – газовая хроматография

ГХ-МС – газовая хроматография с масс–спектрометрическим детектором

ИСП – индуктивно–связанная плазма

АЭС – атомно–эмиссионная спектроскопия

ИСП-АЭС – атомно–эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

СОЖ – смазочно–охлаждающая жидкость

НСОЖ – неуглеводородная смазочно–охлаждающая жидкость

ДФА – дифениламин

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ТСХ – тонкослойная хроматография

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

ОФ ВЭЖХ – обращено–фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография

НФ ВЭЖХ – нормально–фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография

МУ – методические указания

ИК–спектр – инфракрасный спектр

УФ–спектр – ультрафиолетовый спектр

ДТ – дизельное топливо

ЖЖЭ – жидкостно-жидкостная экстракция

ТФЭ – твердофазная экстракция

ГХ-ПИД – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором

ПХБ – полихлорбифенилы

УЗ – ультразвук

ЧТТ – число теоретических тарелок

ВЭТТ – высота эффективной теоретической тарелки

ПФ – подвижная фаза

ГСМ – горюче-смазочные материалы

ПАВ – поверхностно-активное вещество

УПГТ – установка для подготовки газа к транспорту

АС – аналитический сигнал

А – абсорбция

Т – пропускание

Введение

При эксплуатации современного технологического оборудования достаточно широко применяют смазочные масла различных видов на полусинтетической и синтетической основах, обладающие высоким индексом вязкости, большей экологической безопасностью, отсутствием нагаров и твердых отложений. Использование таких масел требует своевременного и качественного аналитического контроля, существующие методики анализа углеводородных масел не в полной мере обеспечивают полноту оценки качества современных смазочных масел. Новые смазочные материалы с аналитической точки зрения малоизучены, требуют всестороннего анализа, например, установления взаимосвязи компонентного состава с качеством смазочного материала, возможности его регенерации.

Для улучшения эксплуатационных свойств в горюче-смазочные материалы (ГСМ) добавляют функциональные присадки, во многом определяющие качественные характеристики смазочных масел и дизельных топлив (ДТ). Качество смазочных масел и дизельного топлива в процессе их практического использования определяется содержаниями и превращениями этих присадок. Для аналитического контроля качества функциональных присадок чаще всех используют спектрометрические (ИК-Фурье, ААС, АЭС) и хроматографические (ГХ, ВЭЖХ, ГПХ) методы анализа с различным детектированием (МС, УФ, рефрактометр, ПИД и др.). Лимитирующей стадией методик определения функциональных присадок в смазочных материалах является подготовка пробы к анализу. Извлечение присадок из базовой основы масел преимущественно осуществляется жидкость-жидкостной (ЖЖЭ) и твердофазной (ТФЭ) экстракцией. Несмотря на многообразие существующих для этих целей методик ЖЖЭ и ТФЭ, большинство из них являются малоэффективными в силу иной матричной основы современных ГСМ, вследствие чего они не достигают полноты извлечения всех присутствующих в них функциональных присадок. Поэтому

актуальным представляется создание новых и «унифицированных» методик контроля качества современных смазочных материалов, которые позволят изучить процессы деградации компонентов ГСМ в период их эксплуатации, влияние концентрации функциональных присадок на эксплуатационные характеристики.

Цель данной диссертационной работы – скрининг и определение функциональных присадок, определяющих качество смазочных масел различных видов и дизельного топлива в процессе их практического использования.

Для достижения поставленной цели решали следующие задачи:

- молекулярный анализ различных видов смазочных материалов, скрининг основных функциональных присадок, определяющих их качество в процессе практического использования;
- изучение особенностей анализа исследуемых смазочных материалов при определении функциональных присадок;
- изучение условий извлечения и концентрирования исследуемых аналитов из основ смазочных материалов и дизельного топлива;
- разработка хроматографических и спектрометрических методик определения функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе;
- апробация разработанных аналитических схем для анализа реальных образцов смазочных масел различных видов и дизельного топлива.

В диссертационном исследовании установлены условия скрининга и разработаны методики хроматографического и спектрометрического определения основных функциональных присадок в смазочных маслах различных видов и дизельного топлива. Разработаны аналитические схемы контроля качества смазочных материалов различных видов в процессе их практического использования.

Разработанная методика определения неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости (НСОЖ) в сжатом технологическом воздухе методом ИК-спектрометрии валидирована, метрологически аттестована (МИ 02067847.06-

2018 Методика измерений ИК-спектрометрическим методом с Фурье-преобразованием “Массовая концентрация неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе”) и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик (методы) измерений ФР.1.31.2019.34590.

Разработанные методики определения функциональных присадок в НСОЖ, турбинном масле ТП-22С и дизельном топливе могут быть использованы для контроля качества смазочных материалов на предприятиях нефте- и газоперерабатывающей промышленности.

Схема аналитического контроля загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа, а также методика ИК-спектрометрического определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе нашли применение на предприятии ООО “Газпром трансгаз Краснодар”.

Работа выполнена в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-33-90175) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета.

1 Аналитический обзор

1.1 Основные типы смазочных материалов и дизельных топлив, их состав и классификация

Смазочные материалы широко применяют в современном оборудовании и технике для уменьшения трения в движущихся механизмах. В широком понимании, в зависимости от назначения, смазка может быть твердой (графит, дисульфид молибдена, парафин), жидкой (автомобильные, компрессорные и другие масла) и газообразной (азот, инертные газы). Более распространенными смазочными материалами являются жидкие масла.

По своему назначению они подразделяются на моторные, трансмиссионные, индустриальные, турбинные, электроизоляционные, консервационные, компрессорные и др. Моторные масла предназначены для уменьшения износа деталей двигателя, снижения потерь на трение, а также в качестве теплоотводящей среды и уплотнителя. В зависимости от типа двигателя моторные масла подразделяются на авиационные, автомобильные (карбюраторные и дизельные), автотранспортные и реактивные [1, 2]. Также моторные масла классифицируют по вязкости в соответствии с ГОСТом 17479.1-2015 [3]. Трансмиссионные масла используются для смазки зубчатых передач (цилиндрических, конических и др.) в коробках передач, ведущих мостах, механизмах рулевого управления, бортовых передачах, а также в гидравлических приводах машин и механизмов. Индустриальные масла предназначены для смазывания подшипников и пар трения металлообрабатывающих станков и промышленного оборудования, контрольно-измерительной аппаратуры. Они используются в качестве рабочей и закалочной жидкости, а также для изготовления консистентных смазок. Турбинные масла применяются для смазывания и охлаждения подшипников паровых и газовых турбин, турбокомпрессоров и генераторов электрического тока. Электроизоляционные масла служат диэлектриком пропитывающей и теплоотводящей сред в

трансформаторах, конденсаторах и кабелях. Компрессорные масла предназначены для смазки поршневых и ротационных компрессоров, воздуходувок и холодильных машин [1, 2].

Смазочные материалы состоят из базового масла (80 — 90 %) и пакета присадок (10 — 20%), от природы и соотношения которых зависят их ассортимент и набор потребительских свойств [1, 2]. По составу базового масла моторные масла подразделяют на минеральные, синтетические, полусинтетические и органические [4, 5].

Минеральные или нефтяные базовые масла являются натуральными продуктами переработки нефти. Данный тип базовых масел формирует устойчивую масляную пленку, которая отличается неплохой стабильностью и способностью деликатно очищать детали двигателя от различных отложений и загрязнений. Основными недостатками данного типа масел является небольшой срок эксплуатации и существенный расход, связанный с его испарением и окислением. На сегодняшний день данный тип масел находит все меньшее практическое применение ввиду его ограниченной способности работать при высоких температурах. Но, в то же время, высококачественное минеральное базовое масло обладает высокой приемистостью к присадкам, обеспечивая эффективность их действия. Поэтому его часто применяют в смеси с синтетическим маслом [6].

Современные двигатели работают при высоких и сверхвысоких нагрузках при очень большом обороте трущихся деталей и широком диапазоне температур (от -60 до $+300$ °C), в связи с этим к смазочным материалам предъявляют достаточно жесткие требования, которые не могут быть обеспечены нефтяными маслами даже самого высокого качества. Для достижения высокого уровня стабильности эксплуатационных свойств смазочного материала в двигателе нового поколения перспективным направлением является синтез органических и элементоорганических веществ с заданными свойствами. Масло на синтетической основе обеспечивает исключительное смазывание двигателя даже при крайне высоких рабочих температурах, гарантирует максимальную чистоту всех частей

двигателя, обеспечивает защиту от изнашивания и коррозии, обладает низкой испаряемостью, имеет более высокий индекс вязкости и, как следствие, имеет высокий эксплуатационный ресурс. В настоящее время основными синтетическими материалами, используемыми при производстве синтетических масел, являются: сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот и сложные эфиры многоатомных спиртов, полиалкиленгликоли, полисилоксановые жидкости, олигомеры высших линейных α -олефинов, фтор и хлорфторуглероды [7].

Полусинтетические базовые масла – это смеси синтетической и минеральной природы. К преимуществам полусинтетического моторного масла можно отнести низкую испаряемость, относительно высокое качество, способность препятствовать образованию шлаков и доступная стоимость. Они используются для современных двигателей, имеющих большой пробег.

Ужесточение экологических требований по снижению выбросов загрязняющих веществ при эксплуатации автомобилей, в частности от горюче-смазочных материалов (ГСМ), повышают требования к смазочным материалам по показателям экологической безопасности. В ходе поиска высокоэффективных, экологически чистых и простых смазочных материалов в последнее время предлагают применять новые и перспективные органические масла. Органические базовые масла – это масла, созданные на растительной основе (пальмовое, оливковое, подсолнечное) [7]. Авторы [8] предложили смазочный материал на основе пальмового масла, применение такого материала возможно в областях, где необходима биоразлагаемость используемых материалов, например, сельском хозяйстве и лесничестве. Результаты испытаний композиции на основе пальмового масла показали удовлетворительные результаты по смазыванию и вязкости, но их противоизносные свойства нуждаются в улучшении. Авторами [9] изучены несколько типов противоизносных присадок различного состава, включая синергизм их работы в составе пальмового масла. В ходе исследования использование аминфосфата в качестве противоизносной присадки показало лучший результат. Также полученные результаты позволили им утверждать, что

пальмовое масло можно использовать в качестве заменителя смазочного материала.

Одним из способов легирования растительных базовых масел с целью улучшения их трибологических свойств является добавление к ним наночастиц, например, оксидов цинка или меди. В работе [10] показано, что смазочные материалы на основе модифицированного наночастицами растительного масла, могут заменить минеральное масло, обладая улучшенными трибологическими и экологическими характеристиками. Однако, данный смазочный материал является неэффективным для защиты деталей двигателя.

Авторы [11] в качестве объектов исследования рассматривали касторовое, рапсовое, соевое масло и синтетическое масло на основе полиэфиров. Показано, что для улучшения трибологических свойств растительных смазок необходимо использовать добавку сульфированного соевого масла. Устойчивость к окислению растительных смазок была улучшена за счет добавки токоферол ацетата [11].

Несмотря на высокую экологическую безопасность данного типа смазок, их использование весьма ограничено ввиду низких эксплуатационных характеристик и, как следствие, небольшого ресурса их работы. Такого типа смазочные материалы требуют существенной доработки и введения большого количества разнообразных присадок, поэтому на рынке они пока не получили широкого распространения.

Общая классификация базовых масел представлена рисунке 1.

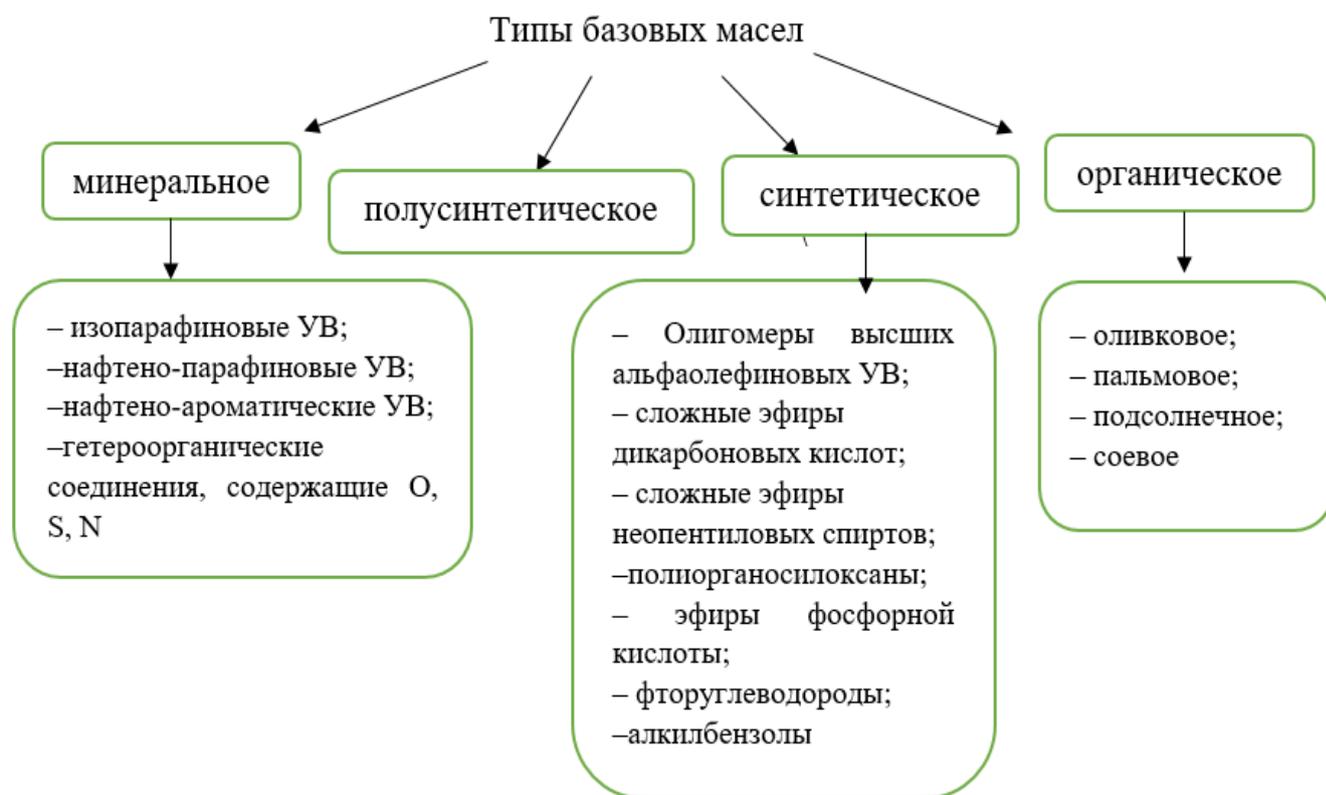


Рисунок 1 – Схема типов базовых масел

Из вышеперечисленных базовых масел наиболее перспективными и распространёнными являются синтетические и полусинтетические материалы. Синтетические масла на основе сложных эфиров и полигликолей были определены как альтернативные базовые масла в силу их высокой биоразлагаемости, низкой токсичности и зольности, отсутствия нагара и др. Базовые масла на основе эфиров могут смешиваться с различными компонентами, в частности функциональными присадками. Прилипая к металлической поверхности, эфиры имеют гораздо лучшую смазывающую способность, чем углеводороды [7].

Согласно ТР ТС 013/2011, дизельным топливом принято считать жидкую нефтяную фракцию, используемую в двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия. Дизель является среднестиллятной нефтяной фракцией, основными компонентами которой являются углеводороды с температурами выкипания в пределах 180–360 °С. Химический состав ДТ сложен

и обычно представлен парафиновыми (как линейными, так и разветвлёнными), нафтеновыми, ароматическими углеводородами, нафтено-ароматическими углеводородами и смолами [12-14].

Качество ДТ определяется множеством свойств, каждое из которых оказывает влияние на те или иные аспекты работы дизельного двигателя, такие, как надежность, пожарная безопасность, уровень шума, расход топлива, качество выхлопных газов и др. [15]. Требования, предъявляемые к современным смазочным материалам и ДТ, сведены в таблице 1.

Многие из перечисленных в таблице 1 требований можно достичь только с использованием в составе смазочного материала и дизельного топлива специальных добавок – функциональных присадок. Химические соединения, входящие в состав базового масла, присадки, необходимы при малых количествах для защиты трущихся металлических поверхностей, повышая качество базового масла [2, 4-6].

Таблица 1 – Требования к современным смазочным материалам и дизельным топливам

| Объект | |
|--|--|
| Смазочные материалы | Дизельное топливо |
| 1. Уменьшать расхода топлива; 2. Позволять работать на высоких мощностях двигателя; 3. Снизить выброс вредных выбросов с выхлопными газами; 4. Обеспечивать долговечность и надежность в механизмах с большим сроком службы; 5. Иметь меньше требований в обслуживании и большие интервалы замены масел. | 1. Обеспечивать тонкое распыление, хорошее смесеобразование и воспламеняемость; 2. Сгорать полностью и обеспечивать мягкую работу двигателя; 3. Обладать необходимой вязкостью; 4. Не допускать образования нагара и закоксовывания в агрегате; 5. Должны отсутствовать сернистые соединения, водорастворимые кислоты и щелочи, а также механические примеси и вода; 6. Не допускать коррозионное воздействие на детали; 7. Обладать химической стабильностью. |

В процессе создания эффективных присадок к смазочным маслам используют многочисленное количество органических соединений, однако, в промышленности применяют лишь немногие из них, содержащие небольшое количество элементов и функциональных групп. Большинство промышленных присадок и их композиций содержат в своем составе кислород, серу, фосфор, азот, хлор, кальций, барий, цинк, магний, стронций с такими функциональными группами, как карбоксильная, гидроксильная, сульфогруппа, дитиофосфатная, аминогруппа, трихлорметильная и некоторые другие. В большинстве случаев каждая присадка содержит, в основном, от одного до четырех элементов или функциональных групп [1, 4–6, 16, 17].

Эффективность присадки зависит от валентного состояния элементов, наличия функциональных групп, их расположения в молекуле, синергизма и других факторов. Принцип действия присадок заключается в том, что они взаимодействуют с металлической поверхностью деталей двигателя, приводя к модифицированию последней за счет образования защитных пленок, обеспечивая тем самым противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства. Наличие в составе присадок органических солей металлов, обладающих высокой щелочностью, способствует нейтрализации продуктов окисления масел, образующихся в процессе работы двигателя, и диспергированию различных типов отложений в масле [1, 4–6, 16-17].

При создании смазочных материалов, в состав которых входят различные функциональные присадки, необходимо учитывать следующие требования к подобным веществам [5, 17]:

- 1) Эффективное улучшение эксплуатационных свойств масла;
- 2) Хорошая растворимость в масле;
- 3) Высокая термическая и термоокислительная стабильность;
- 4) Инертность по отношению к другим добавкам и конструкционным материалам;
- 5) Не токсичность;
- 6) Низкая стоимость.

По своим эксплуатационным свойствам присадки условно подразделяют на следующие типы:

1 Вязкостные (загущающие) присадки или модификаторы вязкости (viscous additives, viscosity modifiers)

Данный тип функциональных присадок предназначен для повышения вязкости и улучшения вязкостно-температурных характеристик масел. Вязкость любой жидкости меняется с температурой, повышается с ее ростом, а с понижением падает. Вязкость масла влияет на тепловыделение в подшипниках, шестеренках, поршнях и др. агрегатах. От вязкости смазочного материала зависит формирование масляных пленок, расход масла и возможность запуска машины при различных температурах. По своей природе вязкостные присадки являются полимерными веществами. В качестве модификаторов вязкости применяются полимеры и сополимеры - полиизобутилен, полимертакрилаты, сополимеры олефинов (этилена, пропилена, бутилена), гидрированный сополимер стирола и бутадиена, гидрированный полиизопрен и др. К вязкостным присадкам принадлежат и депрессанты температуры застывания. Действие основано на подавлении процесса гелеобразования при низкой температуре, которое возникает в результате кристаллизации парафина [5]. Чаще всего данные модификаторы терния применяют для зимних и всесезонных масел, чтобы обеспечить их текучесть при низких температурах. В холодном состоянии эти молекулы, свернутые в спирали, не влияют на вязкость масла, а при повышении температуры, увеличивается растворимость полимерных присадок, они раскручиваются и повышают вязкость масла (компенсируют значительную потерю вязкости самого масла при повышении температуры). Таким образом, подавляется зависимость вязкости масла от температуры (повышается индекс вязкости) [5, 16, 17].

2 Моющие присадки (*detergent additives*)

Данные материалы предназначены для предотвращения агломерации (слипания) нерастворимых продуктов окисления с их последующим отложением на деталях двигателя. Моющие присадки по своему действию делят на детергенты и дисперсанты [16, 17].

Детергенты по своему составу являются поверхностно-активными веществами, обладающими моющими свойствами, защищающими поверхность деталей от прилипания и скопления на них продуктов окисления. Анионные детергенты - маслорастворимые алкилбензолсульфонаты, фосфонаты и другие аналогичные соединения. Некоторые сульфонаты имеют щелочные свойства и являются эффективными нейтрализаторами кислых продуктов окисления [16-19].

Моюще-диспергирующие присадки добавляют для предотвращения или уменьшения образования отложений продуктов окисления на рабочих поверхностях и для поддержания продуктов загрязнения во взвешенном состоянии. В качестве моющих присадок применяют, в основном, соли различных сульфокислот и карбоновых кислот, также часто используют различные алкилфеноляты и их производные, полимерные соединения, беззольные и малозольные присадки. Механизм моющих присадок основан на формировании заряженными частицами электростатических барьеров, препятствующих выделению сажи с сорбционной присадкой; некоторые смывают ранее образовавшиеся отложения. Диспергирующее действие функциональных присадок данного типа основано на адсорбции присадок на находящихся в масле крупных частицах загрязнения и их расщеплении на более мелкие агрегаты из-за ослабления поверхностного натяжения. В качестве диспергирующих присадок наилучшую эффективность проявляют беззольные полимерные поверхностно-активные вещества [5, 16, 17].

3 Присадки, улучшающие смазочные свойства масел

Смазочные присадки на поверхности трущихся деталей образуют прочные пленки, снижающие силу трения, уменьшающие износ и предотвращающие задир. Взаимодействие присадок с фрикционными поверхностями зависит от режима трения и химической природы присадок. При гидродинамическом режиме трения присадка удерживается на поверхности металла хемосорбционными силами. В более жестком режиме трения получают развитие трибохимические реакции, результатом которых становится возможность окислительно-восстановительного взаимодействия металла присадки с поверхностью трения и выделение на поверхности свободного металла присадки. Одновременно органическая часть молекулы присадки в зоне контакта подвергается термохимической деструкции, что приводит к формированию на поверхности трения тончайших металлорганических полимерных пленок, химически связанных с поверхностью. Присадки, образующие на поверхности трения металлорганические пленки, называют химическими модификаторами поверхности [1, 7–9].

По характеру действия они делятся на три группы [8–10]:

- присадки, снижающие износ (противоизносные (anti-wear additives));
- присадки, предотвращающие задир (противозадирные (extreme pressure — EP));
- присадки, уменьшающие силу трения (антифрикционные antifriction additives).

4 Противоизносные присадки, увеличивающие липкость и смазываемость (lubricating additives, tackiness agents)

При взаимодействии полярных молекул масла с поверхностью металла при нормальном смазывании на поверхности адсорбируется масляная пленка. Сила

трения и износ металла зависят от стойкости такой пленки, т.е. ее адсорбции на поверхности металла. Это свойство называют смазывающей способностью или липкостью масла. Чем выше липкость масла, тем прочнее держится пленка масла на поверхности металла и тем надежнее работает данный агрегат. Для уменьшения износа и увеличения липкости, в масло вводятся противоизносные присадки – спирты, амиды, сложные эфиры, фосфорорганические соединения и др., вступающие в адсорбционное взаимодействие с металлической поверхностью, образуя химические связи. Такие присадки улучшают липкость масла даже при его низкой вязкости [4, 5, 16, 17].

5 Модификаторы трения (friction modifiers)

Эти присадки регулируют характеристики фрикционных свойств — коэффициенты статического и динамического трения смазываемых поверхностей. В большинстве случаев требуется снижение потерь на трение, например, в двигателе. Однако в некоторые агрегаты трансмиссии включены фрикционные механизмы, такие, как сцепление, тормоз мокрого типа, синхронизаторы, замедлители, блокирующие устройства и др., которые так же находятся в масле, но должны обеспечить хорошее сцепление трущихся поверхностей и предотвращение их проскальзывания. В этих случаях находят применение присадки, повышающие трение [17, 18].

6 Модификаторы, понижающие трение (friction reducers)

Основной задачей смазочных материалов является снижение потерь на трение в работающих агрегатах, тем самым снижая расход топлива, для этого в масло вводятся функциональные присадки, уменьшающие коэффициент трения. В

качестве таких присадок применяют соединения, в молекулах которых имеется сильная полярная группа и длинная линейная цепочка, что обеспечивает хорошее прилипание и хорошее скольжение. Такими соединениями являются некоторые детергенты, сульфиды. Эти присадки добавляются в масла для гидромеханических передач, автоматических коробок передач, дифференциалов повышенного трения и др. [17–19].

7 Противозадирные присадки, EP присадки (EP — extreme pressure additives)

Адсорбционная масляная пленка, сорбированная на поверхности металла, может разрушаться в результате высокой нагрузки и нагрева контактирующих поверхностей металла (более 150 — 190°C). Трение и нагрев повышают вплоть до сваривания, заедания и даже слипания деталей поверхности металла. Сваривание может быть подавлено присадками, содержащими соединения серы, фосфора, хлора и др. Такие соединения в местах наивысшего трения и высоких температур разлагаются с выделением соответствующих активных элементов, реагирующих с металлом и образующих сульфидную, фосфидную, хлоридную и хемосорбционную пленку — твердую смазку. Такая пленка является более стойкой, чем адсорбционная, и может защитить поверхности трения от износа в условиях большой нагрузки и высокой температуры. Поэтому функциональные присадки, образующие твердую хемосорбционную пленку, называются противозадирными присадками или присадками высокой предельной нагрузки [17–20]. В основном противозадирные присадки предназначены для повышения несущей способности трансмиссионных, промышленных масел и пластичных смазок. В качестве такой присадки чаще всего применяют диалкилдитиофосфат цинка (ZDDP). Существует отдельный класс твердых противозадирных присадок, в основном это такие соединения как дисульфид молибдена, соединения

политетрафторэтилена и графит. Эти присадки в масле имеют коллоидную структуру, а на поверхности трущихся деталей образуют твердую и прочную противоизносную и противозадирную пленку. Их отличает высокая критическая рабочая температура. Уменьшение трения достигается за счет легкого скольжения слоистой присадки. [17–19].

8 Присадки, уменьшающие силу трения (антифрикционные (antifrication additives))

Принцип действия антифрикционных присадок – образование толстых масляных защитных пленок, способных проникать в микротрещины и защищать агрегаты от дальнейших повреждений. В качестве таких присадок используют беззольные соединения, содержащие активные полярные группы, малорастворимые молибден- и борсодержащие продукты, а также неорганические дисперсии, содержащие молибден, графит, бор и др.

Весьма перспективным направлением является разработка методов синтеза новых соединений, которые можно применить в качестве смазочных присадок. В статье [21] рассматриваются некоторые свойства и механизмы действия таких противоизносных добавок, как фосфорные эфиры, сульфолизед олефины, металлические дитиофосфаты, дитиофосфат молибдена, диалкилдитиофосфат цинка и сурьмы, дигидрокарбилфосфородитиоат золота, бораты, фосфитные соединения. Некоторые из перечисленных присадок проявляют не только противоизносные свойства, но и антиокислительные и противозадирные свойства, например, диалкилдитиофосфат цинка и сурьмы.

Авторы [22] разработали метод получения тритионовых присадок, обладающих противоизносными и противозадирными свойствами. Сущность метода заключалась во взаимодействии расплава серы с метакриловой кислотой или ее эфирами при температуре 200 °С. Полученные тритионы идентифицированы методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием.

Авторы [23] разработали новую смазочную композицию на основе солей никеля, олова, меди и кобальта. Эти компоненты находятся в смазке в ионном виде и способны проходить через системы фильтров. Композиция предназначена для качественного улучшения триботехнических показателей минеральных и полусинтетических масел и смазок любой вязкости. Разработанная присадка была оценена по значению коэффициента трения от приложенной нагрузки. В работе [24] рассматривали изменение свойств масла с внесением различного содержания смазочного компонента. Внесение 1% смазывающей добавки в 99% iC_8H_{18} практически не оказывало влияния на плотность и вязкость, а 10% добавки в 90% iC_8H_{18} приводило к увеличению плотности и вязкости смесей. Увеличение плотности и вязкости объясняют увеличением средней молекулярной массы смесей, так как смазочные добавки более тяжелые, чем чистый изооктан.

9 Антиокислительные присадки (ингибиторы окисления) antioxidant additives (oxidation inhibitors)

Присадки данного типа предназначены для повышения антиокислительной устойчивости масел. Изменение качеств масел в процессе эксплуатации зависит от их состава и стойкости к действию кислорода воздуха и температуры, от действия поверхности металла и продуктов реакции, а также от конструкции и условий работы двигателя. При работе двигателя масла подвергаются глубоким химическим превращениям: окислению, полимеризации, алкилированию, разложению и т.д. При этом образуются кокс, смолистые, асфальтовые и другие вещества. Образовавшиеся вещества затрудняют работу двигателя – оседают на поршне, поршневых кольцах, канавках и других частях двигателя. Продукты окисления масел также вызывают коррозию деталей двигателя. На скорость окисления масел существенное влияние оказывают металлы, из которых изготовлены детали двигателя, некоторые из них могут оказывать каталитическое действие на процесс окисления. Для устранения процессов окисления в состав

масла вводят специальные вещества, которые образуют на поверхности металла защитные пленки. Присадки этого типа предотвращают химическую реакцию окисления масла кислородом воздуха, приводящую к образованию кислых соединений, вызывающих коррозию цветных металлов деталей двигателя и увеличение вязкости масел в результате образования высокомолекулярных смолообразных продуктов, в условиях высоких температур и перемешивания. Ингибиторы окисления либо связывают свободные радикалы, либо взаимодействуют с пероксидами, замедляя процесс старения масла [5–11, 16].

Самыми распространенными антиокислительными присадками являются фенолы, алкилфенолы, алкилфеноляты и бисалкилфенолы, а также их производные [1, 4, 5, 16, 17]. В работе [24] описан синтез антиокислительных присадок конденсацией различных алкилфенолов с аминами и альдегидами с дальнейшим взаимодействием синтезированных продуктов с пентасерным фосфором и гидратом окиси бария, полученные присадки были испытаны и выбраны наиболее эффективные. Показано, что присадка на основе цинковой соли диалкенилдитиофосфорной кислоты дает положительные результаты как антиокислительная присадка. Авторы [24] также получили беззольные антиокислительные присадки, обладающие способностью повышать термическую стабильность. Хорошие антиокислительные свойства солей цинка были отмечены в [4].

10 Анतिकоррозионные присадки (anti-corrosion additives)

Функциональные присадки данного типа предотвращают коррозию агрегата, образуя на поверхности металла инертные защитные пленки, исключая непосредственный контакт металла с коррозионно-агрессивными веществами. В зависимости от природы связи присадки с металлом ингибиторы коррозии подразделяют на хемосорбционные и химические. Анतिकоррозионные добавки хемосорбционного типа представляют собой молекулы с длинными

алкильными цепями и полярными группами (амино –, амидо –, имидо –, нитро– и др). Они адсорбируются на поверхности металла с образованием плотно упакованного ориентированного гидрофобного слоя. Концентрацию присадки в масле подбирают таким образом, чтобы ее было достаточно для образования пленки на основе адсорбционно – десорбционного равновесия. Химические ингибиторы образуют защитные слои, реагируя с металлом. К химическим ингибиторам относятся жирные кислоты и полисульфиды [1, 5, 16–18]. Так, авторам [26] предлагается использовать в качестве такой присадки Эмульгин. При ее использовании повышается защитная эффективность, вплоть до практически полного прекращения коррозии углеродистой стали.

11 Депрессорные присадки (depressor additives)

Предназначены для снижения температуры застывания и улучшения текучести нефтепродуктов при низкой температуре. При сильном понижении температуры в масле начинают образовываться парафиновые кристаллы, которые образуют пространственный каркас, срастаясь между собой. Это приводит к потере подвижности масла, и, в результате, ухудшается низкотемпературный пуск двигателя и прокачиваемость масла по каналам. Обычно минеральное базовое масло имеет температуру застывания около – 15°C. Возможность получения минеральных моторных масел с температурами застывания – 30°C – 35°C достигается путем введения в масло депрессорных присадок. Эти присадки предотвращают срастание кристаллов парафина, адсорбируясь на поверхности кристаллов, сокращая количество связанного с ними масла, что приводит к уменьшению размера самих кристаллов и обеспечивает текучесть масла. Депрессорные присадки могут занимать в объеме масла до 1% и снизить температуру его застывания на 20°C и более [4–6, 16, 17]. В качестве депрессорных присадок применяют высокомолекулярные соединения полимерной природы, например, сополимеры винилацетата, алкилметакрилата и

олефинов, также довольно популярны продукты алкилирования фенолов и нафталинов хлорированным парафином, отдельные полимеры полиэфиров и некоторые другие.

12 Антипенные присадки (antifoam additives)

При сильном перемешивании масла с воздухом возможно повышенное образование пены. Этот процесс может инициировать различные загрязнения в масле. Обильное вспенивание нарушает нормальный режим смазки, ускоряет окисление масла и создает опасность его выброса. Для предотвращения данного процесса в современные масла добавляют антипенные присадки. Эти вещества адсорбируются на поверхности раздела «воздух–масло», тем самым ускоряя разрушение пены в масле и предотвращая ее появление. При этом снижается прочность поверхностных масляных пленок и облегчается выделение пузырьков воздуха. Наиболее эффективными антипенными присадками являются жидкие полимерные силоксаны, имеющие более низкое поверхностное натяжение, чем углеводородное масло, реже применяют такие соединения, как эфиры и соли жирных кислот, фосфоросодержащие соединения, фторированные углеводороды [1, 4-7, 17, 18]. Авторы [27] предлагают использовать в качестве антипенной присадки полиалкилалканоаты калия, смешанные литиевые и калиевые соли изокарбоновых кислот. Данные присадки обладают хорошей растворимостью в бензине, совместимостью с маслами, антидетонационной активностью, пеногасящим и моющим эффектами. Содержание этих присадок в масле не должно быть больше тысячных долей процента, так как с увеличением температуры происходит разложение силикона и образуется оксид кремния, который является сильным абразивом.

13 Противошумные присадки (*antisquawk additives*)

Такие присадки вводят с целью снижения шума и повышения плавности работы гидромеханических передач. В качестве противошумных присадок чаще всего применяют производные природных жирных кислот и серы, фосфониевые кислоты и др. В предназначенные для механизмов масла, работающие в условиях ограниченного скольжения, например, самоблокирующегося дифференциала (для подавления рывков и вибрации, возникающих при работе агрегата), вводятся противовибрационные присадки (*antichatter additives*). Это жирные кислоты, высшие спирты и амины, диалкилфосфиты и др.

Добавление присадок при производстве масел происходит на последней стадии. В настоящее время присадки стали вводить в виде «пакета» – сбалансированного по составу концентрата различного назначения. Соотношение компонентов в концентрате четко фиксируется, проверяется на совместимость и обеспечение наилучших эксплуатационных свойств масла в соответствии заявленными требованиями. Основным таким требованием является отсутствие осадка в смазочном материале при хранении, синергизм и отсутствие негативного действия функциональных присадок друг на друга во время эксплуатации. В основном «пакеты» присадок содержат до 15 компонентов. В такие пакеты не добавляют вязкостные вещества ввиду особенности их строения, при необходимости их вводят отдельно.

1.2 Характеризующие качество смазочных материалов и дизельного топлива физико-химические показатели

От состава смазочного материала, а именно базовой основы и набора функциональных присадок, зависит качество масла. На сегодняшний день контроль качества смазочного материала определяют на основании данных о его

основных физико-химических показателях. К одному из самых важных показателей относится вязкость. Смазочные материалы и дизельное топливо изменяют вязкость в зависимости от температуры. Чем ниже температура, тем больше вязкость. Чтобы обеспечить холодный пуск двигателя (проворачивание коленвала стартером и прокачивание масла по системе смазки) при низких температурах, вязкость не должна быть очень большой. При высоких температурах, наоборот, масло не должно иметь очень малую вязкость, чтобы создавать прочную масляную пленку между трущимися деталями и необходимое давление в системе. Показателем, который характеризует зависимость вязкости масла от изменения температуры, является индекс вязкости. Чем выше индекс вязкости моторного масла, тем в более широком температурном диапазоне масло обеспечивает работоспособность двигателя. Для минеральных масел без вязкостных присадок индекс вязкости составляет 85-100, масла с вязкостными присадками и синтетические масла могут иметь индекс вязкости 120–150. У маловязких глубокоочищенных масел индекс вязкости может достигать 200. Согласно требований государственных и международных стандартов для масел определяют показатели динамической и кинематической вязкости.

Динамическая вязкость – отношение применяемого напряжения сдвига к скорости сдвига жидкости. Иногда его называют коэффициентом динамической вязкости или просто вязкостью. Таким образом, динамическая вязкость является мерой сопротивления истечению или деформации жидкости [28].

Кинематическая вязкость – показывает зависимость между динамической вязкостью и плотностью жидкости. От вязкости зависят потери энергии на трение, износ поверхностей трения деталей, уплотнение поршневых колец, время запуска, температура поверхностей трения.

Кинематическую и динамическую вязкость определяют по методике [28], сущность которой заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при известной и постоянно

контролируемой температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

Кислотное число – позволяет оценить количество кислотных компонентов масла в условиях испытания, в редких случаях его используют для оценки характера изменения смазочного материала в процессе эксплуатации. Товарные и отработанные нефтепродукты могут содержать кислотные компоненты, присутствующие в присадке или продуктах распада и образовавшиеся в условиях эксплуатации, например, продукты окисления. Относительное количество этих веществ может быть определено титрованием щелочами и рассчитано как количество миллиграмм гидроксида калия (KOH), необходимое для нейтрализации всех кислых компонентов, содержащихся в 1 г исследуемого вещества.

Щелочное число - величина, указывающая на количество гидроксидов калия в одном грамме смазочного масла. Единица измерения – мгKOH/г. Гидроксид калия в составе масел способствует нейтрализации кислот и проявляет мощные расщепляющие, растворяющие и моющие свойства.

Определение кислотного и щелочного числа нефтепродуктов проводят потенциометрическим титрованием по методике [29].

Температура вспышки – минимальная температура, при которой происходит кратковременное воспламенение паров нефтепродуктов в условиях испытания. В смазочных маслах определяют температуру вспышки в открытом тигле, а в светлых нефтепродуктах – закрытом.

Температура застывания - температура при которой жидкость теряет подвижность. Для ее определения масло помещают в пробирку и нагревают до 50⁰C, затем охлаждают на 4⁰C в наклоненном под углом 45° положении, отмечая уровень мениска. Если мениск сместился, то пробирку вынимают из муфты, снова подогревают до 50⁰C и проводят новое определение при температуре на 4⁰C ниже предыдущей до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться в течение 1 мин [30].

Содержание воды определяется путем нагревания пробы масла с обезвоженным бензином в дистилляционном аппарате Дина-Старка, снабженном холодильником и градуированным приемником. Конденсированные растворитель и вода непрерывно разделяются в приемнике. Вода остается в градуированной части ловушки, а растворитель возвращается в дистилляционный сосуд. Наличие воды в составе масла даже в следовых количествах может существенно ухудшить качество смазочного материала. На сегодняшний день существует довольно широкий спектр методик, позволяющих проводить определение воды в маслах [31–37]. Авторами [37] проведен сравнительный анализ эффективности методик определения воды в маслах и показано, что при анализе проб с содержанием воды менее 0,5% метод с использованием насадки Дина-Старка дает противоречивые результаты. В то же время проба на «потрескивание» во всех испытуемых образцах была отрицательной, а анализ по методу Фишера количественно подтверждает содержание воды в исследованных пробах менее 0,5% [38].

В работе [39] показано изменение трибологических свойств синтетического масла при различном содержании в нем воды. Были изучены 4 образца синтетического масла с различным содержанием воды (0 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 % и 5 %), испытания проводили при различных температурах. Установлено, что при повышении содержания воды возрастает абразивный износ поверхности, при небольших содержаниях воды в составе синтетического масла изменение характеристик трения и износа были незначительными, чего не наблюдается для минеральных масел. Результаты данных исследований [39] позволяют по-новому взглянуть на влияние примесей воды в маслах и говорят о том, что существующая база методик требует существенного пересмотра.

Содержание механических примесей определяют путем фильтрования 100 г нефтепродукта, разбавленного в бензине, через высушенный бумажный фильтр. Осадок на фильтре промывают бензином или смесью спирта и толуола. Затем фильтр опять высушивают и взвешивают. Другим весьма распространенным методом определения качества моторных масел является бумажная хроматография или так называемый «метод капельной пробы». Данный метод

основан на измерении диаметра зоны диффузии. Для получения хроматограммы масло перемешивают, набирают в пипетку, каплю наносят на горизонтально расположенную бумагу. На хроматограмме различают 3 зоны. В центре пятна расположено ядро, которое окружено зоной диффузии, очерченной нерастворимыми в масле продуктами. За пределы зоны диффузии растекается чистое масло. Работоспособность масла оценивают как отношение среднего диаметра задиффузной зоны к среднему диаметру зоны диффузии. Коэффициент загрязненности масла механическими примесями рассчитывают как отношение среднего диаметра центрального пятна к среднему диаметру зоны диффузии [40–44]. Данный подход получил широкое распространение при определении работоспособности масел и дизельных топлив, авторам [44, 45] удалось автоматизировать данный метод, что существенно повысило его воспроизводимость.

Содержание золы определяют путем сжигания массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании твердого остатка при заданной температуре до постоянной массы. В новых смазочных маслах с присадками и присадках, применяемых при компаундировании, определяют содержания сульфатной золы в процентах по массе по методике [46]. Содержание сульфатной золы можно использовать для оценки концентрации известных металлосодержащих присадок в новых смазочных маслах. Барий, кальций, магний, натрий и калий превращаются в соответствующие сульфаты, а олово (IV) и цинк, при отсутствии фосфора - в окислы.

Испаряемость – эксплуатационная характеристика, характеризующая способность нефтепродуктов переходить из жидкого состояния в газообразное. В смазочных системах двигателя при высоких температурах происходит частичное испарение масла, это может повлиять на расход масла при работе двигателя и привести к изменению свойств масла. Для определения потери от испарения масла используют метод Ноак, описанный в [47].

Коксуемость — это свойство масел под влиянием высоких температур в результате пиролиза образовывать твердый углеродистый остаток (кокс).

Коксуемость базовых масел характеризует его склонность образовывать отложения в камерах сгорания. Использование данного параметра для оценки качества смазочного материала недопустимо, если в нем содержатся зольные присадки.

Плотность – отношение массы продукта к массе воды того же объема. Этот параметр определяется с помощью различных приборов – ареометров, пикнометров и весов.

Смазывающие свойства характеризуют возможность масел улучшать работоспособность трущихся поверхностей путем максимального уменьшения износа и трения. Оцениваются показателем износа, антифрикционными и противозадирными свойствами. Испытания проводят несколькими способами: по пятнам износа на шариках в условиях граничного трения, по точкам перегиба на кривой износа, по индексу задира, а также по изменению массы цилиндрических шестерней погруженных в исследуемое масло и прокручиваемых под нагрузкой.

Цвет – оценивают в единицах ЦНТ на колориметре визуальным путем, сравнивая с цветными светофильтрами, каждый из которых имеет номер, соответствующий единице цветности. Цвет масла характеризует степень и глубину его очистки [48].

Коррозионная активность – качественная оценка склонности масел вызывать коррозию на поверхности металлического образца. Чаще всего при испытании на коррозию определяется способность масла предотвращать коррозию черных металлов [49] или медной пластинки [50]. В ходе испытаний проводят визуальную оценку коррозии пластинки.

Основные регламентируемые показатели качества масел и методы их контроля приведены в таблице 2. Большинство методик контроля качества смазочных материалов устарели и требуют актуализации с учетом современного приборного оснащения. При этом такие важные показатели качества, как вязкость, смазочная способность, температура застывания и текучести и некоторые другие напрямую зависят от наличия и структуры функциональных присадок в составе смазочного материала. Немаловажной задачей является

мониторинг процесса деградации масла, что позволяет оптимизировать замены и предотвращать поломки или отказ оборудования и избежать неблагоприятные экологические последствия. Деградация масла чаще всего связана именно со сработанностью присадок. В связи с этим определение присадок в свежих и отработанных смазочных маслах является актуальной задачей.

Таблица 2 – Основные регламентируемые показатели качества масел и методы их контроля

| Показатель | Нормативный документ | Международный нормативный документ |
|---|--------------------------------|------------------------------------|
| Кинематическая и динамическая вязкости при 40 ⁰ С и 100 ⁰ С | ГОСТ 33-2016 | ASTM D445 |
| Индекс вязкости по кинематической вязкости | ГОСТ 25371-97 | ASTM D2270 |
| Содержание нерастворимого осадка и количество в нем негорючих соединений | ГОСТ 20684-75 | ASTM D6595 |
| Температура вспышки в открытом и закрытом тигле | ГОСТ 4333-2014 ГОСТ 6356-75 | ASTM D 93 |
| Температура застывания и текучести | ГОСТ 20287-91 | ASTM D 97 |
| Коксуемость | ГОСТ 19932-99 | – |
| Щелочное и кислотные числа | ГОСТ 11362-96 | ASTM D2896 |
| Содержание воды | ГОСТ 2477-2014 | – |
| Зольность сульфатная | ГОСТ ISO 3987-2013 | ASTM D 874 |
| Механические примеси | ГОСТ 6370-83 | ASTM D6595 |

1.3 Методы определения функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе

Применяемые в смазочных маслах и дизельных топливах функциональные присадки имеют различный качественный состав и, зачастую, он неизвестен потребителю, так как является ноу-хау производителя, в связи с этим их определение затруднено.

Для определения присадок используют различные методы, их выбор определяют цели анализа. Если анализ проводят с целью экологического мониторинга, который необходим вследствие частичной деструкции некоторых присадок и приобретения токсичных свойств маслом, то анализ должен обладать высокой чувствительностью, чтобы обеспечивать необходимый уровень определяемых концентраций. С другой стороны, для анализа масла на присутствие заявленных присадок в их составе необходимость в высокой чувствительности исчезает, но такой анализ нуждается в экспрессности. Часто выбор метода зависит от качественного состава функциональной присадки. Так, например, для определения антиокислительных присадок, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, чаще применяют электрохимические методы анализа, такие как вольтамперометрия и потенциометрия, для зольных присадок, содержащих в своем составе металлы, применяют методы атомной адсорбции и эмиссии. Универсальным методом, позволяющим анализировать вещества различной природы, является хроматография в сочетании с различными типами детекторов.

1.3.1 Спектрометрическое определение функциональных присадок

Одним из самых распространенных методов определения функциональных присадок в смазочных маслах являются спектрометрические методы анализа. При

этом определение зольных присадок проводят методами атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) [51–66] или атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) [67–73], для изучения структуры присадки используют рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [74–81], а ИК-Фурье спектроскопию используют для идентификации функциональных групп присадки [6, 82–87] или для определения продуктов окисления смазочных материалов [88–94].

Метод ААС позволяет определять только те присадки, в составе которых есть металлы, например, Zn, Ca, Mg и др. [51–66]. Но, так как масло представляет собой сложную смесь органических компонентов, приготовить стандартные образцы масел для их идентификации достаточно трудно. В этих случаях, как правило, в качестве стандартов используют металлоорганические соединения, растворенные в очищенном масле, что позволяет снизить матричные эффекты и использовать простую, прямую внешнюю калибровку. Однако органические стандарты относительно дороги и могут привести к неточным результатам из-за изменений концентрации конечных органических компонентов в результате испарения и осаждения этих веществ на стенках контейнера для их хранения, поэтому в качестве стандартов для определения металлов используют содержащие определяемые элементы водные или керосиновые растворы. При использовании стандартных образцов в водном растворителе, металлы из образца масел также нужно извлечь в водный раствор, что существенно усложняет анализ и увеличивает его продолжительность. Для решения подобной задачи используют сухое или мокрое озоление [52], растворение образца. В случае использования стандартных растворов на основе керосина [64] проводят адсорбцию на пористый инертный материал, например, силикагель [65], или готовят эмульсии [51–54, 63, 64]. Озоление или кислотное разложение образца масла проводится с использованием серной, азотной, фталевой и других минеральных кислот, а также перекиси водорода в течение нескольких часов [63, 64]. В данном способе подготовки пробы существует высокий риск загрязнения образцов и потери определяемых элементов. При прямом анализе разбавленных керосином проб остается высоким матричное влияние, что заметно снижает чувствительность

определения аналитов. Эмульгирование проводят с использованием трехкомпонентной системы: масло-органический растворитель (ксилол, этилбензол или толуол) – ПАВ (например, Triton X) с последующим центрифугированием и отделением водной фазы для анализа [51–53, 63, 64]. Такой способ извлечения аналитов является относительно простым и существенно сокращает время пробоподготовки, но, как показали авторы [52], уступает по чувствительности определения аналитов с использованием сухого или мокрого озоления. Метод ААС обеспечивает низкие пределы обнаружения для определяемых металлов, однако его применимость ограничена только зольными присадками.

Расширить номенклатуру определяемых функциональных присадок позволяет ИСП - АЭС анализ, который, наряду с металлами, позволяет определить и такие элементы, как фосфор и сера, входящие в структуру некоторых присадок. Также большим преимуществом данного метода является возможность одновременного многоэлементного анализа [67]. Перед проведением анализа пробу масла разбавляют ксилолом, после чего вводят в источник ИСП-плазмы и проводят прямой анализ [67, 68].

Метод ИСП - АЭС преимущественно применяют для анализа отработанных смазочных материалов с целью определения в них металлов износа [69–72]. Это необходимо для своевременной диагностики поломки в узлах агрегатов, а также в случае регенерации масел для определения качества этого процесса. Технические свойства масла со временем могут меняться в зависимости от условий эксплуатации, состояния механизмов и узлов, контактирующих с маслом. Элементный анализ отработанных моторных масел является эффективным инструментом диагностики текущего состояния и прогнозирования остаточного ресурса техники. Постоянный мониторинг содержания металлов в масле важен для планирования профилактического обслуживания компрессоров. Своевременное выявление изношенных деталей позволяет минимизировать время простоя техники и ущерб, вызванный отказом агрегата, а также снизить эксплуатационную стоимость техники. В стандартных методиках [69–71] при

анализе минеральных масел готовят серию растворов сравнения металлов износа путем добавления оксидов металлов в базовое масло и разбавления керосином в 10 раз для устранения разности в вязкости проб и возможности их распыления. Рекомендуемыми к определению металлами износа являются Al, Pd, Fe, Cu, Cr, Sn и некоторые другие, круг определяемых металлов зависит от конструкции компрессора в котором используется масло.

Метод РФА применяют для анализа нефти и нефтепродуктов на содержание серы [74, 75], а также свежих и отработанных масел для определения металлсодержащих присадок в их составе [76–81]. Так, авторы [76] использовали РФА для описания структуры мицелл алкилбензосульфоната кальция, который применяют в качестве моющей присадки. Также метод применяют с целью изучения спектров для возможных соединений цинка, железа, серы и фосфора при синтезе новых присадок для смазочных материалов [76]. Метод РФА позволяет анализировать пробы без пробоподготовки, достаточно разбавления образца в органическом растворителе, после чего к пробе добавляют внутренний стандарт (например, никель, иттрий и др.), наносят на кварцевый диск и анализируют [78–81].

Одним из перспективных методов определения присадок является метод ИК–спектроскопии [82-95]. Метод позволяет проводить идентификацию присадок по их функциональным группам, которые имеют характерные пики в ИК-спектре. При определении полимерных присадок на основе сложных эфиров, например, вязкостных, моющих и др. методом ИК-Фурье - спектроскопии проводят идентификацию пика, характерного для сложноэфирной связи в области 1701-1732 см^{-1} [82–85]. Антиокислительную присадку агидол – 1 определяют по характерному пику в области спектра 3660 см^{-1} , характерному для гидроксильной группы [87, 88]. На практике метод часто используют для анализа как свежих, так и отработанных масел для изучения его деградации по различиям в спектрах в спектральном диапазоне 1690 – 1750 см^{-1} , обусловленным образованием спиртов, кетонов, альдегидов и карбоксильных групп [89–95]. Анализ смазочного материала методом ИК-спектрометрии не требует предварительной

пробоподготовки, определение функциональных групп возможно проводить прямым вводом образца в кювету из КВг или с предварительным разбавлением в четыреххлористом углероде.

1.3.2 Хроматографическое определение функциональных присадок

Одними из самых распространенных методов определения функциональных присадок являются хроматографические методы с различными вариантами детектирования.

Наиболее простым и экспрессным методом анализа смазочных материалов является тонкослойная хроматография (ТСХ) [96–100]. Ее применение возможно для определения большого числа соединений. Так, для определения производных 1,4-фенилдиамина (анилин, дифениламин и фенил-2-нафтиламин), которые часто применяются в качестве антиокислительных присадок в смазочных маслах, авторы [96] предложили проводить ТСХ разделение компонентов масла на предварительно активированной пластине, покрытой силикагелем. В качестве элюента предлагается использовать смесь этанол-гексан – 0,1М триэтиламин с последующим проявлением аналита в парах йода. Данный проявитель используют и при определении других присадок антиокислительного типа, например, ионола [97].

Тагировым Т.К. разработана методика комплексного исследования смазочных материалов с помощью ТСХ [97]. Смазочный материал, без предварительной подготовки, наносят на пластины с гидроксिलированным силикагелем, хроматографируют в заданных условиях и затем обрабатывают различными проявителями. Присадки проявляются в виде окрашенных пятен в определенной области R_f . Для определения дитиофосфатов цинка пластины обрабатывают раствором дитизона в хлороформе, ароматические амины проявляются раствором п-диметиламинокоричного альдегида, вязкостные

присадки обнаруживаются по гидрофобному бесцветному следу на старте после обработки реактивами или водой, антиокислительные присадки проявляются с помощью смеси 3% водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$, взятых в соотношении 1:1. Элюирование проводят в две или три стадии: на первой элюентом является гексан, который позволяет выделять компоненты базовой основы, на второй и третьей – смесь гексана с ацетоном, октаном или другими растворителями, где происходит разделение компонентов функциональных присадок.

Авторами [100] предложена схема радиального ТСХ-анализа отработанного трансформаторного масла марки Гк-1. В качестве элюента использовали уайт-спирит, который позволил разделить аналит на 6 зон соответствующих парафиновым, нафтеновым и ароматическим углеводородам, асфальтенам, смолам, а также нерастворимому шламу.

Метод газовой хроматографии (ГХ) в анализе смазочных материалов чаще всего применяют только после предварительного выделения аналитов. Для этих целей применяют ТФЭ [101–103], ЖЖЭ растворителями - бензолом, этанолом, диметилсульфоксидом, ацетонитрилом и др. [104–106], предварительное фракционирование компонентов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [107, 108] и другие [109–112].

Для определения фенольных, аминных, фосфатных и других присадок методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС) в [101] предлагается использовать ТФЭ на концентрирующем патроне «Диапак Силикагель». Извлечение целевых аналитов проводят в 2 этапа: на первом в качестве элюента использовали гексан, что позволило удалить компоненты базового масла, на втором - более полярный растворитель – смесь гексана с ацетоном или изопропиловым спиртом для выделения функциональных присадок.

Идентификацию диалкилдитиофосфатов цинка и диарилдитиофосфатных противоизносных присадок к моторным маслам авторы [102] определяли методом ГХ-МС с электронной химической ионизацией. Для этого пробу предварительно

растворяли в гексане и проводили ТФЭ на заполненном силикагелем концентрирующем патроне. Для очистки образца от компонентов базовой основы патрон предварительно промывали гексаном, затем проводили элюирование дитиофосфатов цинка дихлорметаном и смесью дихлорметан-ацетон (9:1 по объему). Полученные фракции объединяли, растворитель выпаривали досуха после чего проводили дериватизацию и анализировали методом ГХ-МС [102].

Авторами [103] изучены арсенированные сорбенты, используемые при газохроматографическом анализе фурановых соединений в отработанном трансформаторном масле. Показано, что перспективным для этих целей является сорбент на основе пара-метиларсиновой кислоты. Еще одним способом извлечения фторорганических присадок для их дальнейшего определения методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) является ЖЖЭ этанолом [104], для увеличения степени извлечения предлагается проводить экстракцию аналитов из базового раствора минимум 5 раз, что увеличивает время анализа. Для определения полихлорбифенилов (ПХБ) в смазочных материалах также используют ЖЖЭ, например, диметилсульфоксидом [105], но тогда требуется проведение процедуры концентрирования аналита на твердую фазу.

В работе [107] для определения изомеров трикрезилфосфата, являющихся противоизносной присадкой в масле для авиационных газотурбинных двигателей, предлагается использовать две стадии подготовки пробы к анализу. Сначала для выделения трикрезилфосфата пробу растворяли в изопропанол, добавляли метоксид лития в метаноле и инкубировали в течении 2 ч при 40 °С, после чего добавляли ледяную уксусную кислоту и гептан. После отделения осадка отбирали аликвоту над осадком, фильтровали ее, проводили фракционирование методом ВЭЖХ на заполненной диоксидом кремния колонке, в качестве элюента использовали 0,5 % изопропанол в изогексане. Фракцию собирали через 20 мин в течении 15 мин, что позволило проводить полупрепаративный анализ, для количественного анализа собранную фракцию отправляли на ГХ-МС [107, 108].

Авторами [109] предложен метод определения смазочных присадок на основе производных линолевой кислоты в ДТ с простой пробоподготовкой, достаточно растворения образца в этилацетате. Но при газохроматографическом разделении такой сложной смеси пики оказываются сильно перегруженными, вследствие чего возможно снижение чувствительности и воспроизводимости метода.

Авторами [110] предложена чувствительная методика определения антиокислительных присадок фенольного типа в пробах свежих и отработанных смазочных масел. Исследования проводили методом парофазной ГХ-МС. Анализ проводили без предварительной пробоподготовки, образец растворяли в пропилацетате, при этом аналиты концентрировались в лайнере, заполненном сорбентом Tenax-TA.

ГХ-МС все чаще используют для определения профиля смазочного материала. Метод позволяет идентифицировать источник разлива нефтепродукта [111] или отслеживать изменение его физико-химических показателей [112], а также определять продукты окисления смазочных материалов [113].

Одним из самых распространенных методов анализа смазочных материалов является ВЭЖХ с различными способами детектирования. Это связано с тем, что многие присадки являются нелетучими, вязкими соединениями и сложны для ГХ определения. С учетом анализируемой матрицы, возможностей детектирования и одновременного разделения аналитов метод ВЭЖХ является наиболее оптимальным [114–136]. При этом методом нормально-фазовой (НФ) ВЭЖХ чаще анализируют компоненты базовых масел [114–119], а обращено-фазовую (ОФ) ВЭЖХ [120–130] и гель-проникающую хроматографию (ГПХ) [83, 84, 130–137] применяют для определения функциональных присадок.

Определение парафиновой фракции в базовых маслах проводят с целью прогнозирования эффективности при добавлении той или иной присадки для определения ее синергизма. Для такого анализа пробу нефтепродукта растворяют в гексане или гептане и анализируют методом НФ ВЭЖХ на колонке Силасорб

[115–119]. Детектирование преимущественно осуществляют спектрометрически в УФ-области [114–118], а также с использованием рефрактометра [117–119].

Для определения функциональных присадок чаще используют метод ОФ ВЭЖХ с предварительным выделением аналита из базовой основы нефтепродукта. В [120] описана методика определения ионола в трансформаторном масле. Пробоподготовка включала ЖЖЭ водно–изопропанольным раствором аммиака, центрифугирование, повторную экстракцию бидистиллированной водой подкисленной серной кислотой с добавлением сульфата аммония и снова центрифугирование. Время такого анализа с пробоподготовкой составляет около 1 часа. С использованием ЖЖЭ ацетонитрилом, метанолом или водно-ацетонитрильной смесью предложено определение ионола и антикоррозионной присадки В15/41 в трансформаторном, энергетическом масле, а также в реактивном топливе [119, 121–123]. В работе [123] для извлечения антиокислительной присадки предложено проводить отгонку метилового спирта после ЖЖЭ, а саму процедуру экстракции повторять дважды. Оптимизированы условия ОФ ВЭЖХ-определения присадки в экстракте, в качестве элюента предложено использовать смесь ацетонитрил:вода (60:40), температура термостата колонки 40⁰С. Идентификацию присадки агидол–1 проводили по времени удерживания, также в качестве идентификационного критерия предложено использовать соотношение площадей пиков присадки при 210 и 220 нм [123].

Для определения дитиофосфата цинка, применяемого в качестве многофункциональной присадки, используют как методы НФ ВЭЖХ [124], так и ее ОФ вариант [125–127]. Для извлечения данной присадки в [125] изучена ЖЖЭ различными экстрагентами (ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, изопропанол, метанол и этанол) в условиях варьирования соотношения масло–экстрагент. Наибольшая степень экстракции ацетоном составила 60 %, что выше степени экстракции по сравнению с другими экстрагентами. Более высокие степени извлечения удалось достичь при использовании ТФЭ дитиофосфатов цинка из масла на гидроксильном

силикагеле [126]. Экстракцию проводили в 2 этапа, на первом удаляли компоненты базового масла смесью гексан:ацетон (9:1 по объему), затем элюировали присадку смесью изопропанол:вода:ортофосфорная кислота:ацетонитрил (4:2:0,4:1). Интересный подход для анализа смазочных материалов предложен авторами [127], где рассмотрены различные варианты сорбентов на основе модифицированного и немодифицированного силикагеля, а также оксида алюминия в сочетании с чистым CO_2 в качестве элюента. Несмотря на некоторые преимущества при использовании заполненной модифицированным октадецильными группами силикагелем колонки, эффективность разделения компонентов базового масла и функциональных присадок без предварительной пробоподготовки остается невысокой.

Важное место при определении высокомолекулярных присадок, к которым относятся вязкостные и диспергирующие присадки, в смазочных материалах занимает метод ГПХ [83, 85, 130–137]. Существенным преимуществом данного метода является то, что он позволяет помимо концентрации полимерных присадок установить среднемассовую (M_w) и среднечисленную (M_n) молекулярные массы, а также индекс полидисперсности, которые могут меняться в процессе хранения и эксплуатации смазки. Так, при определении диспергатора - полибутенсукцимида использовали колонку, заполненную сорбентом флорисил. Для исключения комплексобразования между атомом диспергатора и дитиофосфатами цинка предварительно в смазочный материал добавляли йод, после чего проводили диализ эфиром в течении 8 ч, после раствор подкисляли и проводили экстракцию диэтиловым эфиром, экстракт выпаривали досуха растворили в толуоле и анализировали [128]. В более поздних методиках для извлечения полимерной присадки из смазочного материала и последующего его анализа методом ГПХ проводят дистилляцию [130, 134], твердофазную экстракцию [85] или используют систему из нескольких последовательно установленных хроматографических колонок [83].

1.3.3 Другие методы определения функциональных присадок

Для определения антиокислительных и антикоррозионных присадок, имеющих в своем составе группы, способные вступать в реакции окисления и восстановления, чаще всего применяют электрохимические методы анализа, в частности вольтамперометрию. Для определения антиокислительных присадок в [137–139] предлагают использовать в качестве рабочего электрода золотой диск. Методики предусматривают весьма сложную пробоподготовку, связанную с ЖЖЭ аналита этанолом с добавлением сульфата натрия для уменьшения вязкости масла, УЗ-обработку, отделение органической фракции, фильтрацию и, собственно, проведение анализа. Такая процедура анализа является весьма сложной и продолжительной, т.к. предусматривается предварительное отделение функциональной присадки от базовой основы масла, а также разбавление анализируемой пробы ввиду высоких содержаний аналита, что также приводит к дополнительной погрешности. Авторами [140, 141] предложены вольтамперометрические методики определения аминоантиоксидантов на основе фенола в минеральном и синтетическом маслах, в данных методиках процедура подготовки сведена к разбавлению пробы, но такой анализ обладает низкой воспроизводимостью в связи с дополнительной очисткой и сушкой оборудования перед проведением каждого анализа [142]. Недостатком методик вольтамперометрического определения присадок в смазочных материалах, помимо вышеописанных, является также сложность в обслуживании электродов: рабочий необходимо шлифовать и протирать растворителями перед каждым анализом, а вспомогательный – накаливать.

В последние годы для анализа смазочных материалов и присадок применяют методы прямой масс-спектрометрии [143–147]. В работе [143] для определения антиокислительной присадки без ее предварительной экстракции из образца использовали десорбционную масс-спектрометрию с ионизацией электрораспылением (DESI). Авторами [144] представлен подход, который

позволяет использовать сочетание прямой ионизации с методом двумерного разделения для анализа смазочных материалов. Показано, что соединение зонда для анализа атмосферных твердых веществ (ASAP) с масс-спектрометрией ионной подвижности (IM-MS) является эффективным инструментом для характеристики смазочных материалов [145]. Известны подходы с использованием прямого анализа масел и коммерчески доступных присадок методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (MALDI) [145, 146], а также методом масс-спектрометрии в реальном времени (DART-MS) [147]. Применение DART-MS также возможно в сочетании с предварительным разделением присадки и минерального базового масла на ТСХ пластине, например, такой прием использовали для определения антиокислительных присадок на основе дитиофосфатов [148].

1.4 Выводы к аналитическому обзору и постановка задач исследования

Большинство показателей качества смазочных материалов и ДТ зависят от наличия и структуры функциональной присадки в их составе [7]. В свою очередь, определение качественного и количественного состава этих материалов затруднено в силу ряда причин: неизвестный состав, который является ноу-хау производителя, сложная многокомпонентная матрица, высокие молекулярные массы и вязкость (для полимерных присадок) и другие. Наиболее часто для этих целей используют спектрометрические (ИК-Фурье, ААС, АЭС) [51–94] и хроматографические (ГХ, ВЭЖХ, ГПХ) [96–137] методы анализа с различными способами детектирования (МС, УФ, рефрактометр, ПИД и др.). Значительные ограничения в методике определения функциональных присадок вносит процесс пробоподготовки. Для извлечения присадок из базовой основы используют преимущественно ЖЖЭ и ТФЭ. Несмотря на многообразие методов, большинство из них являются малоэффективными, не позволяют определять весь пакет функциональных присадок. Многие из них устарели или не учитывают

специфику состава современных смазочных материалов. Разработка “унифицированных” подходов к извлечению и определению функциональных присадок, которые обеспечат своевременный контроль качества современных смазочных материалов, в этой связи становится или остается актуальной.

Важной проблемой в эксплуатации смазочных масел является деградация компонентов, а именно функциональных присадок, так как от концентрации активного вещества присадки зависят их эксплуатационные характеристики. Также продукты деградации присадок могут иметь токсичные свойства и требуют особого контроля и процедур утилизации. Это ставит дополнительную задачу, связанную с извлечением присадок из отработанных масел.

С учетом проведенного литературного обзора по контролю качества смазочных материалов и определению в них функциональных присадок целью диссертационной работы является скрининг и определение функциональных присадок, определяющих качество смазочных масел различных видов и дизельного топлива в процессе их практического использования.

Для достижения поставленной цели в диссертационном исследовании решали следующие задачи:

- молекулярный анализ различных видов смазочных материалов, скрининг основных функциональных присадок, определяющих их качество в процессе практического использования;
- изучение особенностей анализа исследуемых смазочных материалов при определении функциональных присадок;
- изучение условий извлечения и концентрирования исследуемых аналитов из основ смазочных материалов и дизельного топлива;
- разработка хроматографических и спектрометрических методик определения функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе;
- апробация разработанных аналитических схем для анализа реальных образцов смазочных масел различных видов и дизельного топлива.

2 Экспериментальная часть

2.1 Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы

Для проведения экспериментальных исследований использовали следующий перечень научного и вспомогательного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета:

- жидкостный микроколоночный хроматограф Милихром 5–3 с УФ–детектором, «Милихром 5–3», Россия;
- жидкостный хроматограф Shimadzu LC 20 Prominence с диодно–матричным и рефрактометрическим детектором, «Shimadzu», Япония;
- газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 с масс–спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 «Shimadzu», Япония;
- спектрофлуориметр Shimadzu RF–5301 PC, «Shimadzu», Япония;
- генератор азота Peak NM32LA, «Peak Scientific», США;
- ультразвуковая ванна «Сапфир 5,7», 35 кГц, «Сапфир», Россия;
- иономер «Эксперт-002», Россия;
- электроплитка бытовая по ГОСТ 14919-83;
- весы аналитические лабораторные, ГОСТ 24104-80, класс точности 1, Ohaus Adventure, США;
- система очистки воды Milli-Q Simplicity, «Millipore», Германия;
- сушильный шкаф «Mettert», Германия.
- анализатор удельной поверхности Сорбтометр-М, ЗАО «КАТАКОН», Россия;
- перемешивающее устройство Laboratory Shaker Type 358S, «Elpan», Польша;
- аспиратор ПУ–4Э, «Химко», Россия.

В качестве вспомогательных и расходных материалов использовались:

- пластины для тонкослойной хроматографии Sorbfil, ЗАО «Сорбполимер», Россия;
- аналитическая колонка Сепарон SGX C18 (120 × 2 мм, 5 мкм);
- аналитическая колонка Силасорб 600 (100×2 мм, 5 мкм);
- аналитическая колонка Phenogel (300 × 7.8 мм, 5 мкм), «Phenomenex», США;
- капиллярная колонка HP-ULTRA 2 (50 м × 0.320 мм, 0.52 мкм), «Agilent Technologies», США;
- кюветы К10, ГОСТ 20903-75;
- кюветы разборные (1,02 мм) с окнами из бромида натрия для ИК – спектрометрического анализа, ООО «Инфраспек», Россия;
- стаканы стеклянные вместимостью 50 см³, ГОСТ 25336-82;
- дозаторы переменного объема Biohit 5–50, 50–200, 100–1000 мкл, 1–5 мл, «Biohit», Sartorius, США;
- дозаторы постоянного объема Biohit 25, 50, 100, 250, 500, 1000 мкл, «Biohit», Sartorius, США;
- колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2, 2-1000-2, ГОСТ 1770-74;
- воронка стеклянная типа В, ГОСТ 25336;
- вода дистиллированная, ГОСТ Р 58144-2018;
- гексан, о.с.ч., «Криохром», Россия;
- ацетон, х.ч., «Экос» Россия;
- ацетонитрил LC-MS grade, «Biosolve», Израиль;
- хлороформ, х.ч., «Вектон», Россия;
- четыреххлористый углерод, о.с.ч., «Вектон», Россия;
- п–диметиламинокоричный альдегид, х.ч., «Sigma-Aldrich», Германия;
- изопропанол, ос.ч. «Экос», Россия;
- бензойная кислота, ч.д.а., «Реахим» Россия;
- муравьиная кислота 99,9%, Acros Organics, «Acros», Бельгия;

- натрий фосфорнокислый двузамещенный 12-водный, ч.д.а., «Реахим» Россия;
- калий фосфорнокислый однозамещенный, ч.д.а., «Реахим», Россия;
- толуол, ос.ч., «Экос», Россия;
- патроны для твердофазной экстракции «Диapak силикагель» (размер частиц 63-200 мкм), ЗАО «БиoХимМак СТ», Россия;
- гидроксильированный силикагель «Silica Gel 60» (размер частиц 5–50 мкм) «Merck», Германия;
- стандартные образцы полистирола для гель-проникающей хроматографии (1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000, 70000 Да), «Sigma-Aldrich», Германия;
- фильтры обеззоленные «Синяя лента», «Экос», Россия;
- фильтры обеззоленные «Белая лента», ООО «Мелихор XXI», Россия;
- фильтры «АФА–ХА–20», «Кимрская ф-ка им. Горького», Россия;
- поглотитель Рихтера, ГОСТ 25336-82;
- эксикатор, ГОСТ 25336-82;
- тигли фарфоровые, ГОСТ 9147-80.

2.2 Объекты исследования

Образцы свежей и отработанной НСОЖ Ingersoll Rand Ultra Coolant (компания «Ingersoll Rand»). В состав НСОЖ входят полипропиленгликоль, сложные эфиры одноосновных кислот и пентаэритрита, антиокислительная присадка (ароматические амины) [149], структура которой представлена на рисунке 2.

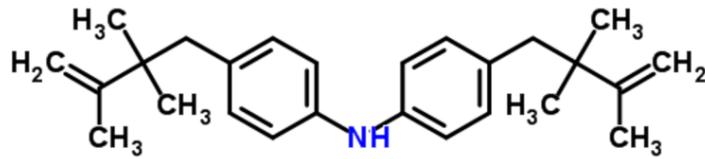
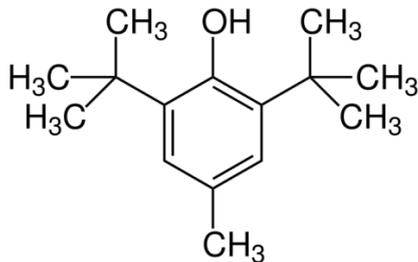
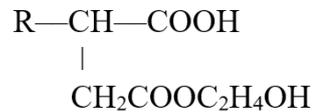


Рисунок 2 – антиокислительная присадка в составе НСОЖ 4–(2,2,3–триметил–3–бутен–1–ил)–н–[4–(2,2,3–триметил–3–бутен–1–ил)фенил]анилин

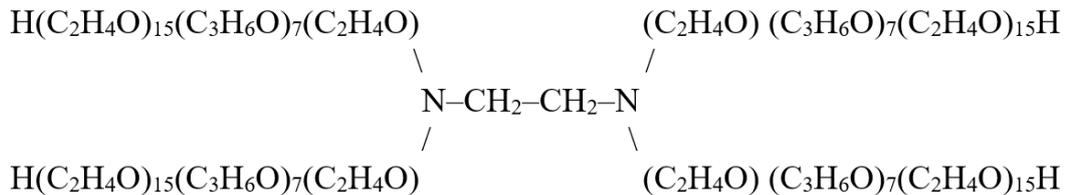
Образцы свежего и отработанного турбинного масла ТП - 22 С, предоставленные ООО “Газпром трансгаз Краснодар”. Турбинное масло ТП - 22 С изготавливается из смеси малосернистых и сернистых нефтей и содержит антиокислительную (ионол), антикоррозионную (В-15/41) и деэмульгирующую (Д-157) присадки, структуры которых представлена на рисунке 3.



Ионол (Агидол–1)



В – 15/41 (кислый эфир алкенилэтантарной кислоты и этиленгликоля)



Дипроксамин–157

Рисунок 3 – Функциональные присадки в составе турбинного масла ТП-22С

Образец ДТ производства ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод» (“КНГК-ИНПЗ”). В состав ДТ

добавляют различные функциональные присадки – детергенты, диспергаторы, депрессанты температуры застывания и др., состав которых зачастую неизвестен. Коммерческие присадки для ДТ, в основном, принадлежат к числу средне- и высокомолекулярных полимеров, относящихся к полиакрилатам, акрилатным сополимерам стирола, этерифицированным сополимерами малеинового ангидрида с олефинами или стиролом, алкилированному полистиролу и др. [135]. В составе изучаемого образца ДТ в качестве депрессорно-диспергирующей присадки использовали «Keroflux 3699», являющейся смесью сополимеров производных олефинов и производных жирных кислот [150].

Образцы свежего и отработанного адсорбента – модифицированного оксидом алюминия силикагеля различных марок: адсорбент микропористый АСМ, СТО 61182334-004-2011 (содержание оксида алюминия – 3 %); адсорбент КС-Trockenperlen Н (BASF, Германия) (содержание оксида алюминия – 3 %), предоставленные ООО «Газпром трансгаз Краснодар».

Растворы индивидуальных товарных функциональных присадок: ионол, В-15/41, Д-157, “С5А”, дифениламин (ДФА), “Максойл Д”, “Детерсол”, полиметиметакрилат “Д” (ПМАД), предоставленные ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», “Keropur D” (ООО “НПО ХимТэк”), Антигель “Difron 3319” (ООО “Серверк”), “Суперантигель” (АО “Эльф Филлинг”).

2.3 Приготовление рабочих растворов

Приготовление фосфатного буферного раствора. Для приготовления раствора гидрофосфата натрия на аналитических весах взвешивают 0,44768 г натрия фосфорнокислого двузамещенного 12-водного, переносят в колбу вместимостью 50 см³, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Для приготовления раствора дигидрофосфата калия на аналитических весах взвешивают 0,34022 г дигидрофосфата калия, переносят в колбу вместимостью

100 см³, растворяют и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор доводят раствором гидрофосфата натрия до pH=7.50± 0.01.

Приготовление раствора бензойной кислоты. Для приготовления раствора бензойной кислоты, используемого в качестве модификатора в ОФ ВЭЖХ, на аналитических весах взвешивают 0,30000 г бензойной кислоты, переносят в колбу вместимостью 100 см³, добавляют примерно 50 мл дистиллированной воды и помещают в УЗ-баню на 15 минут при температуре 40⁰С, после чего доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Приготовление головного раствора дифениламина с концентрацией 0.1 г/л. Для приготовления раствора дифениламина на аналитических весах взвешивают 0.01000 г индивидуального дифениламина, переносят в колбу вместимостью 100 см³, растворяют и доводят до метки гексаном. Затем готовят градуировочные растворы ДФА нужных концентраций в гексане.

Приготовление головного раствора антиокислительной присадки (ионол). Для приготовления головного раствора ионола на аналитических весах взвешивают 0.50000 г ионола, переносят в колбу вместимостью 10 см³, растворяют и доводят до метки элюентом для ОФ ВЭЖХ. Затем готовят градуировочные растворы нужных концентраций в элюенте для ОФ ВЭЖХ.

Приготовление головного раствора антикоррозионной присадки (B-15/41). Для приготовления головного раствора антикоррозионной присадки на аналитических весах взвешивают 0.30000 г присадки, переносят в колбу вместимостью 50 см³, растворяют и доводят до метки элюентом для ОФ ВЭЖХ. Затем готовят градуировочные растворы нужных концентраций в элюенте для ОФ ВЭЖХ.

Приготовление головного раствора деэмульгирующей присадки (Д-157). Для приготовления головного раствора деэмульгирующей присадки на аналитических весах взвешивают 0.30000 г присадки, переносят в колбу вместимостью 50 см³, растворяют и доводят до метки элюентом для ОФ ВЭЖХ. Затем готовят градуировочные растворы нужных концентраций в элюенте для ОФ ВЭЖХ.

2.4 Методики исследований объектов анализа

Анализ базовой основы смазочных материалов и дизельного топлива методом НФ ВЭЖХ

Анализ базовой основы смазочных материалов и дизельного топлива проводили на жидкостном хроматографе с УФ-детектированием с использованием колонки Силасорб 600, диаметр частиц 5 мкм (100 × 2 мм), элюента – гексан, скорости потока 150 мкл/ мин, температура термостата колонки 25 °С.

Определение функциональных присадок турбинного масла методом ОФ ВЭЖХ

Условия хроматографических исследований образцов турбинного масла ТП-22С: колонка Silasorb C18, диаметр частиц 5 мкм (120 × 2 мм), элюент ацетонитрил – фосфатный буферный раствор с рН 7.5, скорость потока – 150 мкл /мин, температура термостата колонки 25 °С.

Определение полимерных функциональных присадок методом ГПХ

Полимерные функциональные присадки определяли методом ГПХ на жидкостном хроматографе с рефрактометрическим детектором. Условия анализа: колонка Phenogel (Phenomenex, США), диаметр частиц сорбента 5 мкм (300 × 7.8 мм), элюент – гексан:трихлорметан (70:30 по объему), скорость потока 1 см³/мин, температура термостата колонки и детектора – 30 °С.

Идентификация функциональных присадок методом ГХ-МС

Идентификацию функциональных присадок в элюатах проводили методом ГХ-МС с использованием встроенной библиотеки масс-спектров NIST 07. Условия анализа: колонка HP-ULTRA 2 (Agilent Technologies, США), диаметр частиц 0.52 мкм (50 м × 0.320 мм), начальная температура 100 °С, выдержка 2 мин, скорость нагрева 5 °С/мин, конечная температура 290 °С, выдержка при конечной температуре 30 мин.

Спектрофлуориметрическое определение антиокислительной присадки в углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости

Спектрофлуориметрический анализ НСОЖ выполняли с использованием Флуориметра RF-5301 PC («SHIMADZU») и кварцевых кювет на 1 см. Длина волны поглощения и эмиссии составили 290 и 340 нм соответственно, в качестве растворителя использовали гексан.

ИК-спектрометрические исследования образцов

ИК-спектрометрические исследования образцов проводили на ИК - Фурье-спектрометре IR-Prestige-21 «SHIMADZU» в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешающей способностью 1 см⁻¹ и погрешностью фотометрирования не более 1%. Сканирование ИК-спектров исследуемого образца ДТ, товарных присадок и НСОЖ проводили с использованием абсорбционной кюветы толщиной 0.1 мм с окнами из KBr.

2.5 Скрининг образцов турбинного масла, неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости и дизельного топлива

Для проведения скрининга предварительно устанавливали некоторые физико-химические характеристики объектов исследования. Ввиду отсутствия литературных данных о растворимости НСОЖ и большинства функциональных присадок, их устанавливали экспериментально. Для этого на весах взвешивали пустой химический стаканчик, куда вносили 10 мл растворителя, снова взвешивали, после чего дозировали НСОЖ и индивидуальные функциональные присадки, растворяли, взвешивали, и так до момента появления опалесценции или образования масляной пленки. Затем рассчитывали растворимость по формуле:

$$S = \frac{m}{V} \text{ [г/мл]} \quad (1),$$

где m – масса растворившегося аналита, V – объем растворителя.

Результаты исследований сведены в таблицы 3-4.

Таблица 3 – Растворимость НСОЖ в различных растворителях

| Растворитель | S, г/мл |
|--------------------------|----------------|
| Вода | 0.004 ± 0.0012 |
| Ацетонитрил | 0.108 ± 0.0021 |
| Этанол | 0.074 ± 0.0013 |
| Ацетон | 0.145 ± 0.0021 |
| Гексан | 0.620 ± 0.0012 |
| Четыреххлористый углерод | 0.435 ± 0.0014 |

Таблица 4 – Растворимость изученных полимерных функциональных присадок в различных растворителях и смесях на их основе

| Присадка | Растворимость (г/л) | | | | | | |
|---------------------------|---------------------|------------|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | Растворитель | | | | | | |
| | Гексан (Г) | Толуол (Т) | Трихлорметан (Х) | Ацетонитрил (А) | Смесь Г:Т(1:1) | Смесь Г:Х(1:1) | Смесь Г:Х(7:3) |
| “С5А” | 54.5 ± 0.4 | 69.1 ± 0.5 | 60.8 ± 0.3 | Менее 10 | 70.3 ± 0.6 | 59.6 ± 0.3 | 105.0 ± 0.21 |
| “Суперанти- гель” | 43.4 ± 0.3 | 30.6 ± 0.4 | 34.7 ± 0.3 | Менее 10 | 29.3 ± 0.7 | 48.8 ± 0.4 | 23.3 ± 0.4 |
| “Максойл Д” | 32.3 ± 0.3 | 31.0 ± 0.5 | 36.8 ± 0.4 | Менее 10 | 43.2 ± 0.4 | 48.5 ± 0.3 | 59.6 ± 0.3 |
| “Детерсол” | 58.8 ± 0.4 | 51.3 ± 0.4 | 48.3 ± 0.6 | Менее 10 | 40.6 ± 0.3 | 37.7 ± 0.5 | 80.0 ± 0.4 |
| “ПМАД” | 32.3 ± 0.5 | 36.5 ± 0.7 | 58.4 ± 0.4 | Менее 10 | 38.5 ± 0.6 | 22.2 ± 0.6 | 48.2 ± 0.6 |
| “Керориг D” | 42.3 ± 0.3 | 31.0 ± 0.5 | 46.8 ± 0.4 | Менее 10 | 43.2 ± 0.4 | 58.5 ± 0.3 | 69.6 ± 0.3 |
| Антигель “Difron 3319” | 32.3 ± 0.4 | 36.0 ± 0.4 | 43.8 ± 0.23 | Менее 10 | 47.2 ± 0.6 | 56.3 ± 0.4 | 74.6 ± 0.3 |
| “С1500” | 43.4±0.3 | 30.6±0.4 | 34.7±0.3 | Менее 10 | 29.3±0.7 | 48.8±0.4 | 23.3±0.4 |
| “Максойл В” | 38.4±0.4 | 32.4±0.3 | 30.2±0.5 | Менее 10 | 40.1±0.6 | 46.9±0.5 | 51.3±0.6 |

3 Результаты и обсуждение

3.1 Скрининговые исследования смазочных материалов и дизельного топлива методом тонкослойной хроматографии

Входящий в состав НСОЖ алкилированный дифениламин в качестве антиокислительной присадки является ароматическим амином (рисунок 2). При взаимодействии с п-диметиламинокоричным альдегидом ароматические амины проявляются в виде пятен розового цвета [98], поэтому предварительную идентификацию антиокислительной присадки в составе НСОЖ проводили методом ТСХ. Идентификацию проводили путем сравнения ТСХ-хроматограмм НСОЖ и индивидуального дифениламина, используемого в качестве реперного вещества, так как он является ближайшим по характеристикам и свойствам к алкилированному дифениламину и имеет близкие факторы удерживания и спектральные характеристики. Для этого на линию старта пластин наносили образец НСОЖ и ДФА, после чего пластину помещали в хроматографическую камеру. В качестве подвижной фазы на первом этапе использовали гексан. После достижения растворителем краев пластин их вынимали и сушили на воздухе до исчезновения запаха растворителя. Пластины проявляли в УФ-свете. Зоны, соответствующие аренам и углеводородам минерального базового масла [98], не были проявлены. При использовании смеси растворителей гексан и ацетон в соотношении 9:1 в качестве подвижной фазы на хроматограмме происходило элюирование антиокислительных присадок [98]. Для идентификации аналита пластину обрабатывали 0.1 % раствором п-диметиламинокоричного альдегида в этаноле (рисунок 4). В данной системе алкилированный дифениламин проявился в области $R_f = 0.7 - 0.9$, аналогично фактору удерживания ароматических аминов [98].

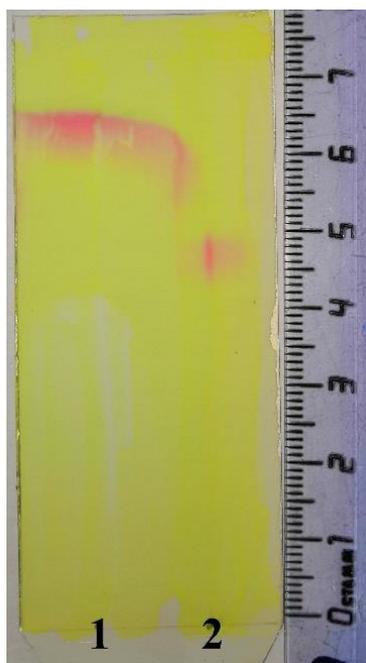


Рисунок 4 – ТСХ хроматограммы образцов НСОЖ (1) и дифениламина (2) в гексане

Для оценки возможности идентификации всех компонентов НСОЖ и более достоверного определения функциональной присадки пластину для ТСХ предварительно модифицировали муравьиной кислотой. Элюирование проводили гексаном, в качестве проявителя использовали раствор 0,1 % п-диметиламинкоричного альдегида в этаноле (рисунок 5). Такой прием, как показали исследования [151], снижает подвижность компонентов НСОЖ на пластине для ТСХ, что позволило достичь разделения компонентов НСОЖ на ТСХ пластине на три зоны, соответствующие сложному эфиру одноосновной кислоты и пентаэритрита, полипропиленгликолю и антиокислительной присадке.

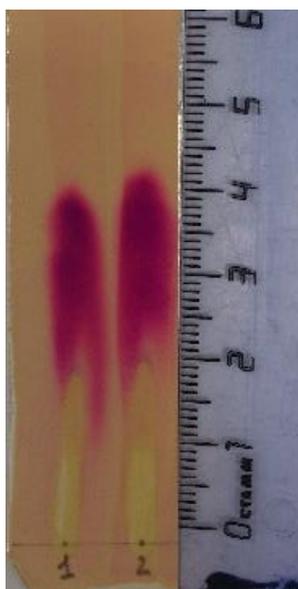


Рисунок 5 – ТСХ образцов НСОЖ после предварительной обработки пластины муравьиной кислотой проявитель п-диметиламинкоричный альдегид

Аналогичные скрининговые исследования проводили на образцах турбинного масла ТП-22С. На первой стадии хроматографирования с использованием в качестве элюента гексана пластины проявляли в УФ-свете. Соответствующие аренам базового масла люминесцирующие зоны проявили на линии финиша. Исходя из этих данных решили на втором этапе увеличить подвижность входящих в состав турбинного масла функциональных присадок на пластине для ТСХ, для их дальнейшего извлечения. С этой целью изучили различные подвижные фазы, обеспечивающие приемлемую подвижность и хроматографирование аналитов, например, смеси гексан – ацетон (9 : 1) и (1 : 1) (по объему), а также чистого ацетона. В качестве оптимального растворителя выбрали ацетон ($R_f = 0.71 - 0.95$), обеспечивший количественное элюирование и необходимые условия для хроматографического определения всех присадок (рисунки 6 - 7) [152].

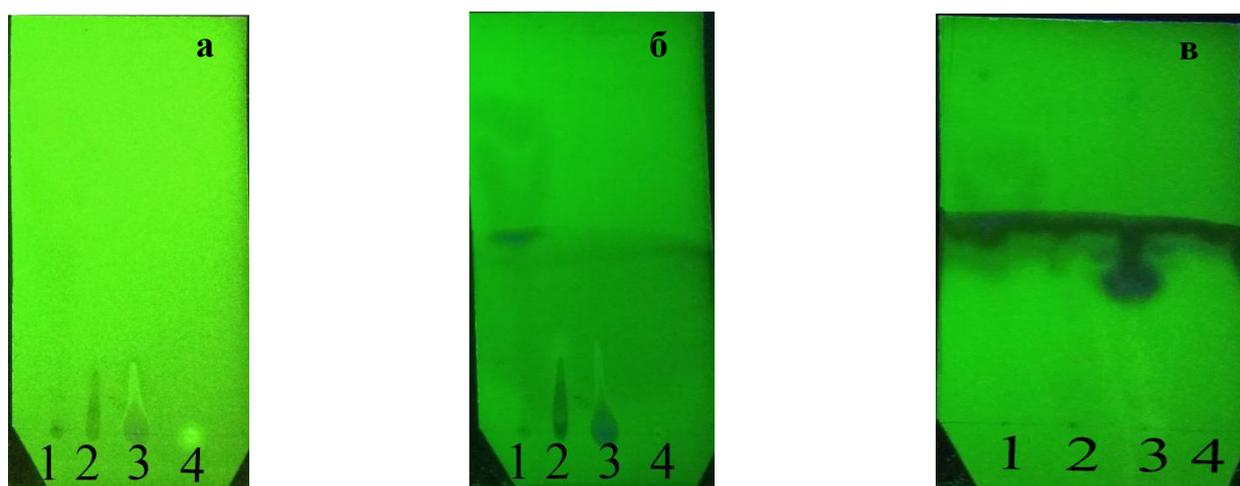


Рисунок 6 – ТСХ хроматограммы турбинного масла (1) и функциональных присадок Д-157 (2), В-15/41(3) и ионола (4), проявленные в УФ-лучах с использованием в качестве подвижной фазы гексан (а), смеси гексан:ацетон (9:1) (б) и ацетона (в)

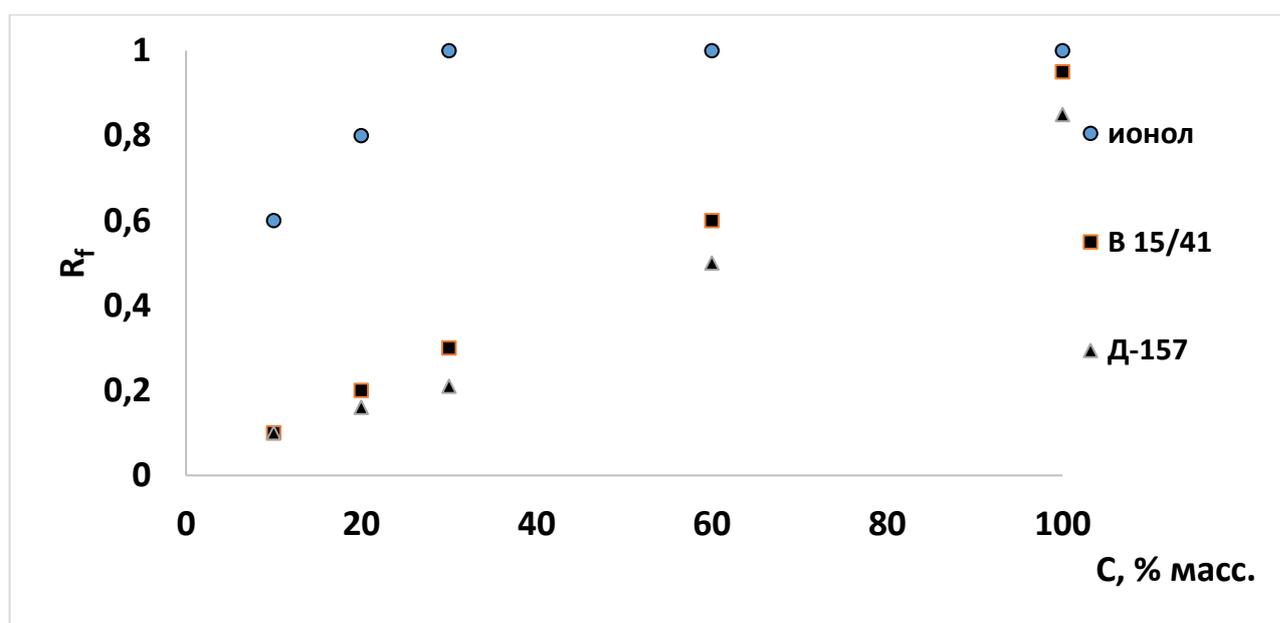


Рисунок 7 – Зависимость величины подвижности (R_f) функциональных присадок турбинного масла от концентрации ацетона в элюенте (н-гексан)

Скрининг ДТ проводили также по известной методике [98]. Гексаном элюировали компоненты базовой основы ДТ – парафины, нафтены и ароматические углеводороды. ТСХ разделение компонентов ДТ контролировали проявителем – 0,2%-ым раствором формалина в

концентрированной серной кислоте (ФСК). На аналитической ТСХ–пластине проявлялись зоны, характерные для олигоолефинов и алкилароматических углеводов. При смачивании ТСХ–пластины водой на старте наблюдали несмачиваемое пятно (рисунок 8а), соответствующее, судя по литературным данным [98], полимерным присадкам. Точный состав присадки, используемой в данном ДТ неизвестен, поэтому для ее качественной идентификации изучали действие проявителей различных классов – 0,1%–ного раствора бромфенолового синего в толуоле, реактива Мюраура и смеси 3%–ных водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$ в процессе ТСХ разделения компонентов. Зоны, позволяющие идентифицировать присадку, проявлялись только при использовании смеси 3%–ных водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$ (рисунок 8б) [153]. Сначала проявлялся несмачиваемый бесцветный след, который затем окрашивался в зелено-синий цвет, что, по-видимому, свидетельствует о наличии в структуре присадки функционального фрагмента, обладающего окислительно-восстановительными свойствами – алкилфенольной, аминной или карбоксильной группы [98, 154]. Для более точной качественной идентификации функциональных групп присадок проводили ИК-спектроскопический анализ присадки “Keroflux 3699”, выделенной из образца дизельного топлива твердофазной экстракцией, а также товарных присадок “Kerorug D”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель” (рисунок 9). Экстракт и товарные присадки растворяли в четыреххлористом углероде и снимали их ИК-спектры относительно чистого растворителя [153]. Из полученных спектров видно, что в составе присадки “Keroflux 3699” присутствуют структурные фрагменты сложных эфиров, подтверждением чего является максимум поглощения при 1751 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей в метакрилатных фрагментах молекул [88, 155]. В спектре присадки “Суперантигель” наблюдаются валентные колебания ($1200 - 1280$ и $1720 - 1760\text{ см}^{-1}$), характерные для этиленвинилацетата, а также амидов жирных кислот ($1440 - 1560$ и $1720 - 1760\text{ см}^{-1}$) – основных компонентов вещества присадки [155]. В ИК-спектре присадки “Kerorug D” наблюдали колебания с максимумом при 1280 см^{-1} , характерные для

ароматических аминов [155]. Для присадки Антигель “Difron 3319” отмечены характерные для первичных аминов пики в области $900 - 650 \text{ см}^{-1}$, а также соответствующий валентным колебаниям эфиров вторичных спиртов пик с максимумом 1100 см^{-1} , и соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей пик с максимумом при 1750 см^{-1} [155].

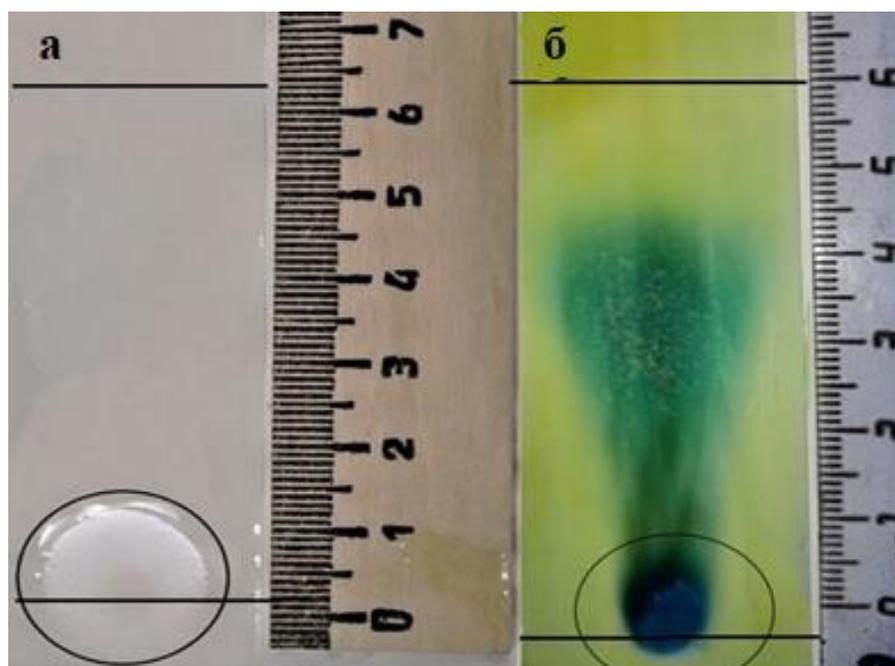


Рисунок 8 – ТСХ- хроматограммы образца дизельного топлива с использованием в качестве подвижной фазы гексана и проявителей - дистиллированная вода (а) и смесь 3 %-ных водных растворов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и FeCl_3 (б)

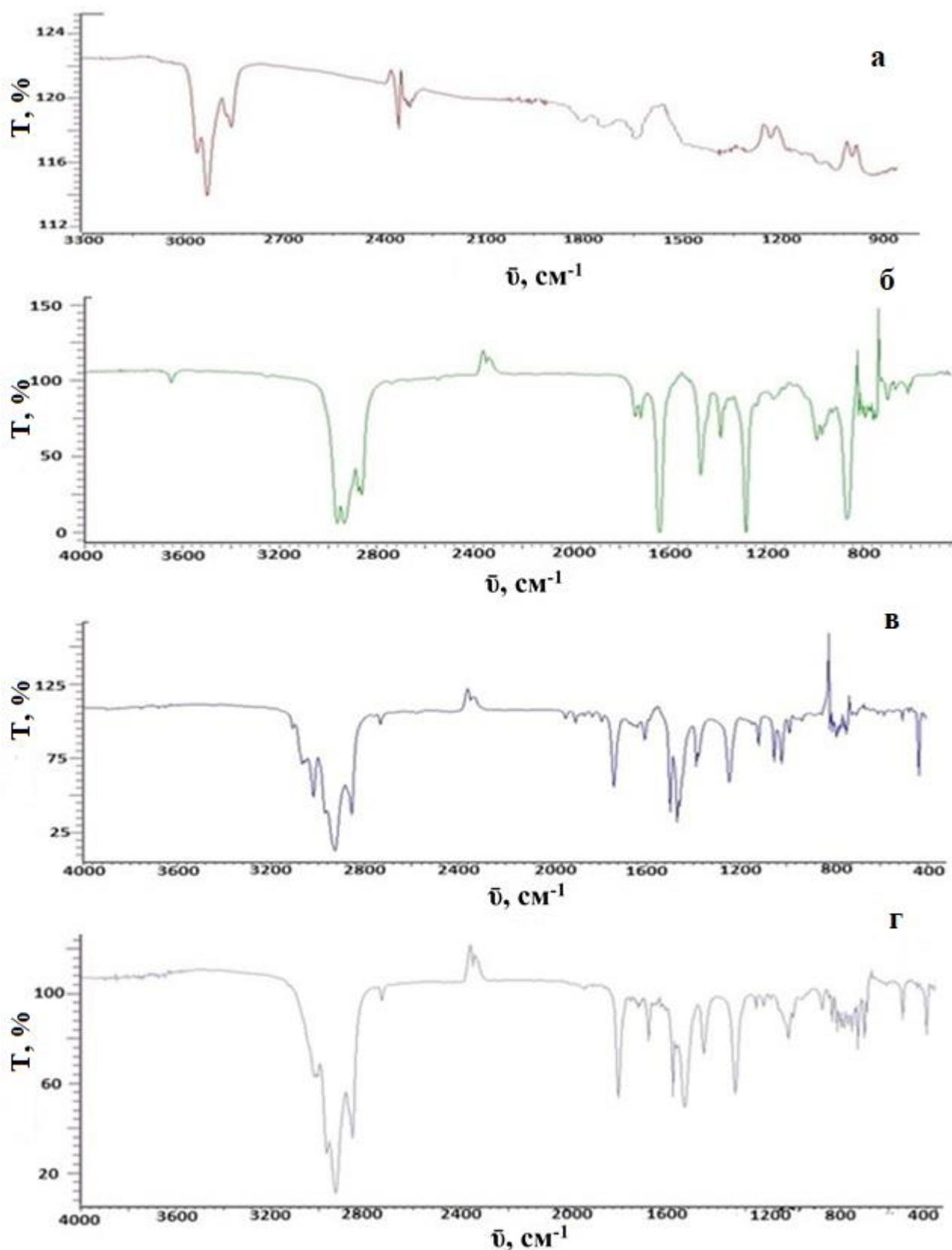


Рисунок 9 – ИК-спектры экстракта функциональной присадки “Keroflux 3699” (а), товарных присадок “Keropor D” (б), “Суперантигель” (в), Антигель “Difron 3319”

(г)

Для определения в ДТ функциональной присадки необходимо ее предварительное выделение из образца. Устранение мешающего влияния матрицы ДТ включало 2 этапа разделения компонентов: на первом элюировали компоненты базовой основы дизельного топлива с использованием гексана в качестве подвижной фазы, на втором – присадку. Для повышения подвижности присадки на втором этапе проводили ее элюирование подвижными фазами различного состава: ацетона, трихлорметана, смеси н-гексан:ацетон в соотношениях 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8 и 1:9 по объему, а также смеси гексан:трихлорметан в объемных соотношениях 1:1 и 7:3. При ТСХ-выделении присадки “Keroflux 3699” смесь гексан-ацетон (1:1) показала максимальное значение $R_f = 0.9 - 1$. При использовании других элюентов подвижность определяемой полимерной присадки была меньше, а хроматографическое пятно получалось размытым, возможно в нем частично присутствует присадка от линии старта до линии финиша (рисунок 10). В указанных условиях проанализировали товарные присадки “Keropur D”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель” (рисунок 11). Факторы их удерживания (R_f) составили 0.5 - 0.8, 0.4 - 0.6, 0.1 - 0.3 соответственно [153].

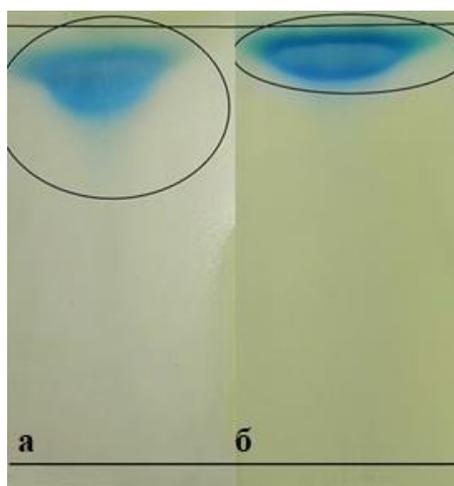


Рисунок 10 – ТСХ-хроматограммы образца дизельного топлива с использованием в качестве подвижной фазы на первой стадии гексана, на второй смеси гексан : ацетон (7 : 3 по объему) (а) и смесь гексан:ацетон (1:1 по объему) (б); проявитель смесь 3 %-ных водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$.

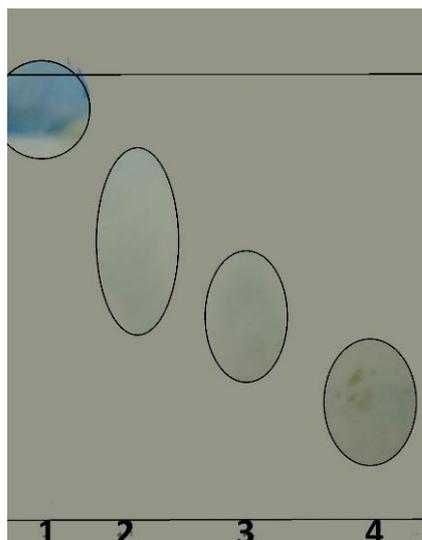


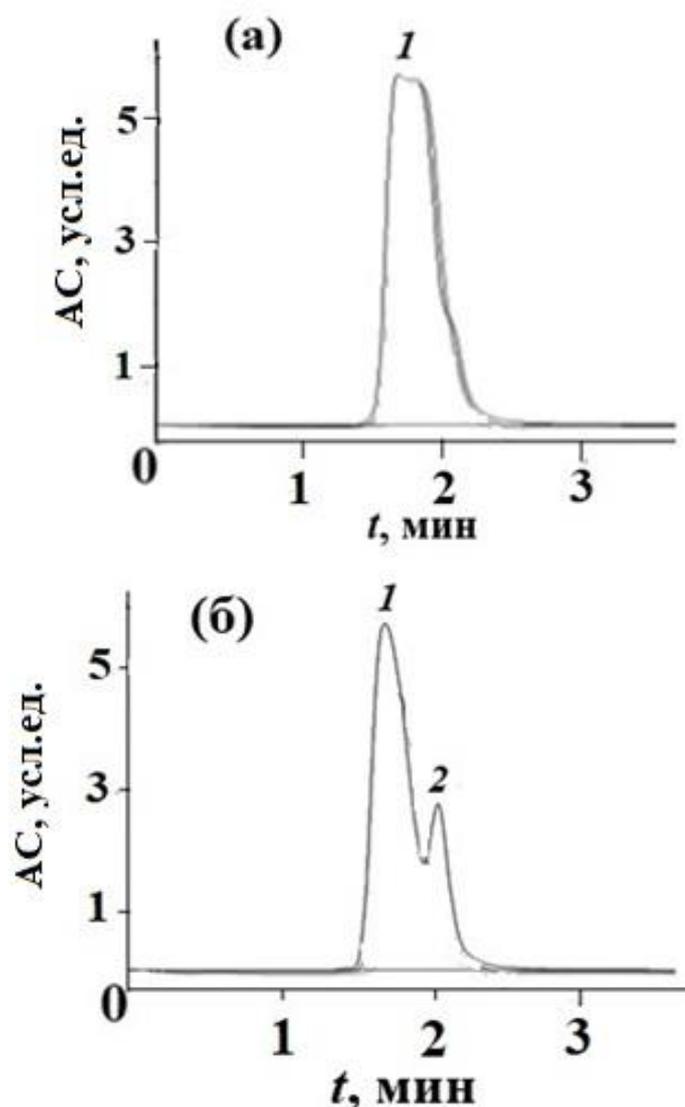
Рисунок 11 – ТСХ-хроматограммы образца дизельного топлива (1) и товарных функциональных присадок: “Keropur D” (2), Антигель “Difron 3319” (3) и “Суперантигель” (4) с использованием в качестве подвижной фазы на первой стадии гексана, на второй смесь гексан:ацетон (1:1 по объему); проявитель смесь 3 %-ных водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$

С учетом проведенных исследований были оптимизированы условия предварительного качественного анализа НСОЖ, турбинного масла ТП-22С, ДТ, а также образцов некоторых индивидуальных функциональных присадок методом ТСХ. Для идентификации компонентов НСОЖ целесообразна модификация ТСХ-пластины муравьиной кислотой и последующее элюирование гексаном с использованием в качестве проявителя раствора 0,1 % п-диметиламинкоричного альдегида в этаноле. ТСХ-определение функциональных присадок в турбинном масле следует проводить в 2 стадии с подвижными фазами: гексан на первой и ацетон на второй, а определение депрессорно-диспергирующих присадок в ДТ - в 2 стадии с подвижными фазами гексан на первой и смеси гексан:ацетон (1:1 по объему) на второй.

3.2 Извлечение функциональных присадок из образцов смазочных материалов и дизельного топлива для их определения

Для повышения эффективности ТСХ-выделения функциональных присадок из смазочных материалов изучили возможность их ТФЭ для последующего хроматографического определения. Для дальнейших исследований ТФЭ присадок использовали сорбент – аналог нанесенного на пластины для ТСХ.

Компоненты турбинного масла выделяли с использованием патрона для ТФЭ с гидроксिलированным силикагелем (0.17 г, зернение 5 – 17 мкм). Установили, что 25 мкл турбинного масла в 100 мкл гексана количественно сорбируются на таком патроне. Для оптимизации условий элюирования компонентов базового масла применяли различные объемы гексана на стадии ТФЭ. Наличие присадок в элюате устанавливали методом НФ ВЭЖХ. Из хроматограммы (рисунок 12 а), полученной после элюирования 500 мкл гексана, и анализа элюата по методике [156] видно, что элюируются только компоненты базового масла. При пропускании 600 мкл гексана наблюдается частичный проскок ионола (Д - 157 и В-15/41 подвижностью в гексане не обладают) (рисунок 12 б). Таким образом, 500 мкл гексана оказалось достаточным для первой стадии ТФЭ, позволяющей удалить основу из аликвоты гексанового раствора турбинного масла объемом 125 мкл без потери функциональных присадок с концентрирующего патрона, содержащего 0.17 г силикагеля. Динамическую объемную емкость сорбента устанавливали хроматографически по объему “до проскока”. Для перечисленных выше условий (масса сорбента 0.17 г, объем элюента 500 мкл) она составила 191 мкл турбинного масла на 1 г силикагеля [152].



1 – базовое масло, 2 – ионол

Рисунок 12 – Хроматограммы элюатов турбинного масла, извлеченного 500 (а) и 600 мкл (б) гексана с патрона для твердофазной экстракции. Режим НФ ВЭЖХ, длина волны детектора 230 нм

Важной стадией методики определения присадок является максимальная десорбция функциональных присадок ацетоном. Устанавливали объем элюента, обеспечивающий полноту извлечения всех присадок с поверхности силикагеля. Для этого использовали модельные растворы образцов присадок в гексане, которые предварительно концентрировали на патроне для ТФЭ с последующим их элюированием различными объемами ацетона (400, 500, 600 мкл и т.д.).

Содержание присадок в экстрактах контролировали методом ОФ ВЭЖХ. Для этого экстракты высушивали в токе азота до полного удаления ацетона, полученный сухой остаток перерастворяли в 1 мл ацетонитрила и проводили хроматографический анализ. С учетом содержаний присадок в турбинном масле и полученных зависимостей площади пика каждой присадки от объема ацетона, пошедшего на элюирование (рисунок 13) установили, что максимальное извлечение содержащихся в 125 мкл турбинного масла из патрона для ТФЭ (0.17 г силикагеля) всех присадок достигается 700 мкл ацетона [152].

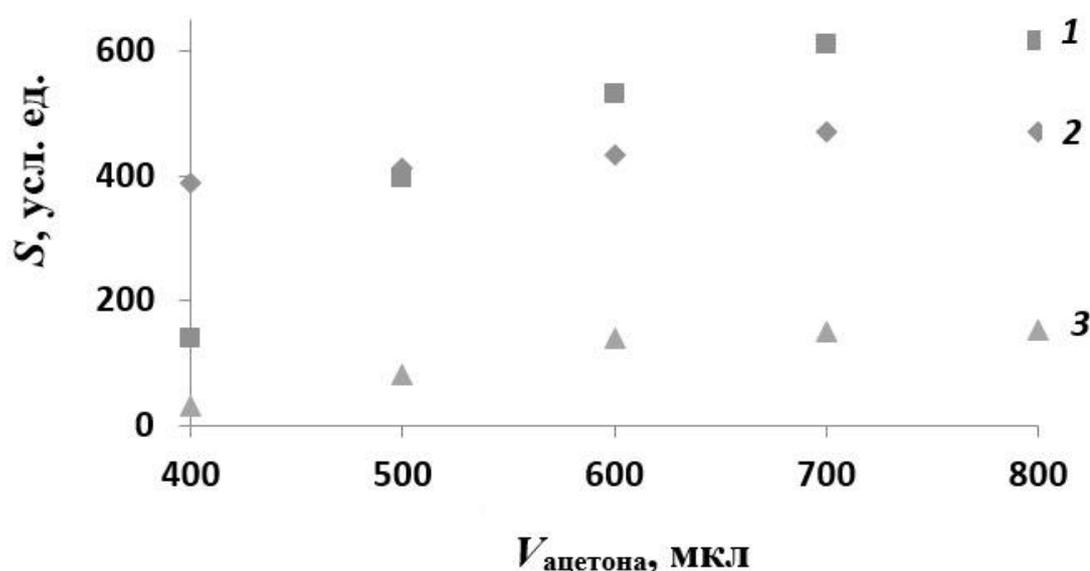
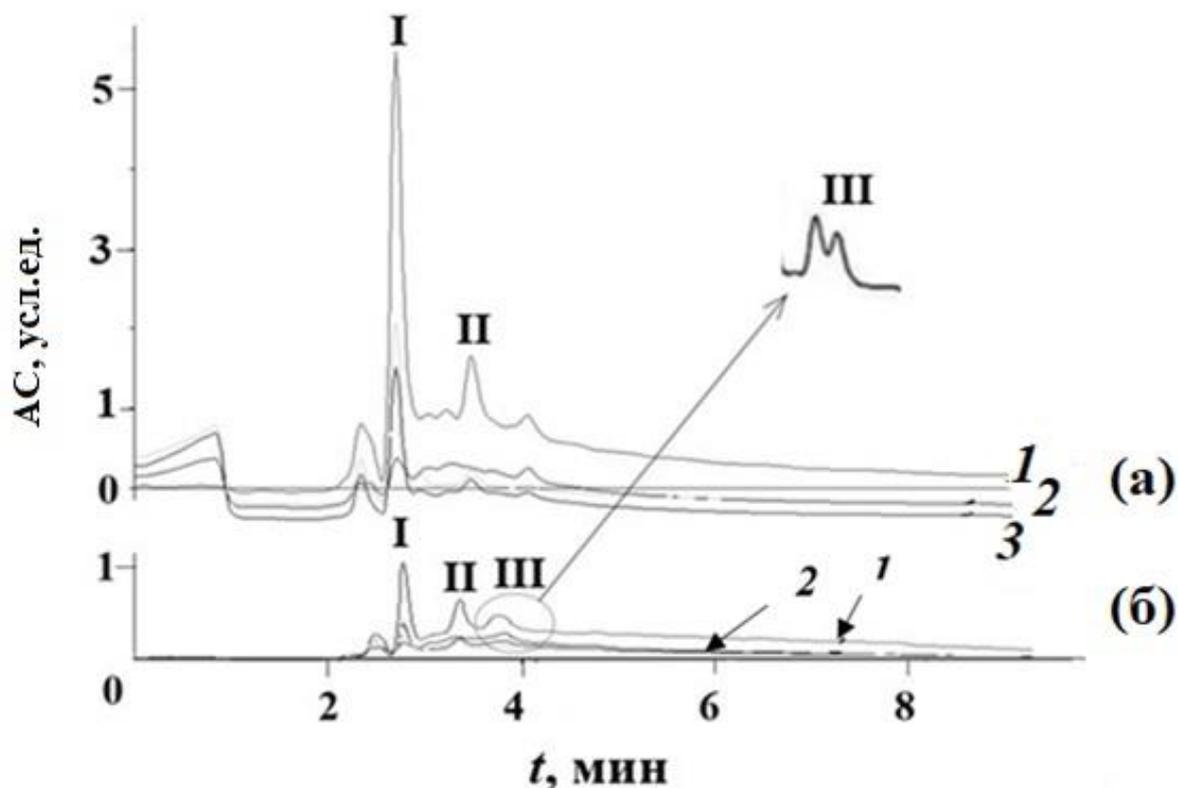


Рисунок 13 – Зависимость площади пиков присадки В-15/41 (1), ионола (2) и присадки Д - 157 (3), извлеченных методом твердофазной экстракции из турбинного масла, от объема ацетона. Режим ОФ ВЭЖХ, длина волны детектора 230 нм

Проведена сравнительная оценка степени извлечения присадок методами ТФЭ на силикагеле и ЖЖЭ. Для установления полноты извлечения присадок из патрона для ТФЭ готовили модельные растворы индивидуальных присадок, которые наносили на отдельные патроны и выполняли процедуры их концентрирования и элюирования. Полученные экстракты упаривали в токе азота, растворяли в 1 мл ацетонитрила и проводили хроматографическое определение аналитов. Степень экстракции каждой присадки рассчитывали по отношению их

концентраций в исходном растворе и экстракте, полученном с патрона для ТФЭ, которая составила 98%. Авторы [121] антиокислительную и антикоррозионную присадки одновременно определяли с применением предварительной ЖЖЭ анализов ацетонитрилом или метанолом. Для установления степени извлечения антиокислительной и антикоррозионной присадок с использованием ЖЖЭ из пробы турбинного масла анализы извлекали ацетонитрилом и определяли по методике [121]. Затем из остатка пробы после экстракции отбирали аликвоту (25 мкл) и проводили ТФЭ остаточных содержаний присадок. Концентраты хроматографировали на колонке С18 с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрил – вода (70 : 30 по объему) [121] (рисунок 14). Можно отметить, что после ЖЖЭ в турбинном масле частично остаются ионол и антикоррозионная присадка (20% от общего содержания в масле), а деэмульгирующая присадка Д - 157 в данных условиях вообще не экстрагируется. Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования методики [121] для одновременного определения всех присадок в турбинном масле. Разработанная нами схема, включающая твердофазное концентрирование, элюирование и последующее хроматографическое определение анализов решает в полном объеме эту задачу.



I – присадка В-15/41, II – ионол, III – присадка Д - 157

Рисунок 14 – Хроматограммы экстрактов функциональных присадок из турбинного масла, полученных методами жидкостно-жидкостной экстракции (а) и твердофазной экстракции (б). Режим работы ОФ ВЭЖХ, длина волны детектора:

1 – 230, 2 – 254, 3 – 274 нм

Для извлечения функциональной присадки из ДТ использовали патроны “Диapak силикагель”. Концентрирующий патрон для ТФЭ предварительно кондиционировали н-гексаном, после этого вводили дизельное топливо (100 мкл) и проводили элюирование различными объемами н-гексана, от 500 мкл до 1700 мкл с шагом 100 мкл. Элюаты упаривали в токе азота, затем перерастворяли в 1 мл н-гексана и проводили НФ ВЭЖХ анализ по методике [156]. На хроматограммах элюатов были зарегистрированы пики, характерные для соединений базовой основы ДТ (рисунок 15). Анализ зависимости аналитического сигнала характерного пика основы от объема, использованного на первом этапе ТФЭ, элюента позволил установить, что полнота удаления компонентов базовой основы ДТ достигается при элюировании 1400 мкл н-гексана (рисунок 16) [153].

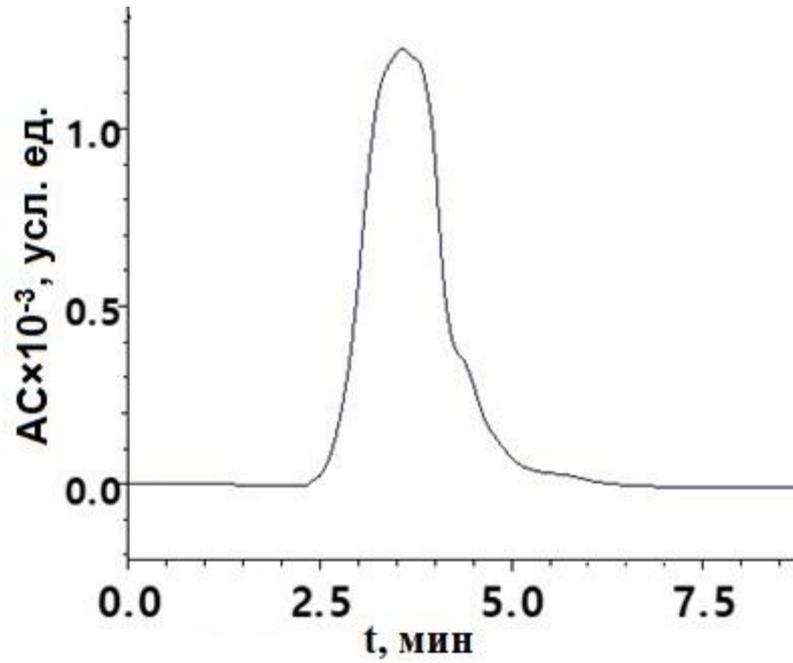


Рисунок 15 – Хроматограмма базовой основы дизельного топлива, полученная методом НФ ВЭЖХ

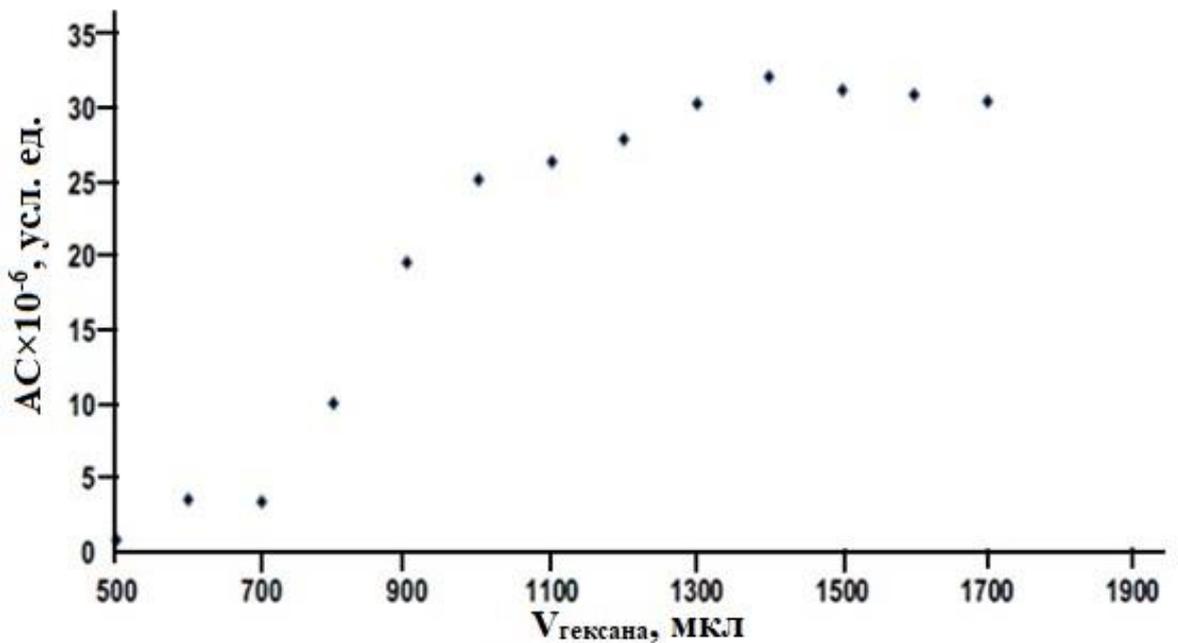
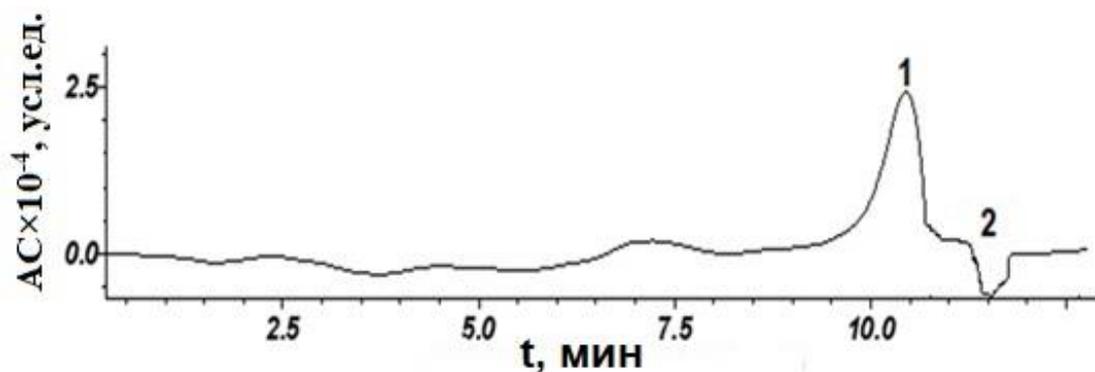


Рисунок 16 – Зависимость аналитического сигнала (АС) базовой основы дизельного топлива от объема элюента (н-гексана) на первой стадии ТФЭ. Режим работы НФ ВЭЖХ

Объем элюента, обеспечивающий полную десорбцию полимерной присадки на второй стадии ТФЭ, устанавливали элюированием смесью растворителей н-гексан : ацетон (1:1) различного объема от 500 до 1000 мкл с шагом 100 мкл. Каждый элюат упаривали в токе азота, перерастворяли в 1 мл смеси н-гексан:трихлорметан (7:3) и анализировали методом ГПХ. На хроматограммах регистрировали один пик полимерного вещества (рисунок 17), по которому рассчитывали площадь пика функциональной присадки и строили зависимость аналитического сигнала депрессорно-дисперигрующей присадки от объема элюента (рисунок 18). Как видно, лучшее условие извлечения присадки из концентрирующего патрона наблюдали при объеме смеси растворителей н-гексан : ацетон (1:1), равном 800 мкл. Идентификацию полимерной функциональной присадки в составе элюатов проводили методом ТСХ с использованием в качестве проявителя смеси 3%-ных водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$ [153].



1 – присадка “Keroflux 3699”; 2 – системный пик

Рисунок 17 –Хроматограмма ТФЭ-экстракта функциональной присадки “Keroflux 3699”, полученная методом ГПХ

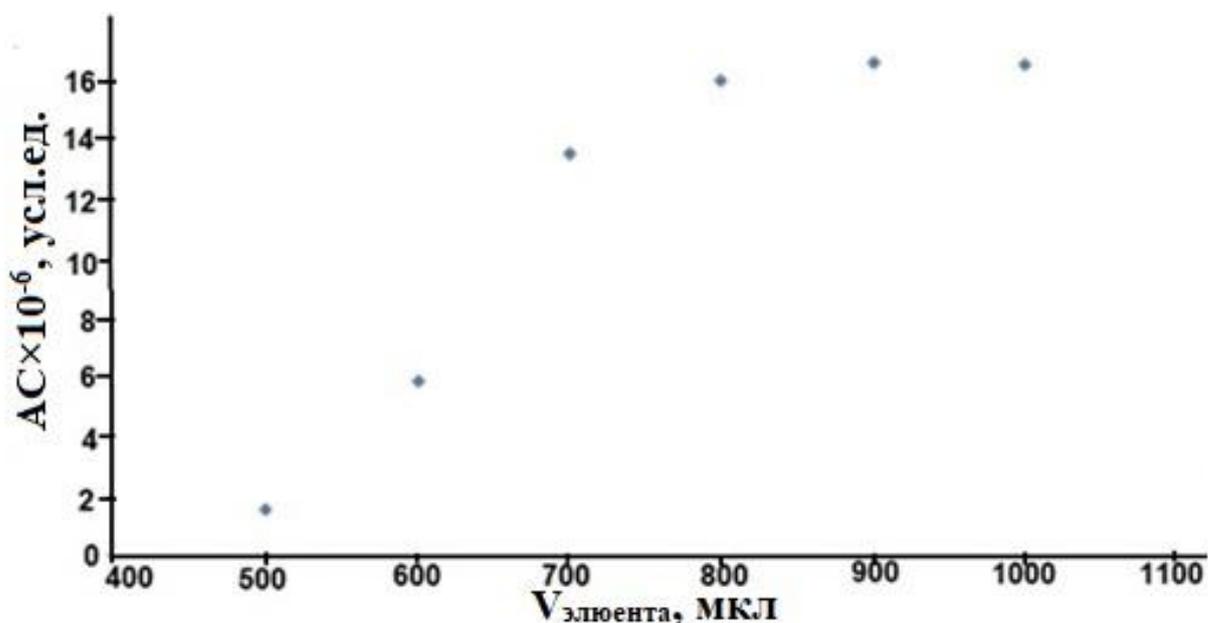


Рисунок 18 – Зависимость полученного методом ГПХ АС депрессорно-диспергирующей присадки от объема элюента (смеси растворителей н-гексан:ацетон (1 : 1)) на второй стадии ТФЭ

Таким образом разработаны схемы извлечения функциональных присадок из турбинного масла ТП-22С и ДТ методом ТФЭ на сорбентах на основе немодифицированного силикагеля. Для извлечения присадок оптимальной оказалась двухстадийная ТФЭ, включающая очистку исследуемого образца гексаном от компонентов базовой основы и извлечение ацетоном функциональных присадок в случае турбинного масла или смесью гексан:ацетон (1:1 по объему) для ДТ (рисунок 19).

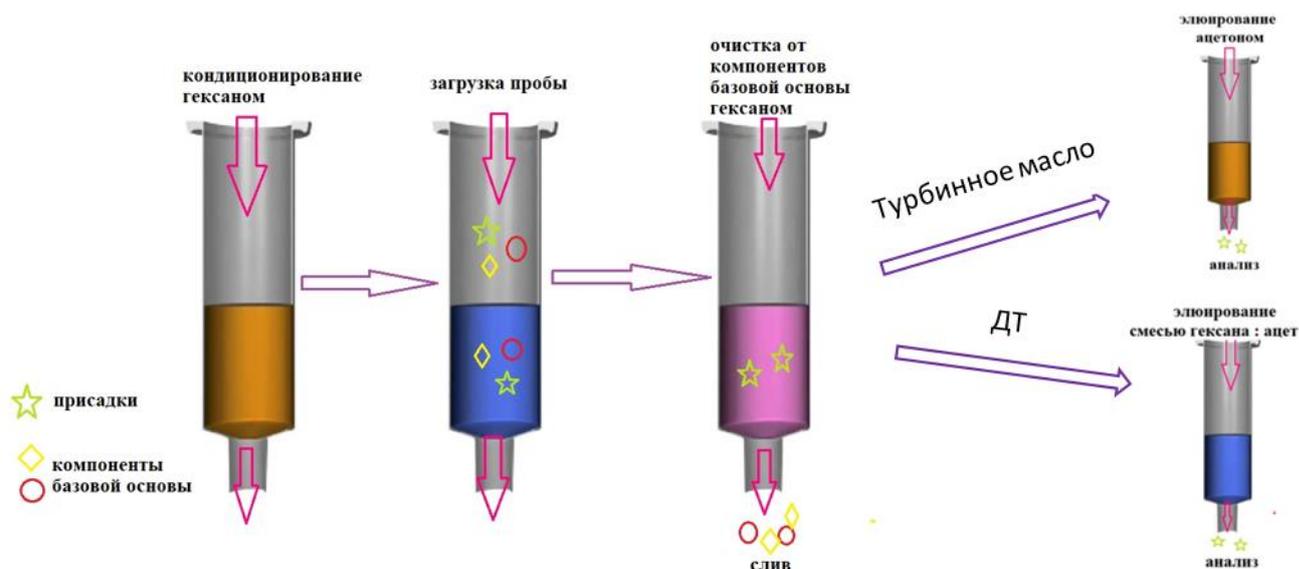


Рисунок 19 – Схема извлечения функциональных присадок из турбинного масла и дизельного топлива

Функциональные присадки из смазочного материала, как и некоторые другие исследователи [101, 106, 139, 156], извлекали сорбентом на основе немодифицированного силикагеля. Являющийся полярным, он прост в подготовке и обладает умеренной адсорбционной активностью по отношению к компонентам масел. Оценку возможности применения данного сорбента для извлечения функциональных присадок другого типа проводили по его сорбционным характеристикам относительно вязкостных присадок. Высокая вязкость и молекулярная масса вязкостных присадок в смазочных маслах накладывает определенные сложности при их выделении из базовой основы смазочного материала и дальнейшему определению. В качестве вязкостных присадок применяют полимеры и сополимеры – полиалкилметакрилаты, полиизобутилен, сополимеры олефинов (этилена, пропилена, бутилена), гидрированный полиизопрен, гидрированный сополимер стирола и бутадиена и др. [83, 130, 157-158], во многом определяющие качество и ресурс моторного, гидравлического и других смазочных масел. Возможность применения различных сорбентов для ТФЭ вязкостных присадок из смазочного материала определяли по

их сорбционными характеристикам – «объему до проскока», объему удерживания, равновесному объему и степени извлечения, которые можно определить по выходной динамической кривой сорбции [160]. С увеличением молекулярной массы и полярности адсорбция аналита на данном сорбенте становится необратимой [161]. Присадки на основе полиалкилметакрилата, применяющиеся для повышения вязкости и улучшения вязкостно-температурных характеристик, являются слабополярными высокомолекулярными веществами, и применение сорбента на основе немодифицированного силикагеля для их извлечения из масляной основы для этих целей может оказаться неэффективным [162].

Для построения выходных динамических кривых сорбции необходимо было исключить преждевременное элюирование аналита с материала используемых сорбентов во время сорбции. Оптимизацию условий сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата проводили с учетом растворимости данных веществ в различных растворителях и смесях на их основе (таблица 4). Кроме того, оптимальным вариантом, с точки зрения простоты и экспрессности, применяемой методики является прямой анализ элюата после ТФЭ методом ГПХ без стадии его перерастворения в растворитель, совместимый с материалом сорбента колонки. В данном конкретном случае элюентом была смесь состава гексан : трихлорметан (7:3 по объему) [162].

Для сорбента «Диапак силикагель» были получены выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с использованием в качестве растворителей смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему) (рисунок 19) и гексана (рисунок 20). «Объемы до проскока» определили для всех присадок в растворителях с различной полярностью. В смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему) они составили 0.3 и 0.5, гексане - 0.6 и 0.8 см³ для «Максойл В» и ПМАД соответственно (таблица. 4). Для разных торговых присадок со схожим действующим веществом формы выходных динамических кривых сорбции были идентичны (рисунки 20 и 21), что, по-видимому, обусловлено близостью физико-химических свойств компонентов и наличием общих функциональных групп. При использовании в качестве растворителя

гексана рассчитанное число теоретических тарелок (ЧТТ) сорбента больше и это обусловлено тем, что десорбция акрилметакрилатов – слабополярных молекул, с поверхности силикагеля неполярным растворителем затруднена [162].

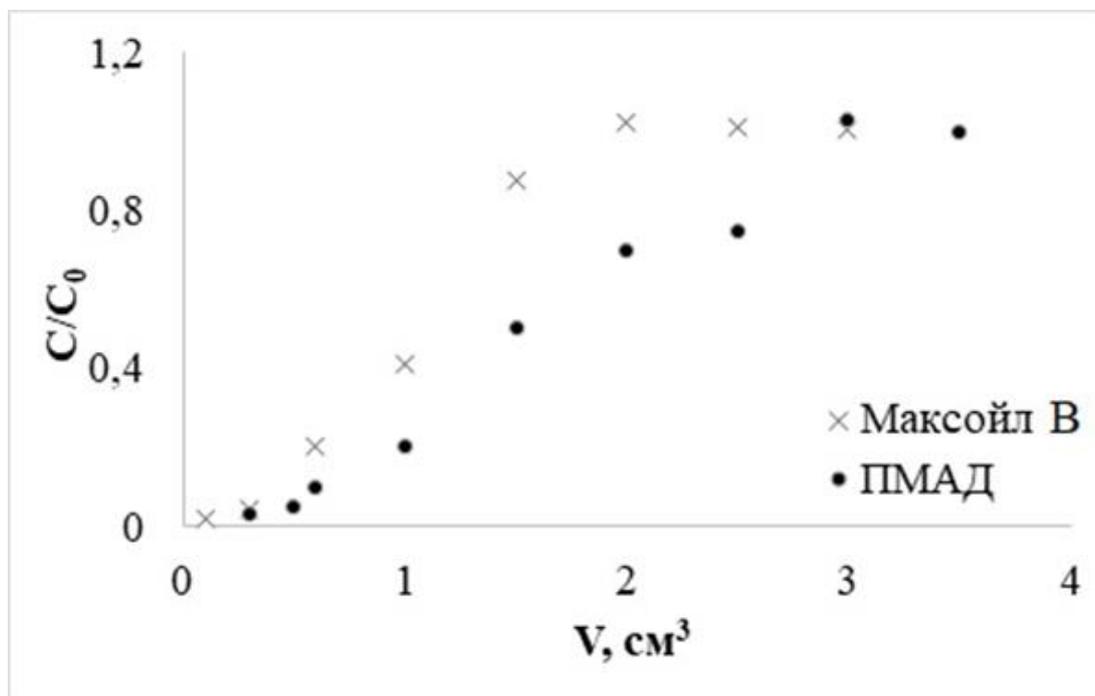


Рисунок 20 – Выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на концентрирующем патроне «Диапак силикагель» с использованием в качестве растворителя смеси гексан:трихлорметан (7:3 по объему)

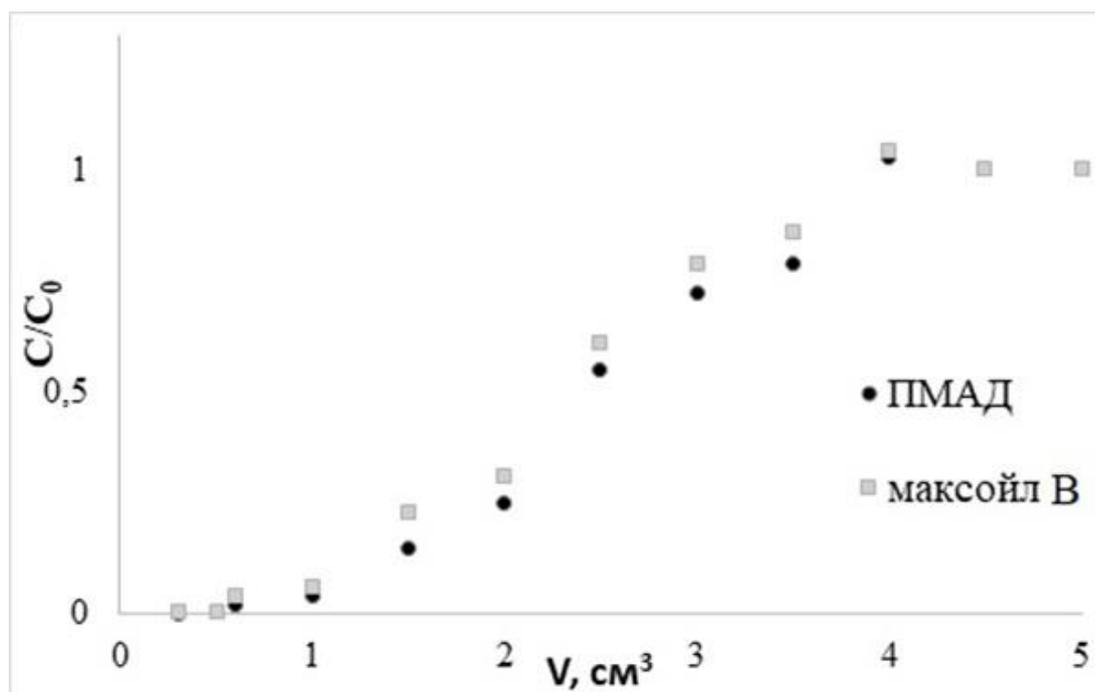


Рисунок 21 – Выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на концентрирующем патроне «Диapak силикагель» с использованием в качестве растворителя гексана

Таблица 4 – Основные сорбционные параметры сорбента “Диapak силикагель” по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата*

| Растворитель | присадка | V_R , cm^3 | V_B , cm^3 | V_E , cm^3 | S_r , % | N | σ_v , cm^3 | σ_v^R , cm^3 | ДЕ, г на 1 г сорбента |
|--|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Смесь гексан:трихлорме- тан (7:3 по объему) | Максойл В | 1.1 | 0.3 | 1.83 | ≤ 8 | $0.51 \pm 0,05$ | 0.8 | 0.43 | 0.016 ± 0.003 |
| | ПМАД | 1.5 | 0.5 | 2.9 | ≤ 7 | $0.90 \pm 0,06$ | 1 | 0.4 | 0.028 ± 0.004 |
| гексан | Максойл В | 2.2 | 0.83 | 3.93 | ≤ 7 | $0.97 \pm 0,04$ | 1.37 | 1.73 | 0.046 ± 0.006 |
| | ПМАД | 2.19 | 1 | 3.94 | ≤ 8 | $0.98 \pm 0,04$ | 1.19 | 1.75 | 0.055 ± 0.006 |

* V_R – объем удерживания; V_B – «объем до проскока»; V_E – равновесный объем; σ_v и σ_v^R – стандартные отклонения на выходной динамической кривой сорбции, N – число теоретических тарелок

Для сравнения сорбционных характеристик сорбентов с различным числом силанольных групп для ТФЭ вязкостных присадок из смазочных материалов строили динамические кривые сорбции для гидроксिलированного силикагеля с размером частиц 5-50 мкм. Для этого через патроны для ТФЭ, заполненные гидроксилированным силикагелем (0.5 г, зернение 5-50 мкм), с постоянной скоростью равной 1 см³/мин пропускали растворы полимерных присадок, в качестве растворителей использовали смесь гексан:трихлорметан (7:3 по объему) и гексан. Выходные динамические кривые сорбции для вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на данном сорбенте обладали сигмоидальной формой (рисунки 22 и 23), «объемы до проскока» для присадок «Максойл В» и ПМАД в смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему) составили 1.95 и 1.50, гексане - 3.40 и 3.01 см³ соответственно (таблица 5) [162].

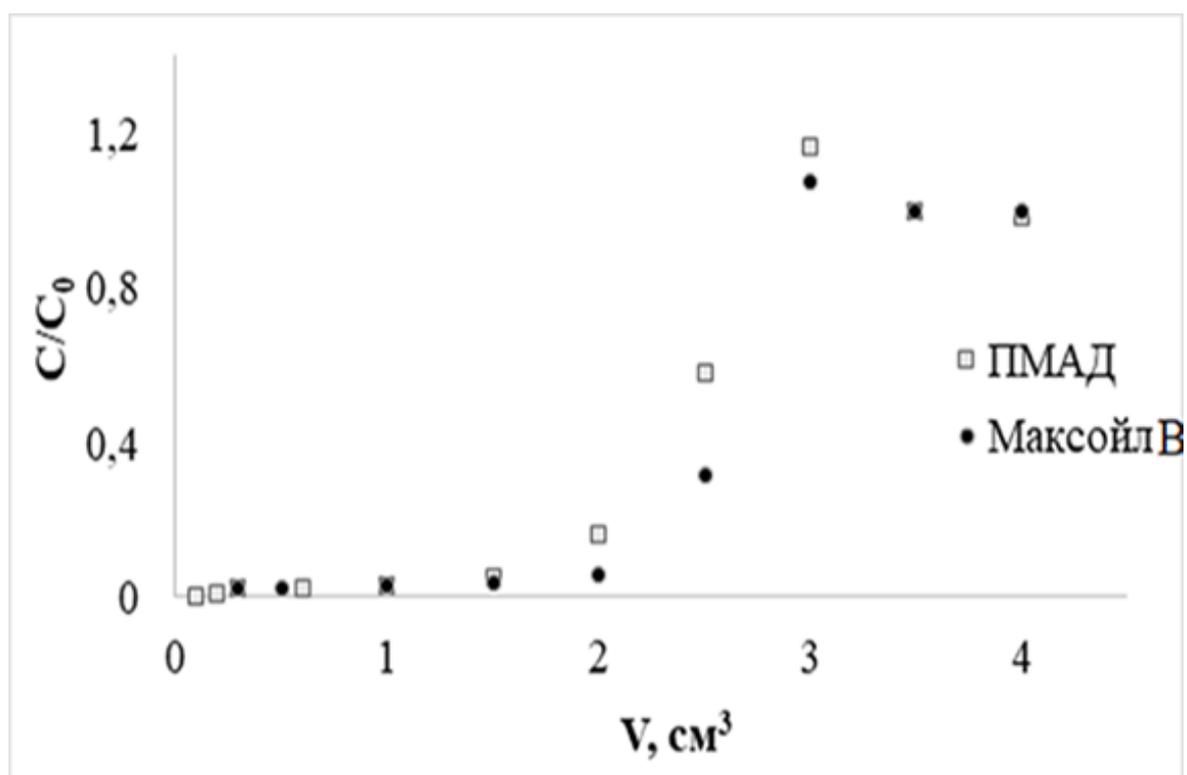


Рисунок 22 – Выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на гидроксилированном (0.5 г, зернение 5-50 мкм) с использованием в качестве растворителя смеси гексан:трихлорметан (7:3 по объему)

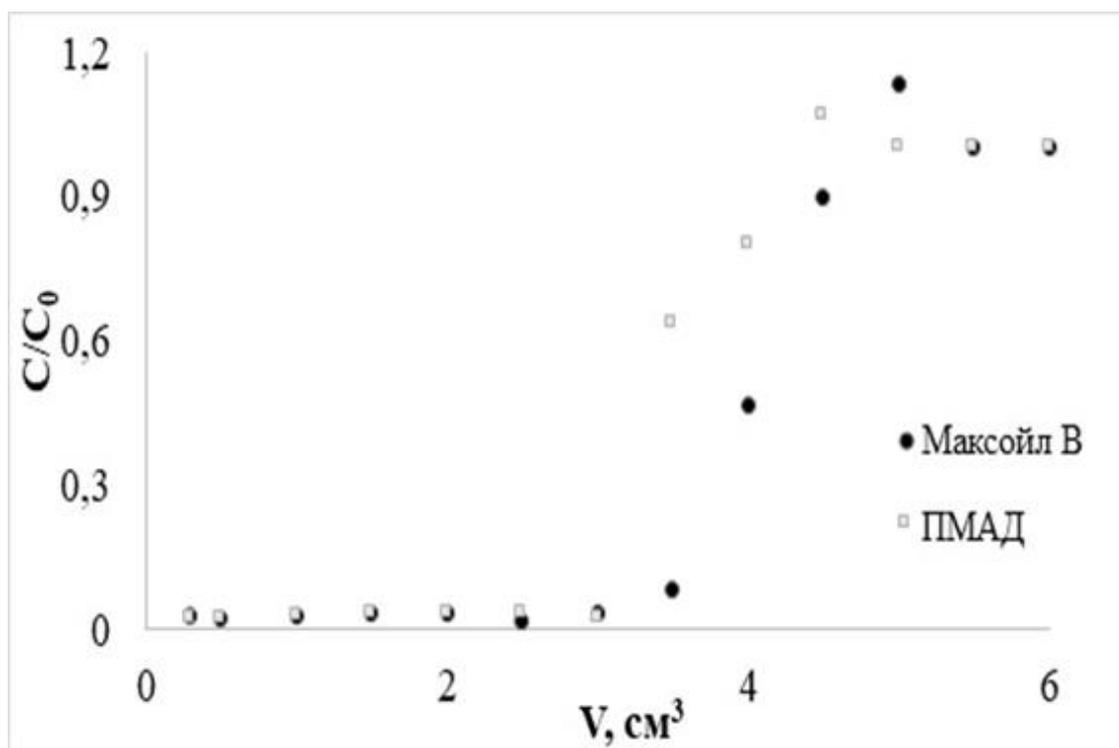


Рисунок 23 – Выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на гидроксिलированном силикагеле (0.5 г, зернение 5-50 мкм) с использованием в качестве растворителя гексана

Таблица 5 – Основные сорбционные параметры гидроксилированного силикагеля (0.5 г, зернение 5-50 мкм) по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата*

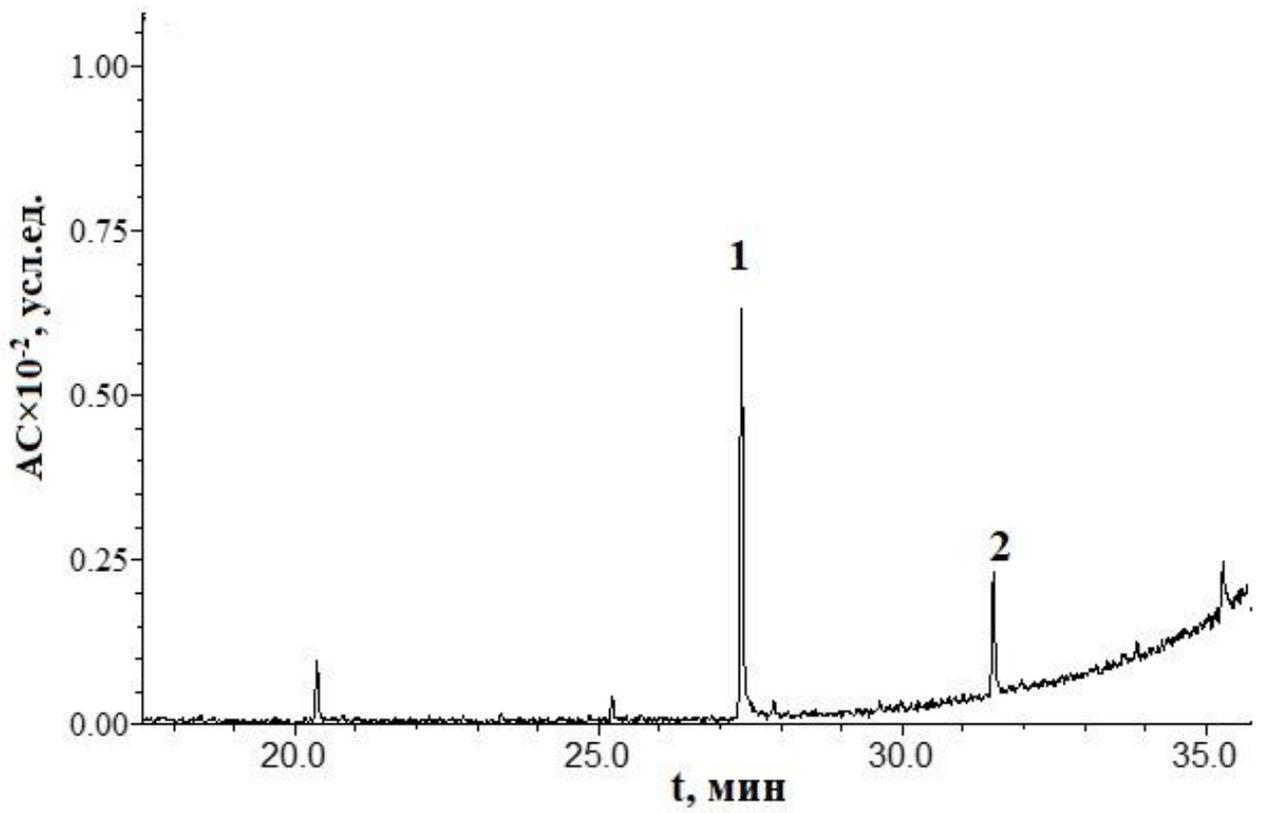
| Растворитель | присадка | V_R , cm^3 | V_B , cm^3 | V_E , cm^3 | S_r , % | N | σ_v , cm^3 | σ_v^R , cm^3 | ДЕ, г на 1 г сорбента |
|---|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Смесь гексан:трихлорм етан (7:3 по объему) | Максойл В | 2.65 | 1.95 | 2.90 | ≤ 5 | 13 ± 3 | 0.65 | 0.25 | 0.015 ± 0.0021 |
| | ПМАД | 2.42 | 1.50 | 2.81 | ≤ 4 | 11 ± 2 | 0.62 | 0,39 | 0.072 ± 0.003 |
| гексан | Максойл В | 4.10 | 3.4 | 4.70 | ≤ 3 | 28 ± 3 | 0.7 | 0.6 | 0.333 ± 0.005 |
| | ПМАД | 3.30 | 3.01 | 4.30 | ≤ 4 | 118 ± 8 | 0.29 | 1.1 | 0.295 ± 0.006 |

* V_R – объем удерживания; V_B – «объем до проскока»; V_E – равновесный объем; σ_v и σ_v^R – стандартные отклонения на выходной динамической кривой сорбции, N – число теоретических тарелок

При сорбции полиалкилметакрилата на силикагелевом адсорбенте возможны электростатические взаимодействия сорбента с карбоксильной группой аналита, π - π и межмолекулярные взаимодействия между структурой аналита и материалом сорбента. В силу слабополярного характера молекулы адсорбция аналита из гексаного раствора протекает эффективнее, чем из более полярной смеси гексана и трихлорметана. Компоненты базового масла являются неполярными соединениями и слабо удерживаются гексаном на силикагелевом сорбенте [98]. Возможность выделения полимерных вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из базовой основы смазочных материалов изучили в условиях различной полярности элюента. В таблице 4 и 5 приведены данные по основным сорбционным параметрам сорбента «Диапак силикагель» и гидроксिलированного силикагеля по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата. Как видно, с увеличением дисперсности твердой фазы сорбента и количества силанольных групп растет адсорбция аналитов на силикагеле, что согласуется с литературными данными [161]. Рассчитанные значения ЧТГ по отношению к товарным полимерным присадкам позволяют говорить о большей целесообразности применения гидроксилированного силикагеля (0.5 г, зернение 5-50 мкм) для сорбции данной группы соединений. Разница в ЧТГ изученных сорбентов по отношению к полиалкилметакрилатам обусловлена, по-видимому, образованием водородных связей и электростатическими взаимодействиями между силанольными группами сорбента и аналитом. Разницу в эффективности гидроксилированных и негидроксилированных силикагелей по отношению к различным аналитам можно объяснить удалением при 100-120 °С молекулярно-сорбированной воды с поверхности силикагеля в процессе гидроксирования в нормальных условиях и ростом числа силанольных групп. Авторы [161] на основе ИК-спектроскопических исследований также подтверждают разную эффективность различных типов силикагелей по отношению к аналитам.

На немодифицированном силикагеле типа «Диапак силикагель» возможна необратимая адсорбция вязкостных присадок. Данные [161] показали, что

адсорбция полярных и слабополярных молекул снижается с ростом количества силанольных групп сорбента и увеличивается степень извлечения аналита. Для изучения степени извлечения вязкостных присадок с гидроксильированного силикагеля (0.5 г, зернение 5-50 мкм) гексановый раствор функциональной присадки наносили на патрон для ТФЭ и проводили элюирование различными объемами элюента от 0.1 до 3 см³ с шагом 0.3 см³. Элюаты затем выпаривали в токе азота, перерастворяли в смеси растворителей гексан : трихлорметан (7:3 по объему) и анализировали методом ГПХ. ГХ-МС идентификацию полимерной присадки в составе элюатов проводили с использованием библиотеки масс-спектров NIST 07 (рисунки 24 и 25). По полученным данным строили кривые десорбции товарных полимерных присадок с гидроксильированного силикагеля. Анализ кривых десорбции товарных вязкостных присадок с гидроксильированного силикагеля с использованием смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему) (рисунок 26) и ацетона (рисунок 27) показал, что наибольшей элюирующей силой обладает ацетон. Степень извлечения товарных вязкостных присадок “Максойл В” и ПМАД при оптимальном объеме элюента - ацетона, 1.5 см³ составила 45 и 103 % соответственно. Отличная от 100% степень извлечения присадки ПМАД может быть связана с возможным на нее влиянием анализируемой матрицы или погрешностью методики определения. При использовании менее полярного элюента - смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему), данная величина при объеме элюента 2.5 см³ составила 35 и 86 %. Низкая степень извлечения присадки “Максойл В” связана с его высокой молекулярной массой и, как следствие, необратимой сорбцией на сорбенте на основе немодифицированного силикагеля. Для более полного извлечения такого рода веществ, по-видимому, необходимо применение модифицированных сорбентов, например силикагеля, модифицированного оксидами металлов, или сорбенты на полимерной основе [162].



1 и 2 – фрагменты полимерной присадки

Рисунок 24 – Хроматограмма элюата товарной вязкостной присадки на основе полиалкилметакрилата

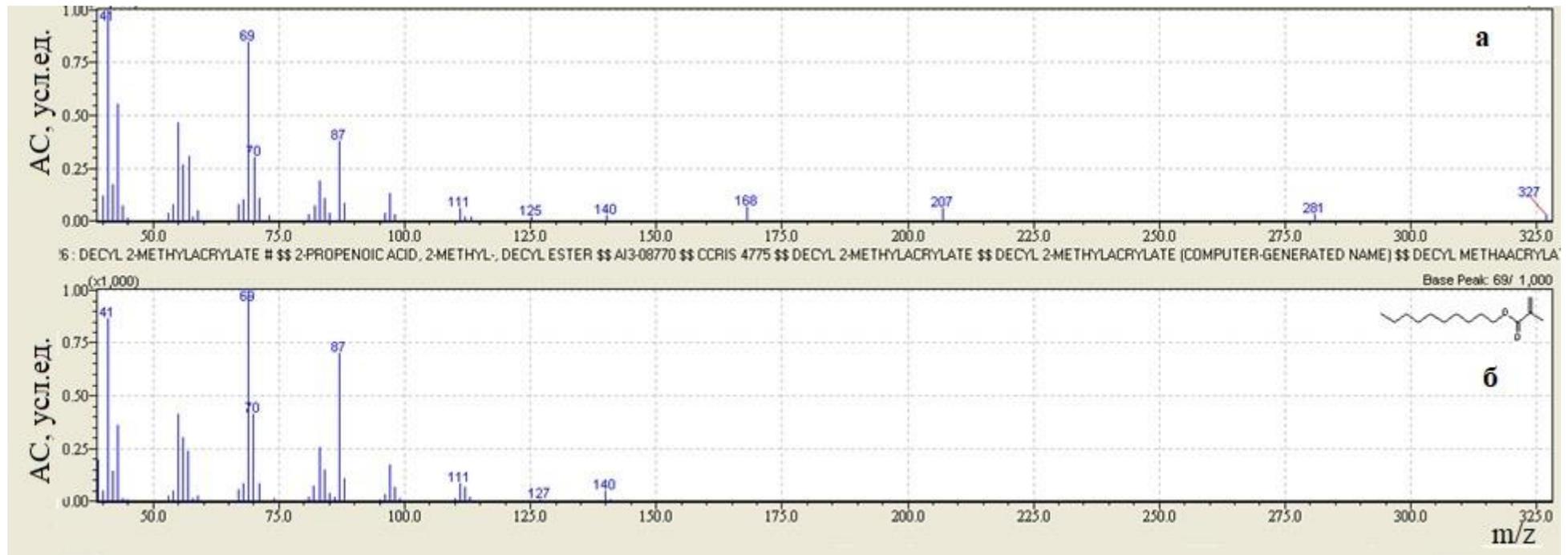


Рисунок 25 – масс-спектр элюата товарной вязкостной присадки на основе полиалкилметакрилата (а) и библиотечный масс-спектр (б)

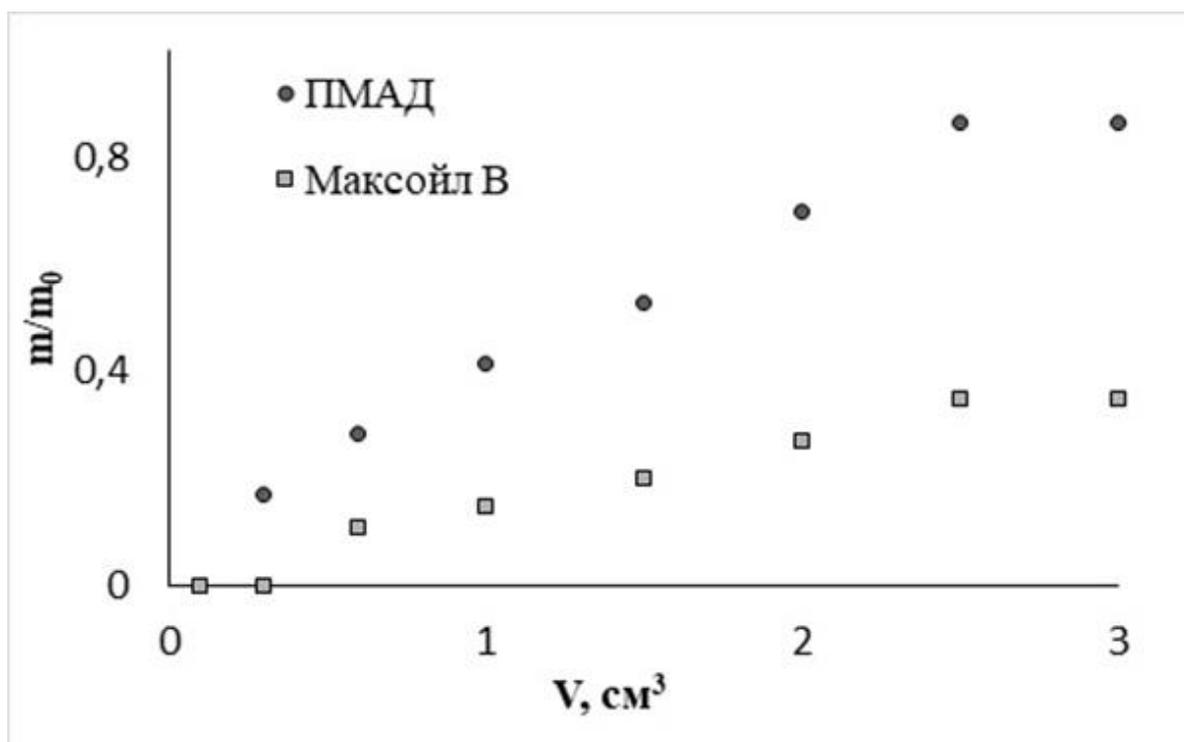


Рисунок 26 – Кривая десорбции вязкостных полимерных присадок на основе полиалкилметакрилата с гидроксильированного силикагеля смесью гексан:трихлорметан (7:3 по объему)

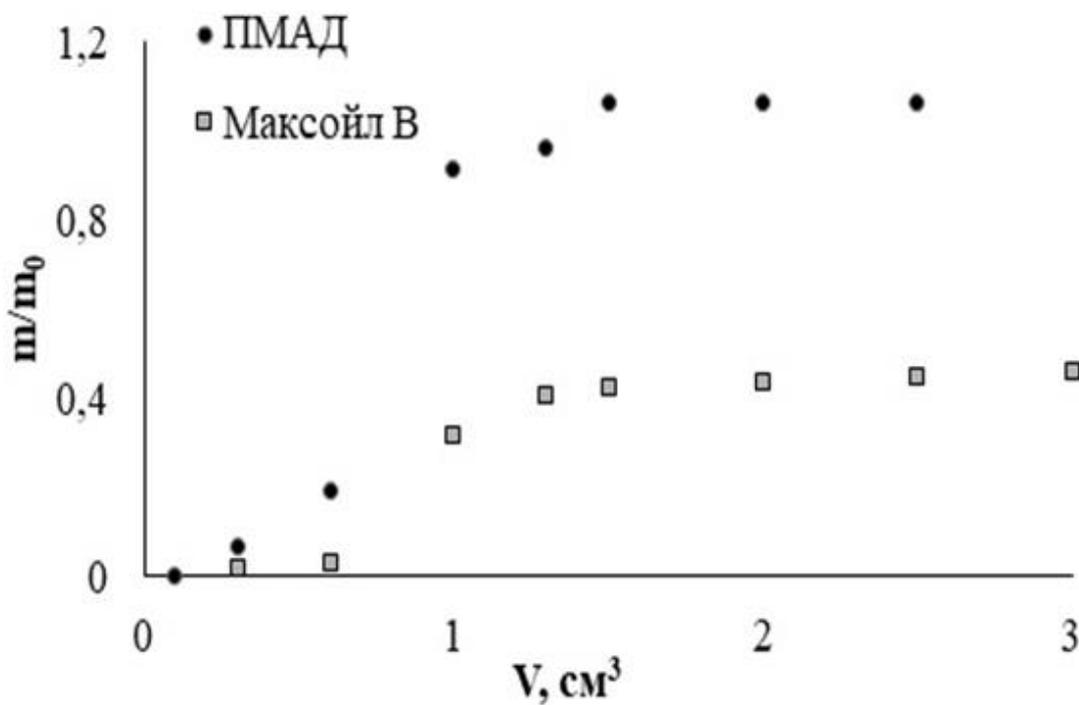
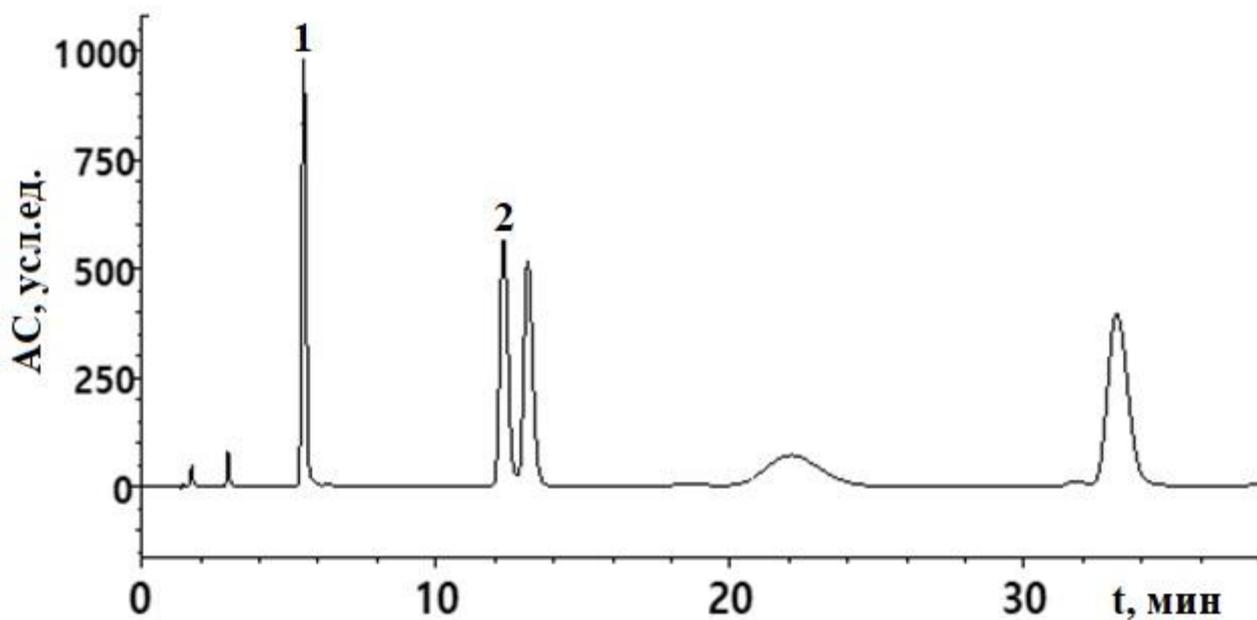


Рисунок 27 – Кривая десорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с гидроксильированного силикагеля ацетоном

3.3 Определение функциональных присадок в смазочных материалах и дизельном топливе

3.3.1 Хроматографическое определение антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости

Оценку эффективности разделения и определения антиокислительной присадки в НСОЖ проводили методом ОФ ВЭЖХ. При выборе элюента учитывали растворимость в нем НСОЖ, по этому критерию наиболее приемлемой оказалась система ацетонитрил : вода (80 : 20 по объему) (таблица 1). В этих условиях на ВЭЖХ-хроматограмме регистрируется несколько пиков, но они имеют невысокое разрешение. Для повышения эффективности разделения такого рода систем обычно добавляют алифатические спирты. Наиболее распространенным модификатором при определении присадок в маслах является изопропанол [119-121], хорошо растворяющий все определяемые компоненты, прозрачен в УФ-области и имеет достаточную элюирующую силу. Введение изопропанола в анализируемую систему обеспечивает существенное повышение разрешения хроматографических пиков НСОЖ [151]. Для идентификации антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в НСОЖ в качестве стандарта использовали раствор алкилированного дифениламина в ацетонитриле, который нами предварительно был выделен методом ТСХ из образца НСОЖ. Антиокислительная присадка на хроматограмме имеет 2 пика, обусловленные тем, что в составе НСОЖ находятся структурные изомеры алкилированного дифениламина, характеризующиеся временами удерживания 5 и 11 минут (рисунок 28). С учетом полученных данных был снят спектр антиокислительной присадки, из которого видно, что она имеет максимум поглощения при 286 нм (рисунок 29).



1 и 2 – компоненты антиокислительной присадки

Рисунок 28 – Хроматограмма НСОЖ, элюент- ацетонитрил:вода:изопропанол (70:20 : 10 по объему), длина волны детектора 286 нм

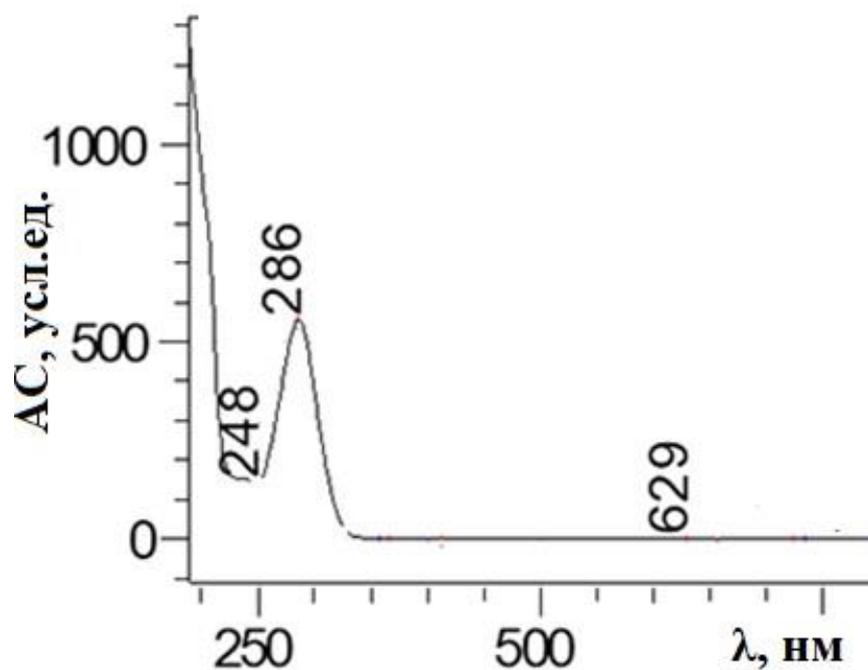


Рисунок 29 – Спектр поглощения алкилированного дифениламина в элюенте

3.3.2 Спектрофлуориметрическое определение алкилированного дифениламина

Для оценки возможности спектрофлуориметрического определения алкилированного дифениламина в НСОЖ проводили оптимизацию условий ее определения. Одним из определяющих параметров подготовки пробы НСОЖ к анализу был выбор растворителя для последующего спектрофлуориметрического определения аналита. Наибольшая растворимость НСОЖ наблюдается в четыреххлористом углероде и гексане (таблица 2). С другой стороны, выбранный растворитель не должен влиять на условия детектирования аналита. В [163] приведена зависимость интенсивности флуоресценции экстракта ДФА от растворителя, где показано, что интенсивность сигнала эмиссии экстракта ДФА во всех рассмотренных растворителях максимальна в области 300 – 400 нм. С учетом данных растворимости НСОЖ (таблица 3), абсорбционного поглощения алкилированного дифениламина (рисунок 28) и литературных данных по его эмиссии [163] получили спектры люминесценции ДФА, растворенного в гексане, четыреххлористом углероде, а также спектры чистых растворителей в спектральном диапазоне 300 – 400 нм. Наиболее оптимальным растворителем для проведения спектрофлуориметрического анализа НСОЖ оказался гексан, который не люминесцирует в выбранной области спектра и хорошо растворяет анализируемую матрицу. Люминесценция гексанового раствора алкилированного ДФА максимальна при длине волны возбуждения 290 нм, максимум люминесценции находится в области 340 нм (рисунок 30) [151].

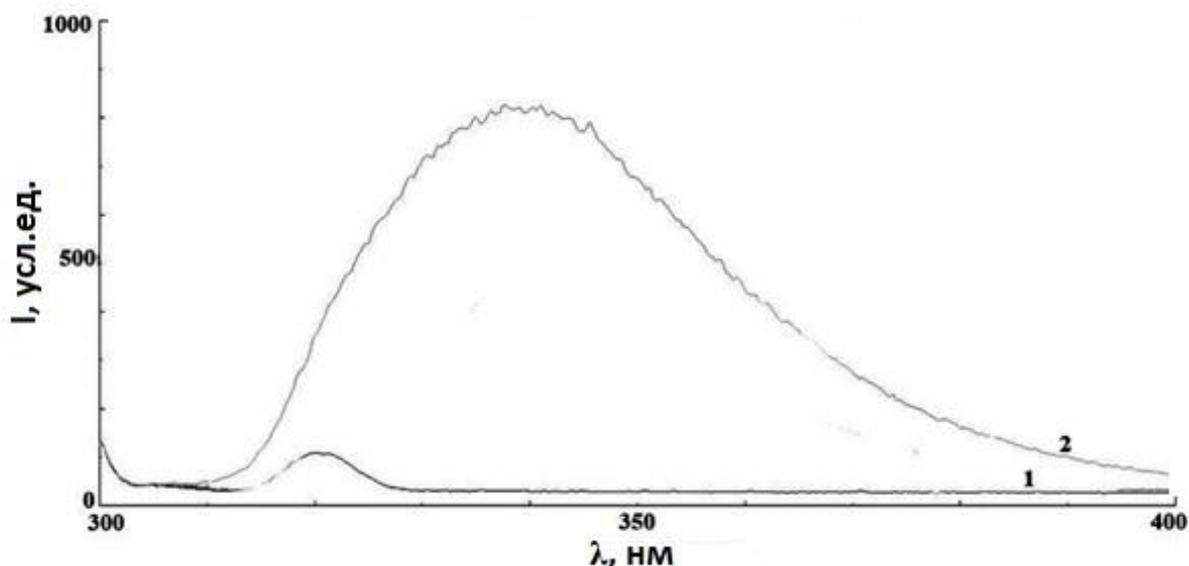


Рисунок 30 – Спектр люминесценции гексана (1) и гексанового раствора НСОЖ (2), длина волны возбуждения 290 нм

Для оценки матричного влияния компонентов НСОЖ на спектрофлуориметрический сигнал алкилированного дифениламина его предварительно выделяли методом ТСХ. Для этого пластины модифицировали раствором муравьиной кислоты для изменения подвижности компонентов НСОЖ, затем наносили образец НСОЖ и хроматографировали по разработанной методике. Верхнюю зону, соответствующую антиокислительной присадке (алкилированный ДФА), счищали на патрон и смывали смесью гексан:ацетон в соотношении 1:1 по объему. Затем полученный раствор упаривали в токе азота досуха, растворяли в гексане и снимали спектр люминесценции (рисунок 31). Полученные спектры люминесценции гексанового раствора НСОЖ и выделенного из него алкилированного дифениламина показывают идентичность аналитов и позволяют сделать вывод, что компоненты НСОЖ не оказывают влияния на аналитический сигнал антиокислительной присадки (алкилированный ДФА). Таким образом определение алкилированного ДФА в НСОЖ можно проводить сразу после его растворения в гексане [151].

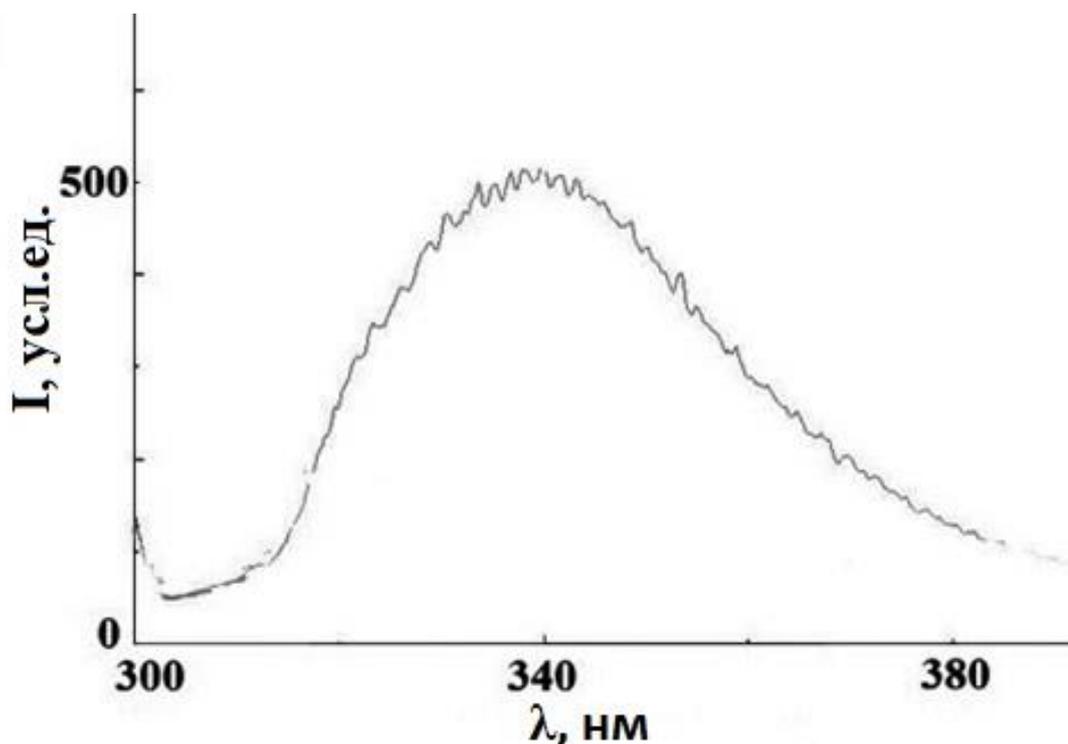


Рисунок 31 – Спектр люминесценции экстракта алкилированного дифениламина из НСОЖ

Для построения градуировочной зависимости аналитического сигнала от концентрации дифениламина готовили серию гексановых растворов из стандартного образца дифениламина с концентрациями от 0,015 до 0,25 мг/л. Полученную серию гексановых растворов ДФА детектировали на спектрофлуориметре при длине волны возбуждения и эмиссии 290 и 340 нм соответственно. В выбранном диапазоне концентраций аналита градуировочная зависимость линейна (рисунок 32) и по ней были рассчитаны пределы обнаружения и определения алкилированного дифениламина в НСОЖ, которые составили 0,02 и 0,05 мг/л соответственно.

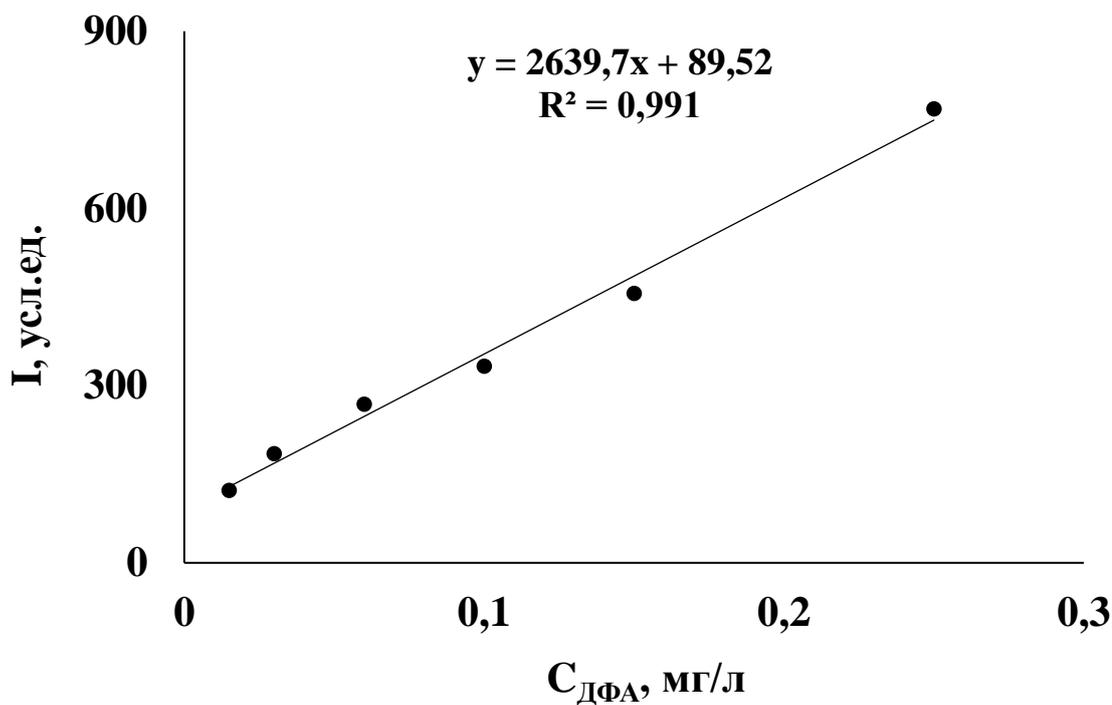


Рисунок 32 – Зависимость интенсивности люминесценции ДФА от его концентрации в растворе

3.3.3 Хроматографическое определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С

При использовании приведенных в работе [121] условий анализа для ВЭЖХ определения функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С было показано, что эффективность разделения компонентов невысока (рисунок 14). Для повышения эффективности разделения компонентов масла оптимизировали соотношения растворителей в подвижной фазе, однако данный прием не обеспечил приемлемых результатов хроматографического разделения аналитов. Более высокую эффективность разделения достигали при использовании смешанного модификатора, например ацетонитрил – алифатический спирт. Самым распространенным модификатором при определении присадок в маслах, как отмечалось выше, является изопропанол. Введение данного модификатора обеспечило существенное повышение селективности и разрешение некоторых

хроматографических пиков присадок турбинного масла (рисунок 33а), однако воспроизводимость времен удерживания компонентов невысока. Замена изопропанола на бензойную кислоту позволила значительно улучшить селективность и разрешение хроматографических пиков присадок турбинного масла (рисунок 33б). Это, по-видимому, обусловлено тем, что бензойная кислота, связываясь с остаточными силанольными группами сорбента в колонке, меняет ее полярность и сорбционные свойства. Данный подход позволил получить более воспроизводимые результаты с хорошим разрешением хроматографических пиков при предварительном модифицировании колонки смесью ацетонитрил – бензойная кислота (60 : 40 по объему) при расходе 150 мкл/мин в течение 30 мин [152].

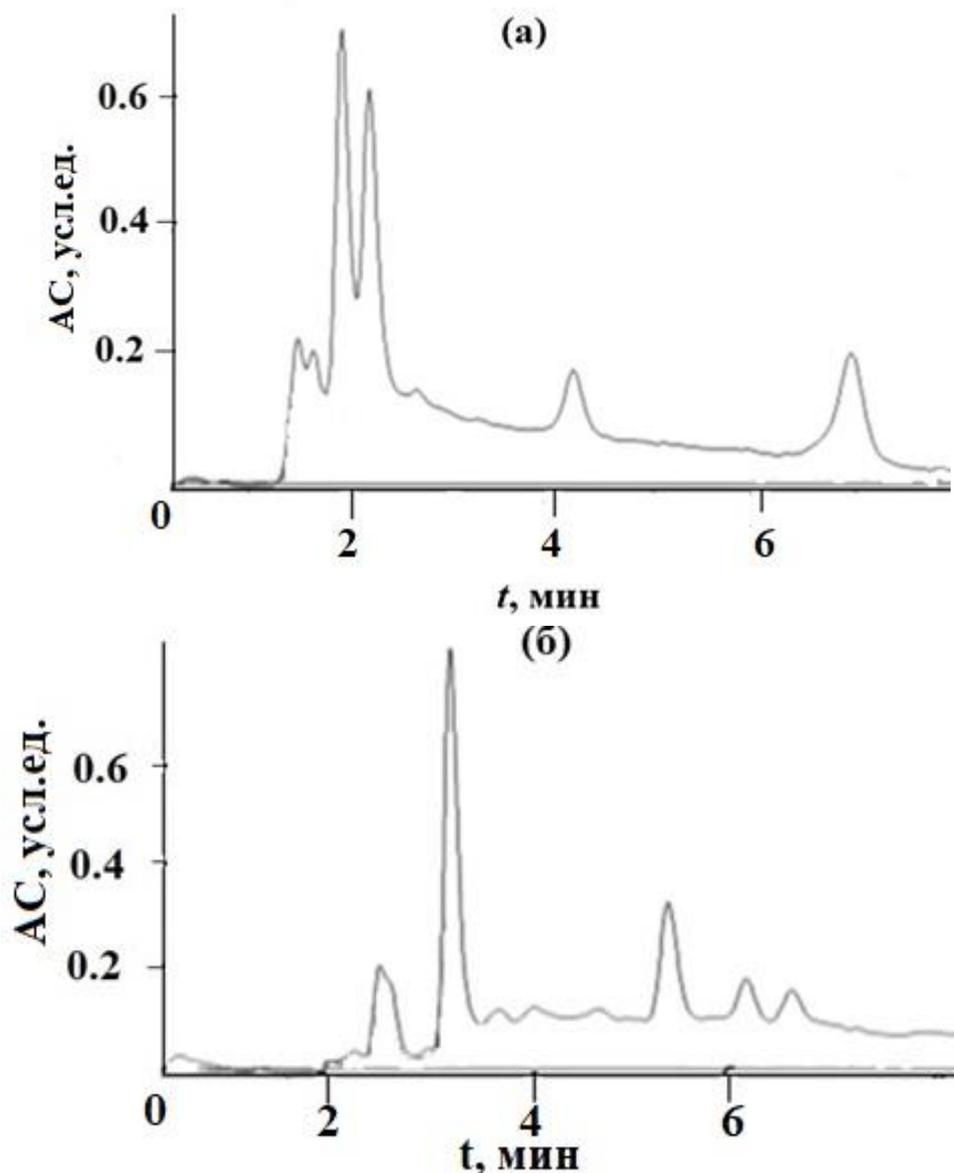
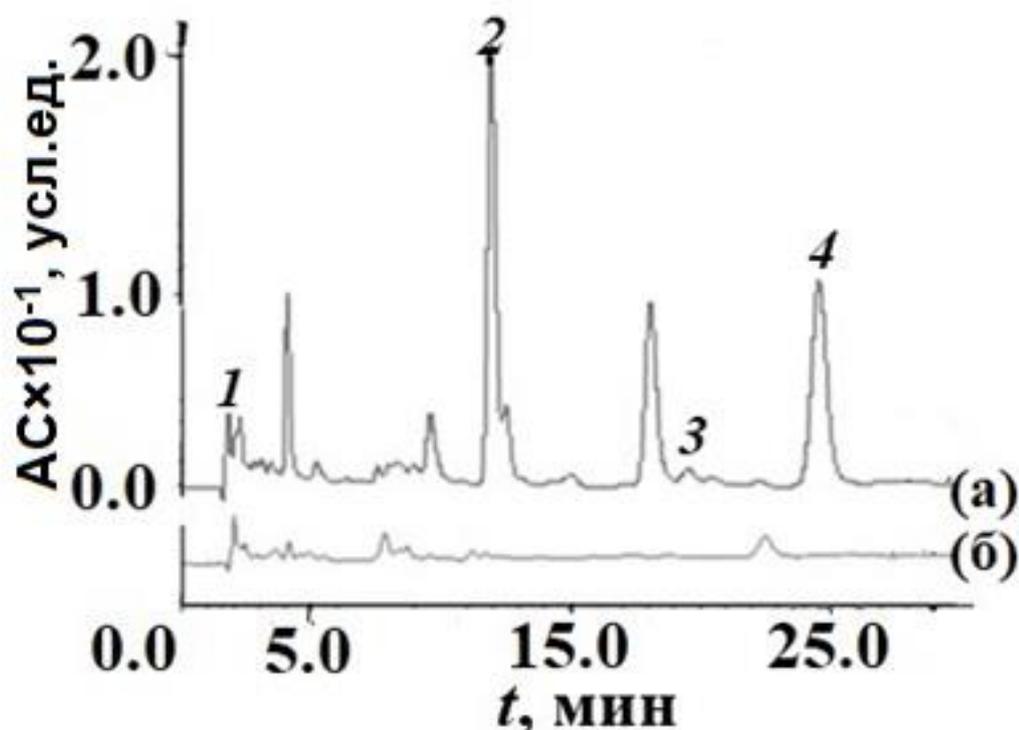


Рисунок 33 – Хроматограммы экстрактов функциональных присадок турбинного масла, полученные с использованием элюентов ацетонитрил – изопропанол – вода (80 : 18 : 2 по объему) с изопропанолом в качестве модификатора (а) и ацетонитрил – вода (80 : 20 по объему) с бензойной кислотой в качестве модификатора (б). Длина волны детектора 230 нм

Для идентификации аналитов на хроматограммах использовали растворы индивидуальных функциональных присадок в масле. При этом было замечено, что антикоррозионная присадка имела затянутый пик и одна из причин его уширения могла быть связана с существованием цепей разной длины ($C_{12} - C_{16}$) в

составе присадки (изомеров). С другой стороны, уширение могло быть следствием существования на поверхности адсорбента сложных равновесных систем типа молекулярный ион – молекула – молекулярный ассоциат – молекулярный полиассоциат. Каждая из этих форм имеет свое время удерживания и, как результат, на хроматограмме наблюдается уширение пика аналита. Смещение равновесия в системе диссоциированная форма – молекулярная форма достигали путем подкисления или слабого подщелачивания элюента. При варьировании рН элюента от 2 до 8 установили, что в элюенте состава ацетонитрил – фосфатный буферный раствор (60 : 40 по объему) при рН 7.5 не наблюдается уширения пика антикоррозионной присадки, что связано, по-видимому, с ее возможным переходом в форму соли [155]. Использование в составе элюента фосфатного буферного раствора позволило также увеличить время удерживания аналитов за счет эффекта высаливания (более подробно данный эффект описан авторами [164]).

Таким образом оптимальными условиями определения функциональных присадок в экстракте турбинного масла методом ОФ ВЭЖХ являются применение элюента состава ацетонитрил – фосфатный буферный раствор (60 : 40 по объему) с рН 7,5 и предварительная модификация хроматографической колонки бензойной кислотой (рисунок 34). В этих условиях возможно определение всех функциональных присадок, входящих в состав турбинного масла ТП - 22 С. В данных условиях также получили спектры поглощения присадок в УФ-области и установили аналитические длины волн для их определения методом ОФ ВЭЖХ. Антиокислительная присадка (ионол) имела максимум поглощения при 230 нм, антикоррозионная (В-15/41) – 230–240 нм, а деэмельгирующая (Д - 157) – 286 нм [152].



1 – неударживаемый компонент; 2 – присадка В-15/41; 3 – присадка Д-157; 4 – ионол

Рисунок 34 – Хроматограммы экстрактов свежего (а) и отработанного (б) образцов турбинного масла при 230 нм

Для построения градуировочных зависимостей аналитического сигнала от концентрации функциональных присадок турбинного масла готовили серию растворов из индивидуальных образцов присадок: ионол, В-15/41 и Д-157 с концентрациями от 0,001 до 0,25 % масс. Полученную серию растворов функциональных присадок анализировали методом ОФ ВЭЖХ. Установили диапазоны линейности (рисунки 35-37) и рассчитали пределы определения и обнаружения функциональных присадок в турбинном масле, которые составили для: антиокислительной присадки (ионол) – 0,002 и 0,0015 % масс. антикоррозионной (В 15/41) – 0,01 и 0,008 % масс., деэмульгирующей (Д-157) – 0,022 и 0,017 % масс., соответственно.

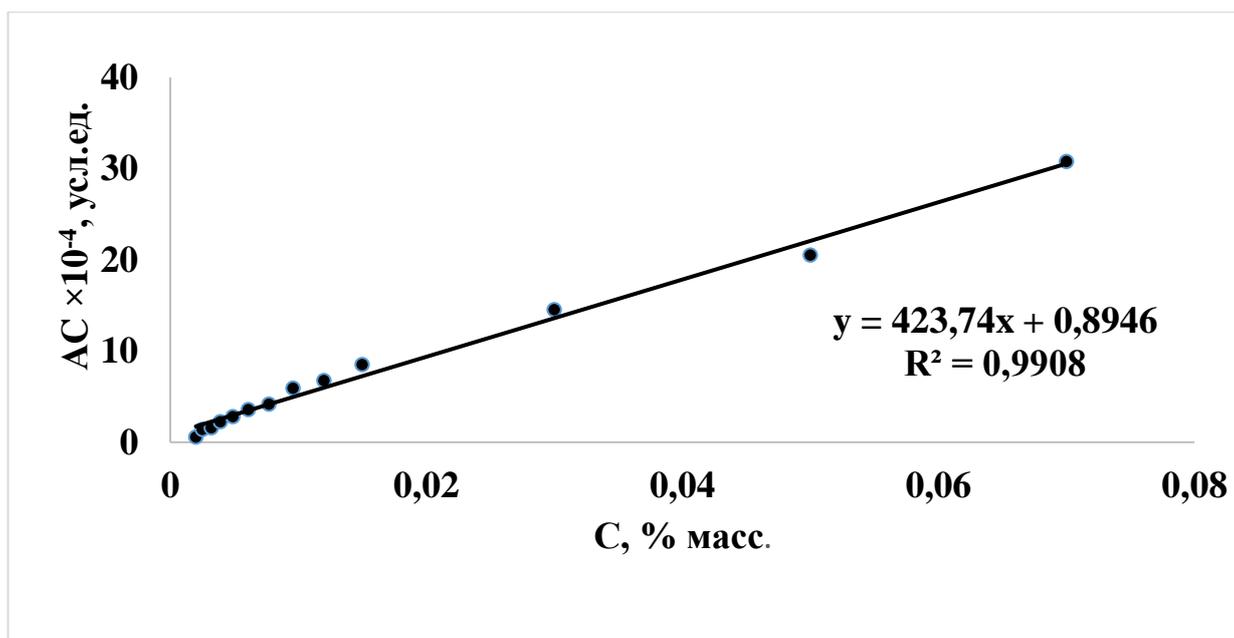


Рисунок 35 – Зависимость аналитического сигнала присадки ионол от ее концентрации в растворе

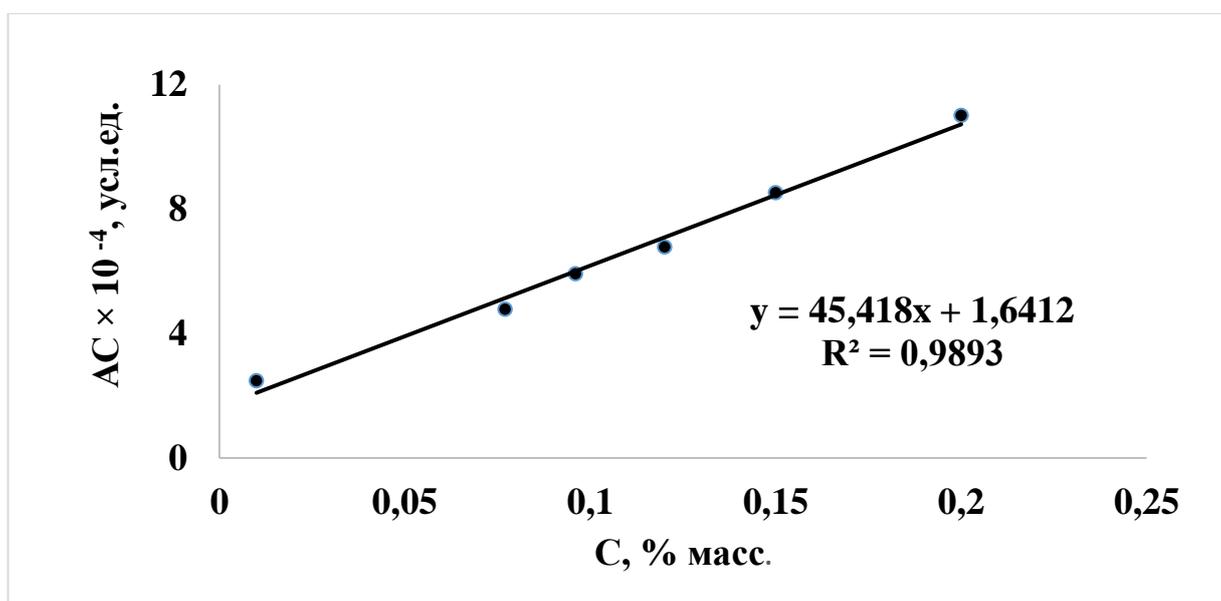


Рисунок 36 – Зависимость аналитического сигнала присадки В-15/41 от ее концентрации в растворе

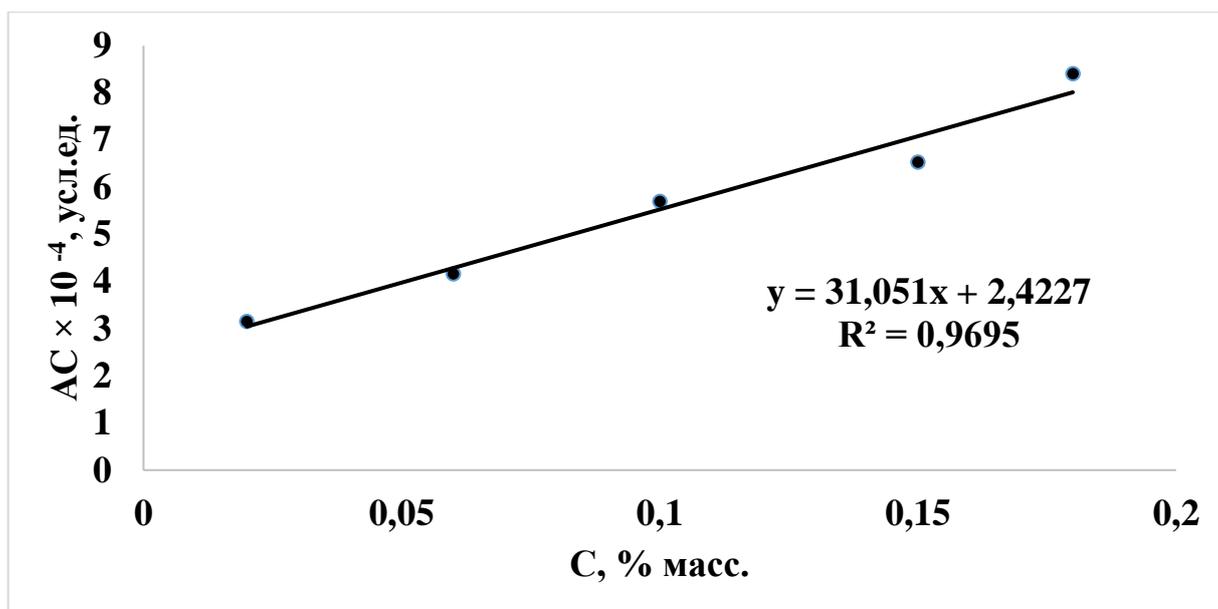


Рисунок 36 – Зависимость аналитического сигнала присадки Д-157 от ее концентрации в растворе

3.3.4 Хроматографическое определение полимерных функциональных присадок в дизельном топливе

При определении полимерных присадок, помимо их концентрации в материале, необходим также контроль их молекулярно-массовых характеристик, которые определяют эффективность функциональной присадки. Определение полимерных функциональных присадок различного функционального действия проводили хроматографически, а так как большинство полимерных присадок в своем составе не содержат хромофорные и ауксохромные группы, что затрудняет их спектрометрическое определение, детектирование проводили методом ГПХ с использованием рефрактометра.

Предварительно устанавливали условия хроматографического разделения компонентов дизельного топлива. Хроматографическую колонку выбирали с учетом рабочего диапазона разделяемых масс и молекулярных масс аналитов, а также с учетом литературных данных [130]. Лимитирующим параметром при

выборе метода анализа была растворимость аналитов (таблица 4) и совместимость вещества неподвижной фазы хроматографической колонки с растворителем, т. к. с ростом молекулярной массы падает растворимость полимеров, а составы растворителя и элюента должны обеспечивать работу в диапазоне определяемых молекулярных масс. С учетом данных факторов оптимальным элюентом оказалась смесь гексан : трихлорметан (7:3 по объему). Проводили оптимизацию скорости потока элюента через колонку в диапазоне от 0.3 до 1.5 мл/мин. Для этого определяли высоту эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) неудерживаемого компонента при разной скорости потока элюента и строили зависимость ВЭТТ от скорости потока элюента через колонку. Как видно (рисунок 38), оптимальной является скорость элюента 1 мл/мин, обеспечившая высокую эффективность хроматографического разделения и экспрессный анализ без потери селективности при времени выхода растворителя 12 мин. Выбор температуры термостата колонки и детектора проводили с шагом 5 °С в диапазоне от 25 до 40 °С. Оптимальная эффективность хроматографического разделения аналитов достигалась при 30 °С, дальнейшее повышение температуры было нецелесообразно, т.к. это могло привести к их разрушению [153].

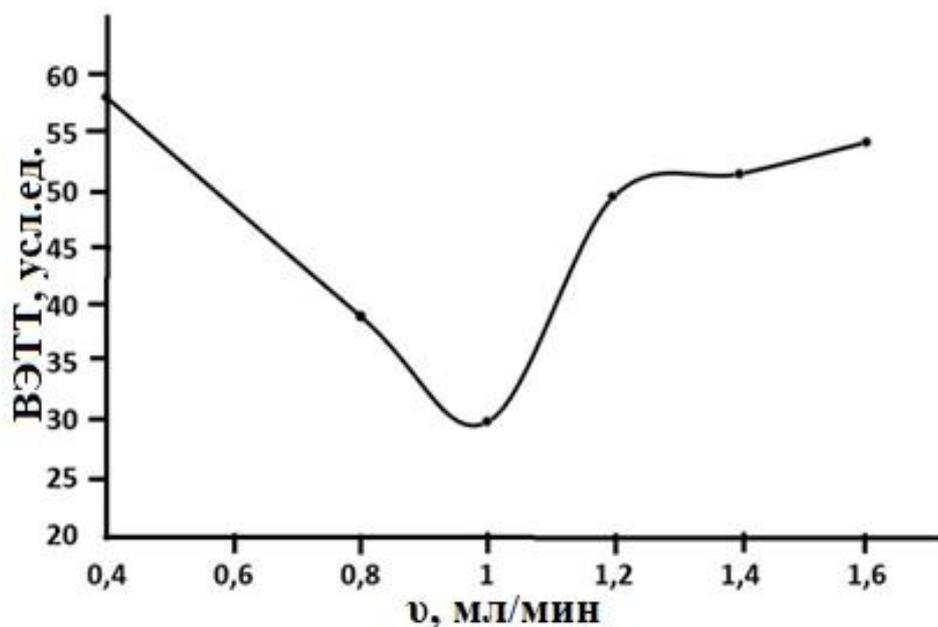


Рисунок 38 – Зависимость высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости потока элюента через колонку

Для определения молекулярно-массовых характеристик депрессорно-диспергирующей присадки в ДТ предварительно находили аналитическую зависимость логарифма молекулярной массы ($\lg M_p$) аналитического узкодисперсного стандарта полистирола от времени удерживания аналита в вершине пика (t_R) (рисунок 39). Для этого на аналитических весах взвешивали 0,1 г узкодисперсного стандарта полистирола и растворяли его в 10 мл смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему).

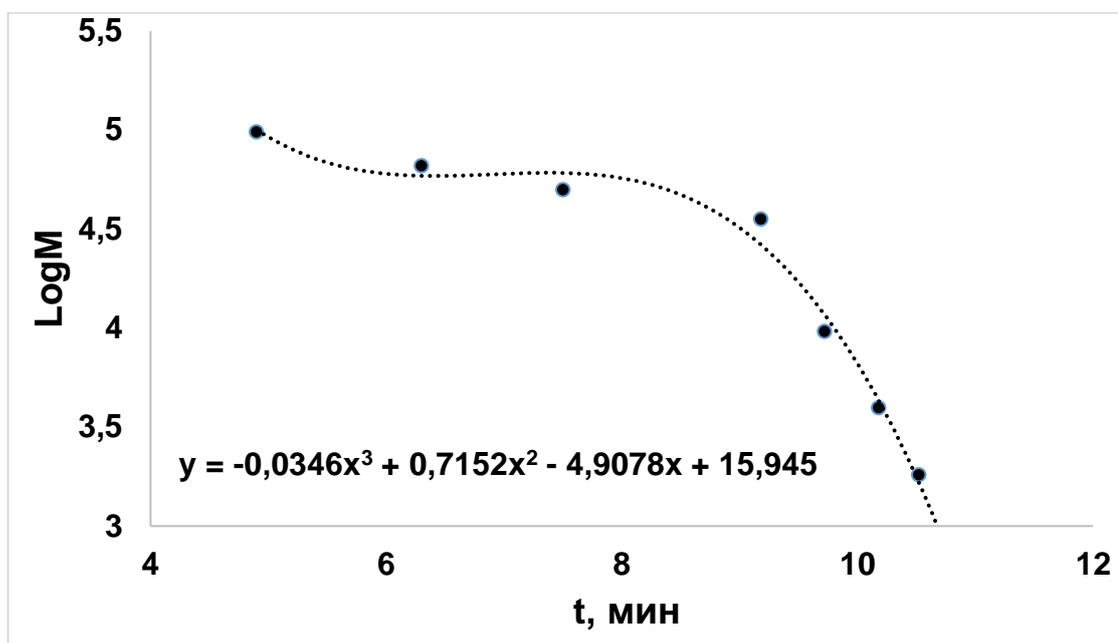


Рисунок 39 – Зависимость логарифма молекулярной массы ($\lg M_p$) аналитического узкодисперсного стандарта полистирола от времени удерживания аналита в вершине пика (t_R)

Условия хроматографирования полимерных функциональных присадок отрабатывали на растворах индивидуальных товарных присадок - “ПМАД”, “С5А”, “Максойл Д”, “Детерсол”, “Керориг Д”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель”. Для этого образцы присадок растворяли в смеси растворителей гексан : трихлорметан (7:3 по объему) и анализировали методом ГПХ. По полученным хроматограммам (рисунок 40) и калибровочной зависимости (рисунок 39) определяли значения молекулярных масс M_i и интенсивности

сигналов N_i , соответствующие параметрам удерживания i -го пика. Далее рассчитывали значения среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс, а также индекс полидисперсности (M_w/M_n) по формулам [165]:

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2)$$

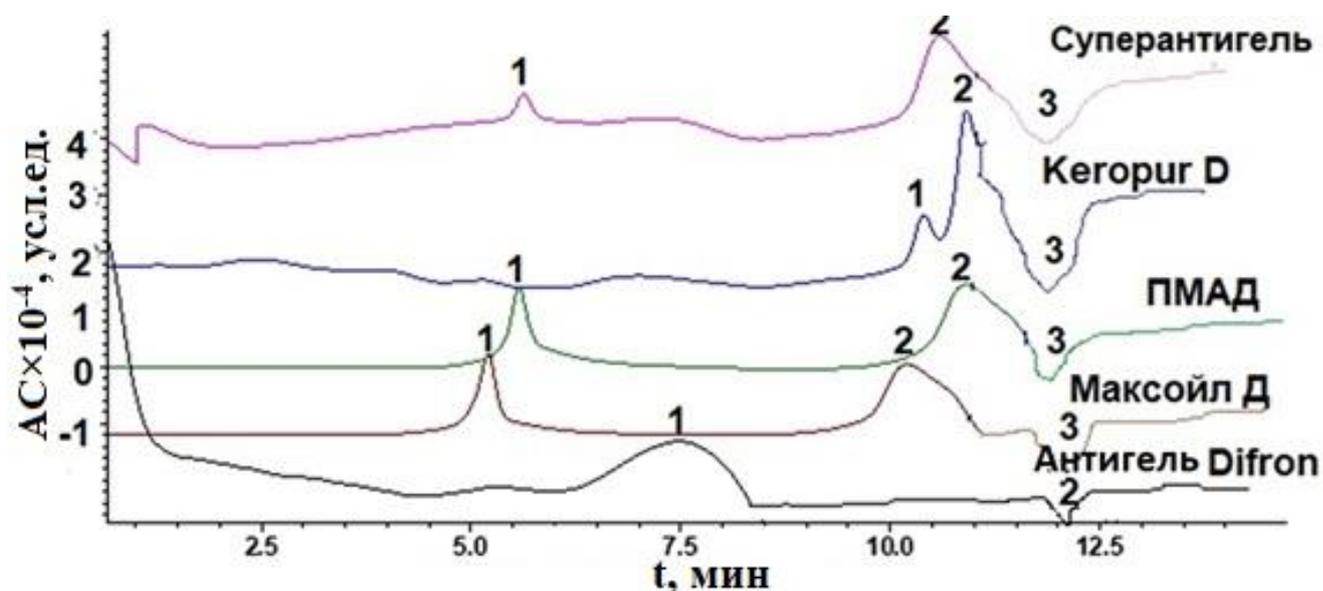
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i^2)}{\sum_{i=1}^{\infty} (N_i \times M_i)} \quad (3)$$

Полученные результаты расчетов сведены в таблице 5.

Таблица 5 – Молекулярно-массовые характеристики изученных полимерных функциональных присадок, эквивалентные полистиролу

| Присадка | M_p^* , Да | M_n^* , Да | M_w^* , Да | M_w/M_n |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------|
| “ПМАД” | 103000 | 110303 | 105300 | 0.98 |
| “С5А” | 79432 | 79352 | 79329 | 1.00 |
| “Суперантигель” | 83556 | 84123 | 84647 | 0.99 |
| “Максойл Д” | 120226 | 120223 | 120228 | 1.00 |
| “Детерсол” | 3162 | 1751 | 2677 | 0.65 |
| Антигель “Difron 3319” | 58493 | 56193 | 56429 | 0.99 |
| “Keropor D” | 2205 | 2024 | 2183 | 0.93 |

Примечания: $*M_p$ - молекулярная масса в вершине пика, рассчитанная по калибровочной зависимости; M_n - среднечисленная молекулярная масса; M_w - среднемассовая молекулярная масса.



1 – полимерная присадка; 2 – базовая основа присадки; 3 – системный пик

Рисунок 40 – ГПХ - хроматограммы полимерных функциональных присадок

3.3.5 ИК-спектрометрическое определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе

В пневмоприводах различных технологических установок, предусматривающих запас и передачу механической энергии, а также сушку, охлаждение и продувку оборудования, широко используется сжатый воздух, который в процессе получения и применения проходит цепочку: атмосфера – компрессор – пневмомагистраль – потребитель. Процедура сжатия воздуха сопровождается загрязнением водой (в жидком состоянии) и маслом. Загрязнение воздуха маслом существенно зависит от конструкции, качества и состояния компрессора. Промышленные компрессоры чаще всего относятся к масляному типу. В них часть масла смешивается с воздухом, проходящим через компрессор. Концентрация масла в воздухе на выходе современного винтового компрессора составляет примерно $3\sim 5$ мг/м³, а в поршневых компрессорах она достигает 50 мг/м³. При сжатии воздух нагревается до температуры выше 100 °С, что вызывает интенсивное испарение масла, предельное содержание паров

компрессорного масла при 80 °С составляет от 60 до 100 мг/кг. Нормативными документами содержание масел в аппаратном сжатом воздухе допускается в пределах 0.01–5 мг/м³ [166]. В случае попадания масла в сеть сжатого воздуха требуются для его удаления большие материальные затраты, связанные с последствиями, возникающими при попадании, накапливании и конденсации паров смазочных жидкостей на деталях механизмов. Часто присутствие масла замечают тогда, когда его видно невооруженным глазом, поэтому для надежной бесперебойной работы технологических установок требуется своевременный контроль качества аппаратного сжатого воздуха на наличие в нём масел [167].

Самым простым и доступным способом определения масел в воздухе является использование различных индикаторных трубок, меняющих свой цвет в зависимости от концентрации масел в воздухе [168, 169]. В случаях, когда требуется количественная оценка содержания масла в воздухе, чаще всего применяют люминесцентные методы [170]. Существенным недостатком этих методик можно назвать их невысокую чувствительность, большие потери анализа на стадии пробоотбора, а также продолжительность анализа. В последнее время в современных компрессорах сжатого воздуха часто применяют НСОЖ, состав которых существенно отличается от состава традиционно применяемых масел, поэтому возникает проблема их контроля в сжатом воздухе. На данный момент в литературе практически отсутствуют данные о методиках определения НСОЖ. Поэтому актуальным представлялась разработка аналитической схемы определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе.

Проведенные в разделах 3.3.1 и 3.3.2 исследования показали возможность определения методами спектрофлуориметрии и ВЭЖХ присадки в составе НСОЖ, концентрация которой в процессе эксплуатации снижается. Оптимальным с точки зрения времени анализа представляется определение компонентов НСОЖ по градуировочной зависимости, полученной до заправки НСОЖ в компрессор, т.е. определять стабильные во время эксплуатации компоненты. В этом случае перспективным для анализа базовых масел является ИК-спектрометрия.

При выборе растворителя учитывали растворимость и особенности ИК-спектрометрического детектирования НСОЖ (таблица 3). В стандартизированных методиках определения масел в сжатом воздухе [171] в качестве растворителя используется четыреххлористый углерод, т.к. отсутствие в нем С–Н связи не влияет на ИК-спектрометрическое определение аналита.

Проводили ИК-спектрометрические исследования НСОЖ и чистого растворителя в диапазоне длин волн $900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рисунки 41–42). Из полученных спектров видно, что для НСОЖ наблюдаются два характерных максимума поглощения – при 2925 и 1100 см^{-1} . Нормативными документами для классических масел детектирование аналита регламентируется проводить при 2925 см^{-1} . В отличие от этих масел на ИК-спектре НСОЖ наблюдался характерный дуплет при 1100 см^{-1} , неспецифичный для традиционных классических масел и принадлежащий первичным спиртам, простым и сложным эфирам, составляющим основу НСОЖ [155, 172]. Т.к. четыреххлористый углерод при 2925 и 1100 см^{-1} поглощения не имеет (рисунок 38), его можно использовать в качестве растворителя НСОЖ [167].

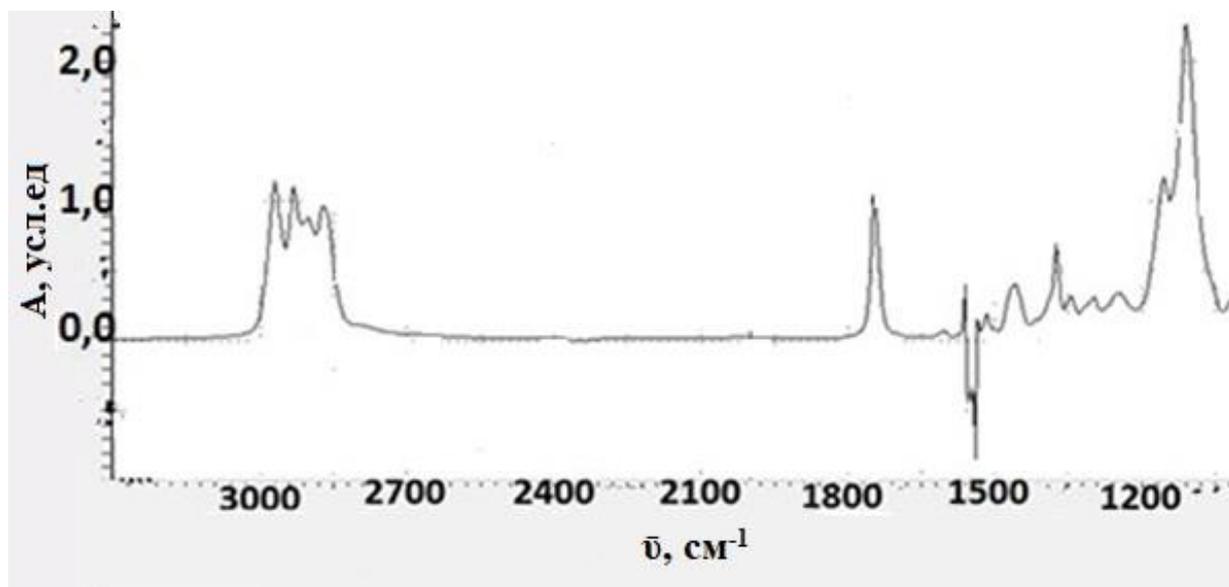


Рисунок 41 – ИК-спектр неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости, растворенной в четыреххлористом углероде

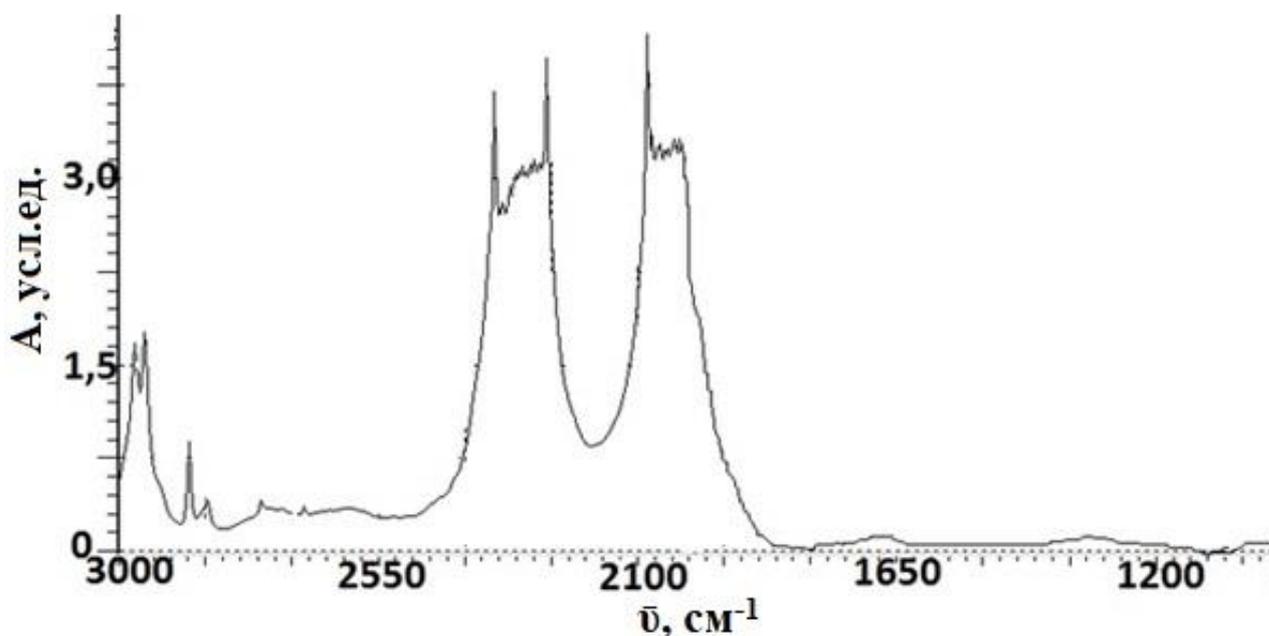
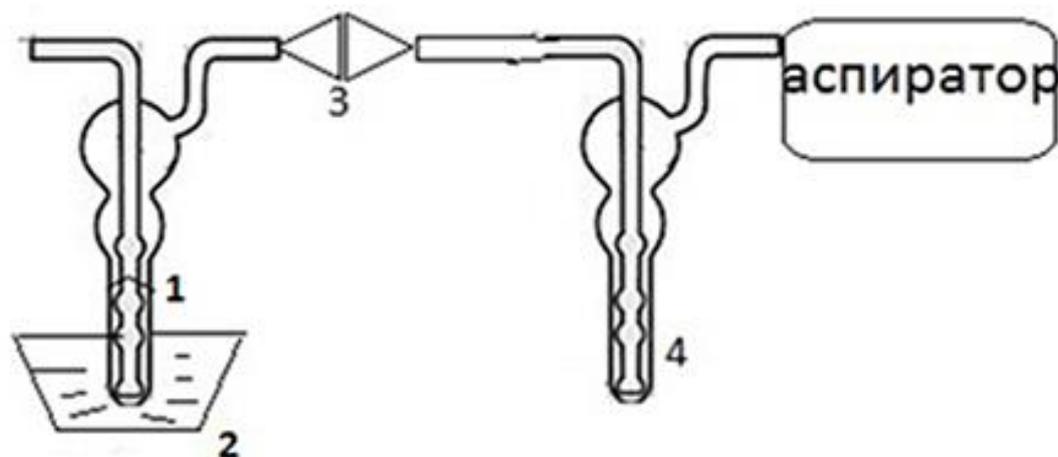


Рисунок 42 – ИК-спектр четыреххлористого углерода

3.3.5.1 Концентрирование паров и аэрозолей неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости для определения в сжатом технологическом воздухе

Важным моментом для разработки методики определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе является концентрирование аналитов с использованием фильтров. Для изучения способности фильтра концентрировать пары и аэрозоли НСОЖ была собрана установка, представленная на рисунке 43. Образец НСОЖ помещали в колбу Рихтера 1, установленную в водяную баню 2, с помощью которой регулировали температуру, а пары НСОЖ концентрировали на фильтродержателе 3 с соответствующим фильтром. Скорость прокачки воздуха через фильтродержатель регулировали аспиратором. Для установления факта проскока между аспиратором и фильтродержателем помещали заполненную 10 мл четыреххлористого углерода вторую колбу Рихтера 4, в которой улавливали избыточную НСОЖ. Экстракцию НСОЖ с фильтра проводили 5 мл растворителя. Затем концентрацию НСОЖ в экстракте и четыреххлористом углероде после

фильтродержателя определяли ИК-спектрометрически. В качестве фильтров использовали фильтры белая и синяя лента, а также широко применяемый для отбора воздушных проб фильтр АФА-ХА. С использованием испытуемых фильтров воздух аспирировали через данную установку в течение 120 мин при скорости прокачки 0,2 л/мин. Периодически, через каждые 10 мин., проводили контроль содержания НСОЖ, сорбируемой четыреххлористым углеродом в колбе Рихтера 4, для установления времени ее проскока. Для фильтров белая лента и синяя лента проскок НСОЖ наблюдали уже через 10 минут, а для фильтра АФА-ХА – после 50 минут аспирирования. Оптимизацию времени экстракции НСОЖ с фильтра четыреххлористым углеродом осуществляли в ультразвуковой бане, которую использовали для интенсификации извлечения аналита. Стабилизацию содержания НСОЖ в растворителе наблюдали по истечении 10 мин. (рисунок 44), поэтому данный временной интервал определили оптимальным. Для установления полноты сорбции и экстракции НСОЖ полученный с исследуемого фильтра экстракт анализировали ИК-спектрометрически. Наибольшую эффективность из всех исследуемых фильтров показал фильтр АФА-ХА, на котором потери НСОЖ были на уровне фонового сигнала (таблица 6) [167].



1 – колба Рихтера с НСОЖ; 2 – водяная баня; 3 – фильтродержатель с фильтром;
4 – колба Рихтера с четыреххлористым углеродом

Рисунок 43 – Экспериментальная установка для концентрирования НСОЖ с использованием различных фильтров

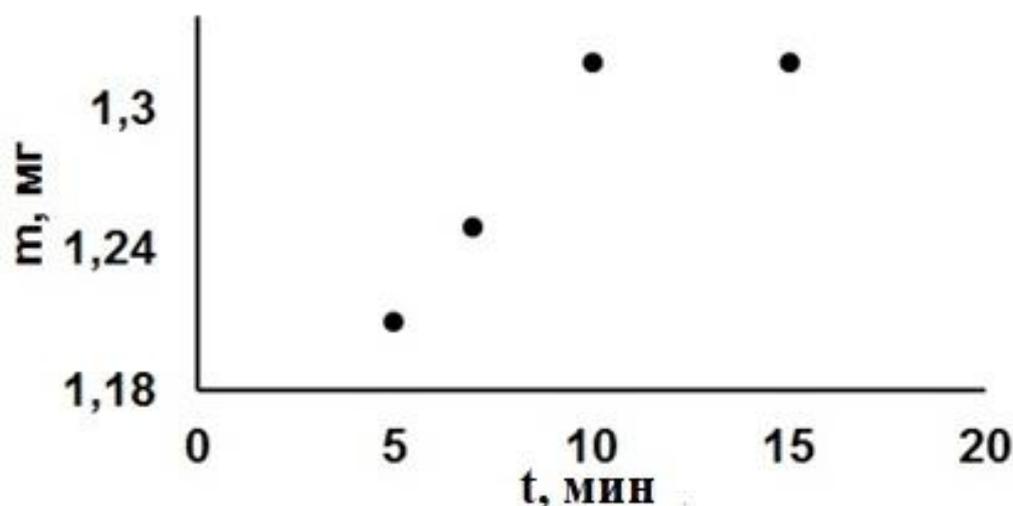


Рисунок 44 – Зависимость концентрации НСОЖ от времени его экстракции с фильтра АФА-ХА

Таблица 7 – Эффективность фильтра при концентрировании НСОЖ (после 10 мин. аспирирования)

| Фильтр | $C_{1\text{НСОЖ}}$ в экстракте, мг/мл | $C_{2\text{НСОЖ}}$ в растворе, мг/мл | $\sum C_1 + C_2$ |
|--|--|---|------------------|
| Белая лента | 0.15 ± 0.021 | 0.21 ± 0.011 | 0.36 ± 0.03 |
| Синяя лента | 0.22 ± 0.023 | 0.14 ± 0.03 | 0.36 ± 0.05 |
| Синяя лента, смоченная CCl_4 | 0.23 ± 0.03 | 0.11 ± 0.05 | 0.34 ± 0.08 |
| АФА-ХА | 0.37 ± 0.012 | Ниже предела обнаружения | 0.37 ± 0.012 |

Немаловажным фактором при отборе проб является емкость применяемого фильтра, которую мы устанавливали с использованием вышеописанной экспериментальной установки. Для этого через исследуемые фильтры аспирировали воздух объемом 20 л, концентрацию НСОЖ на фильтре измеряли с шагом 2 л. Из всех изученных фильтров емкость оказалась максимальной для фильтра АФА-ХА, которая составила 2 мг (рисунок 45). С учетом нормативов содержания масел в сжатом технологическом воздухе и чувствительности способа

детектирования аналита (ИК-спектрометрия) можно заключить, что установленная емкость фильтра АФА-ХА является достаточной для определения НСОЖ [167].

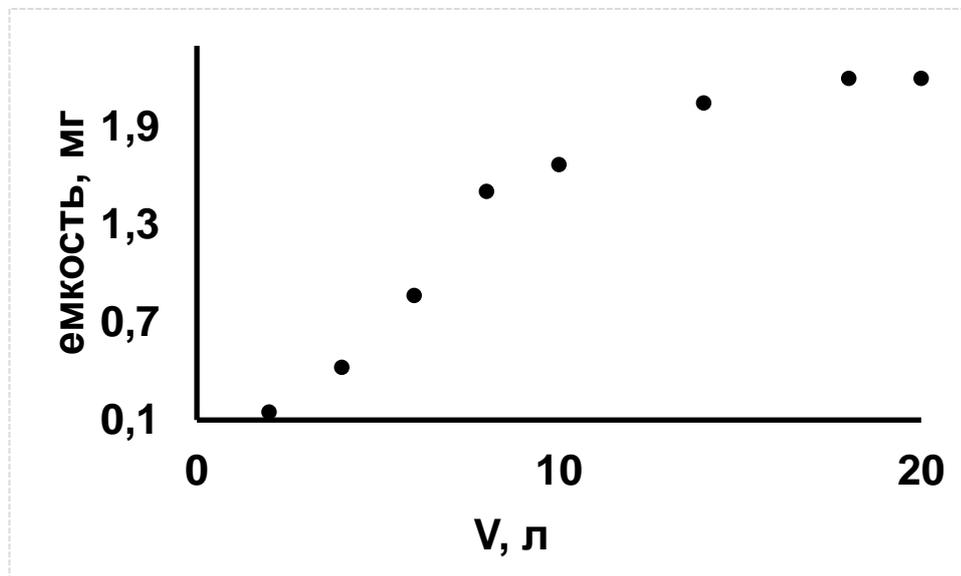


Рисунок 45 – Зависимость емкости фильтра АФА-ХА от объема аспирированного воздуха

Для обеспечения корректных ИК-спектрометрических измерений концентраций НСОЖ необходима высокая степень ее экстракции с фильтра АФА-ХА. Для ее установления фиксированный объем раствора НСОЖ известной концентрации наносили на фильтр АФА-ХА, который помещали в четыреххлористый углерод, а для ускорения процесса экстракции аналита использовали ультразвуковую баню. В этих условиях степень экстракции НСОЖ с фильтра АФА-ХА в течение 10 мин. составила более $99\pm 1\%$ [167].

3.3.5.2 Оценка метрологических характеристик ИК–спектрометрического определения неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе

Для оценки возможности ИК–спектрометрического определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе проводили оптимизацию условий определения аналита, позволяющих его детектировать в области ПДК для аэрозолей и паров масел в сжатом воздухе 2 и 3 класса, наиболее часто используемом на предприятиях (40 - 400 мг/л).

В стандартизированных методиках определения масел в сжатом воздухе в качестве стандартного раствора рекомендуется использовать свежее масло, заправляемое в компрессор [166-171]. Этот прием использовали при изучении зависимости аналитического сигнала от концентрации при ИК–спектрометрическом определении НСОЖ при 1100 и 2950 см^{-1} . Данная зависимость линейна в диапазоне концентраций НСОЖ 250 - 10000 мг/л при 1100 см^{-1} (рисунок 46).

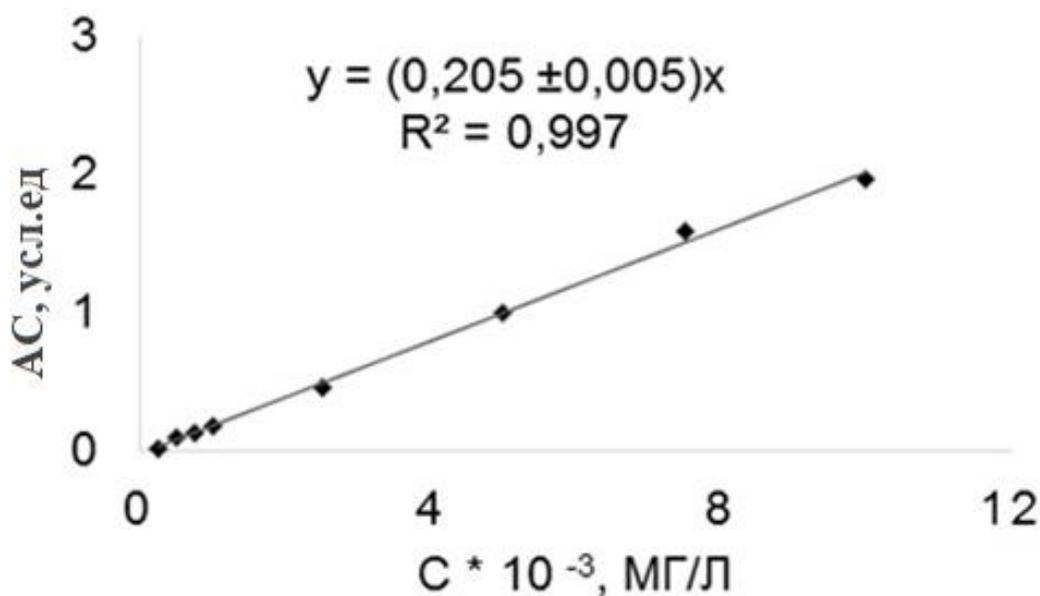


Рисунок 46 – Зависимость аналитического сигнала от концентрации НСОЖ при 1100 см^{-1}

Из полученных данных рассчитали пределы обнаружения и определения НСОЖ, которые составили при 1100 см^{-1} 70 и 139 мг/л, 2925 см^{-1} - 302 и 604 мг/л, соответственно. Более высокие значения предела обнаружения и определения при 2925 см^{-1} связаны, по-видимому, с тем, что в этих условиях поглощают также другие соединения, которые могут влиять на точностные характеристики определения аналита. С учетом полученных результатов можно заключить, что ИК-спектрометрическое определение НСОЖ в сжатом технологическом воздухе при 1100 см^{-1} наиболее предпочтительно, нежели используемая в стандартизированных методиках определения масел область при 2925 см^{-1} . ИК-поглощение при 1100 см^{-1} характерно для первичных спиртов, простых и сложных эфиров, составляющих основу НСОЖ [155]. В случае химической стабильности этих соединений можно предположить, что градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации при 1100 см^{-1} будет стабильна на протяжении всей работы НСОЖ. Для подтверждения данного посыла изучили стабильность аналитических сигналов свежей и отработанной НСОЖ различных концентраций в сжатом воздухе при 1100 см^{-1} . Как видно, разница в аналитических сигналах компонентов находится на уровне погрешности измерений (таблица 8). Поэтому, для проведения градуировки отбор НСОЖ из компрессора непосредственно перед каждым анализом не требуется, а можно использовать образец из коллекции, заранее отобранной при заправке компрессора НСОЖ [167].

Предложенная методика ИК - спектрометрического определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе при 1100 см^{-1} более чувствительна, позволяет существенно упростить и сократить время анализа, при этом также отсутствует надобность остановки технологического процесса с разборкой компрессора и сливом НСОЖ перед каждым ее определением.

Таблица 8 – Аналитические сигналы свежей и отработанной НСОЖ различных концентраций в сжатом технологическом воздухе при 1100 см^{-1}

| $C_{\text{НСОЖ}}$, мг/л | $A_{C_{\text{НСОЖ}}}$ | $A_{C_{\text{отработанной НСОЖ}}}$ |
|--------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 250 | 0.020 ± 0.006 | 0.025 ± 0.007 |
| 500 | 0.09 ± 0.021 | 0.07 ± 0.023 |
| 750 | 0.12 ± 0.013 | 0.11 ± 0.012 |
| 1000 | 0.18 ± 0.021 | 0.19 ± 0.02 |
| 2500 | 0.6 ± 0.12 | 0.5 ± 0.14 |
| 5000 | 1.0 ± 0.22 | 1.0 ± 0.12 |
| 7500 | 1.7 ± 0.23 | 1.6 ± 0.13 |
| 10000 | 2.3 ± 0.4 | 1.9 ± 0.4 |

3.3.6 Определение компонентов турбинного масла в силикагелевом адсорбенте в процессе очистки природного газа

Для обеспечения непрерывной подготовки газа к транспорту используется несколько адсорберов, которые поочередно работают в режимах адсорбции и регенерации. При адсорбции из природного горючего газа извлекаются вода, метанол, сероводород, меркаптаны, ароматические и предельные углеводороды [173]. Тяжелые углеводороды и вода удерживаются в порах адсорбента, при этом точка росы обработанного газа, выходящего из слоев модифицированного силикагеля, оказывается заметно ниже. Процесс адсорбции воды и тяжелых углеводородов продолжается до насыщения модифицированного силикагеля, после чего они технологически удаляются нагретым газом регенерации.

Насыщенный модифицированный силикагелевый слой регенерируют при 280 °С, т.к. в этих условиях происходит оптимальная десорбция компонентов [174, 175].

Кроме воды и тяжелых углеводородов адсорбент может быть загрязнен мелкодисперсным аэрозолем турбинного масла, используемого в центробежных нагнетателях с газотурбинным приводом на магистральных газопроводах. Турбинное масло попадает в систему очистки газа через уплотнители нагнетателей газоперекачивающих агрегатов, использующих систему уплотнения «масло-газ». На объектах ООО «Газпром» в газотурбинных установках наиболее часто применяют турбинное масло ТП-22С. Присадки, входящие в состав турбинного масла, хорошо адсорбируются на силикагеле, кроме того, они являются термически стабильными соединениями, и поэтому высокотемпературная регенерация может оказаться неэффективной для очистки адсорбентов от них. С другой стороны, в литературных источниках отсутствуют сведения по контролю загрязненности модифицированных силикагелевых адсорбентов компонентами турбинного масла. Поэтому возникла необходимость разработки аналитической схемы контроля загрязненности модифицированного оксидом алюминия силикагелевого адсорбента в процессе очистки природного газа компонентами турбинного масла ТП-22С [176].

3.3.6.1 Идентификация компонентов турбинного масла на отработанном адсорбенте

Факт наличия турбинного масла на отработанном адсорбенте устанавливали методами ТСХ и ВЭЖХ. Для этого образцы отработанного адсорбента из нескольких установок для подготовки газа к транспорту (УПГТ) предварительно измельчали, далее из них проводили экстракцию компонентов турбинного масла ацетоном. Предварительный скрининг экстрактов на наличие смазочных материалов проводили по методике с использованием ТСХ [98]. Экстракты с образцов наносили на пластины для ТСХ, где проводили разделение компонентов

турбинного масла по разработанной схеме. На пластинах идентифицировали компоненты базового масла – парафины, нафтены и ароматические углеводороды (рисунок 47). Сравнение хроматограмм, полученных для модифицированного силикагеля, отобранного с разных установок и на разных слоях, показало, что наибольшее содержание компонентов турбинного масла наблюдаются на адсорбентах марки АСМ. Наибольшие концентрации масла обнаружили в верхнем и среднем слое модифицированного силикагеля, причем, в образцах верхнего слоя интенсивность окрашивания пластины ТСХ выше. Предположительно, это может быть связано с медленной диффузией масла через адсорбер вместе с потоком газа или с перемещением силикагеля в слоях в процессе работы [176].



1 – силикагель типа BASF средний слой, 2,6 – силикагель типа АСМ средний слой, 3 – силикагель типа BASF верхний слой, 4,5 – силикагель типа BASF нижний слой, 7 – силикагель типа АСМ верхний слой, 8 – силикагель типа АСМ нижний слой

Рисунок 47 – ТСХ-хроматограммы экстрактов турбинного масла с силикагелевого адсорбента, используемого в адсорбере

Количественную оценку содержания присадок в образцах проводили хроматографически по разработанной выше методике. На хроматограммах идентифицировали компоненты турбинного масла - антикоррозионную (В15/41) и деэмульгирующую (Д – 157) присадки (рисунок 48).

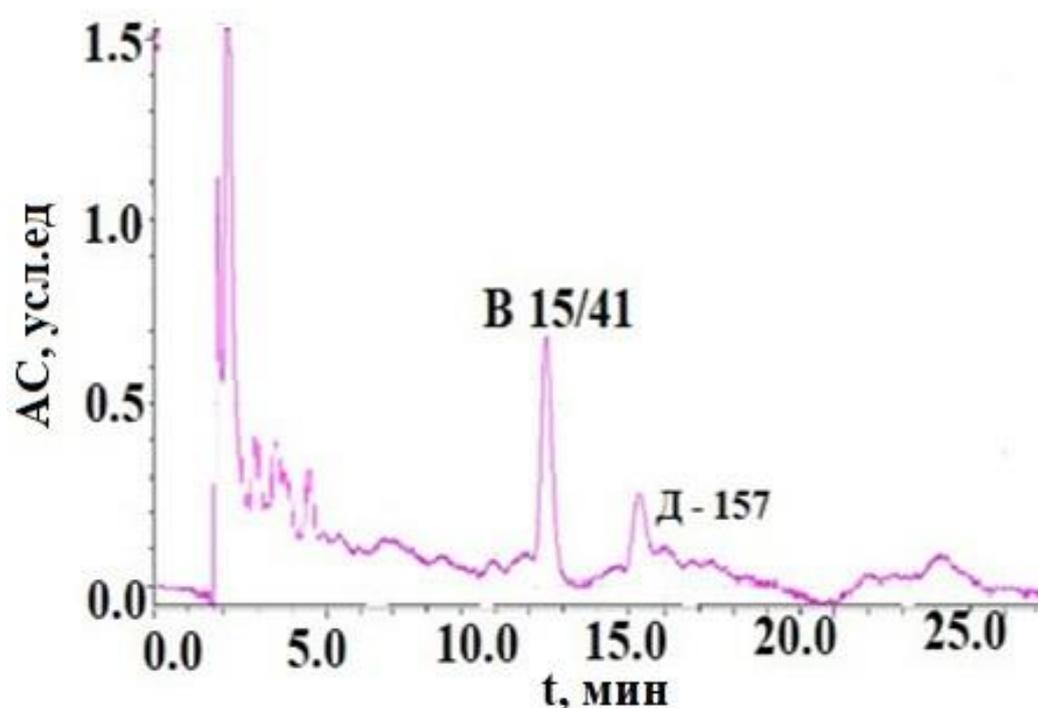
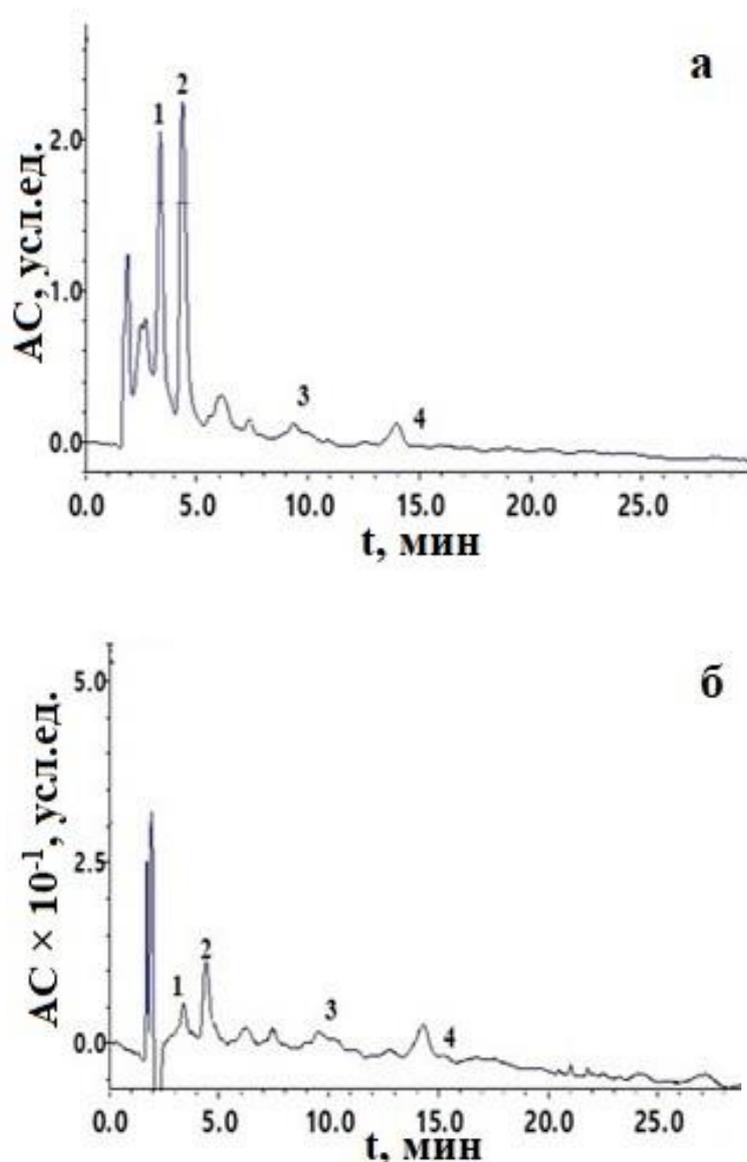


Рисунок 48 – ВЭЖХ – хроматограмма ацетонового экстракта турбинного масла с отработанного адсорбента, длина волны детектора 240 нм

3.3.6.2 Экстракционное извлечение компонентов турбинного масла из отработанного адсорбента

Максимально возможная экстракция компонентов масла с отработанного адсорбента обычно достигается с использованием ацетона и хлороформа [176, 177]. Для оптимизации условий экстракционного извлечения компонентов турбинного масла из отработанного адсорбента проводили сопоставительный анализ эффективности применения этих экстрагентов. Для этого из проб измельченного адсорбента, бывшего в работе на УПГТ, экстрагировали

хлороформом и ацетоном компоненты масла. Полученные экстракты высушивали при комнатной температуре в токе азота, растворяли в ацетонитриле и анализировали методом ОФ ВЭЖХ (рисунок 49). Анализ полученных хроматограмм показал, что экстракция компонентов масла из отработанного силикагеля ацетоном является более предпочтительной, так как в случае с хлороформом она оказалась неполной. Можно также отметить, что для аналитических целей полноту извлечения присадок из турбинного масла методом твердофазной экстракции достигали с применением ацетона [176].



1,2– продукты окисления масла, 3 – присадка В15/41, 4 – присадка Д-157

Рисунок 49 ВЭЖХ – хроматограммы ацетонового (а) и хлороформового (б) экстрактов с отработанного силикагеля, длина волны детектора 240 нм

Важным параметром процесса экстракции компонентов турбинного масла с модифицированного силикагелевого адсорбента является объем растворителя. Проводили исследования по оптимизации объема элюента, который обеспечивал полноту извлечения присадок с поверхности отработанного адсорбента. Для этого использовали модельные растворы образцов термически стабильной присадки В-15/41 в гексане, которой предварительно насыщали адсорбент (3 г), затем проводили последующее элюирование аналита ацетоном. Аналитический контроль содержания присадки в экстрактах проводили методом ОФ ВЭЖХ. Экстракты присадки высушивали в токе азота до полного удаления ацетона, полученный сухой остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила, после чего проводили анализ. Анализ полученной зависимости аналитического сигнала присадки от объема ацетона, пошедшего на элюирование (рисунок 50), показал, что максимальное извлечение термически устойчивых компонентов турбинного масла из 3 г отработанного сорбента достигается 30 мл ацетона, степень извлечения компонентов турбинного масла при этом составила 98 % [176].

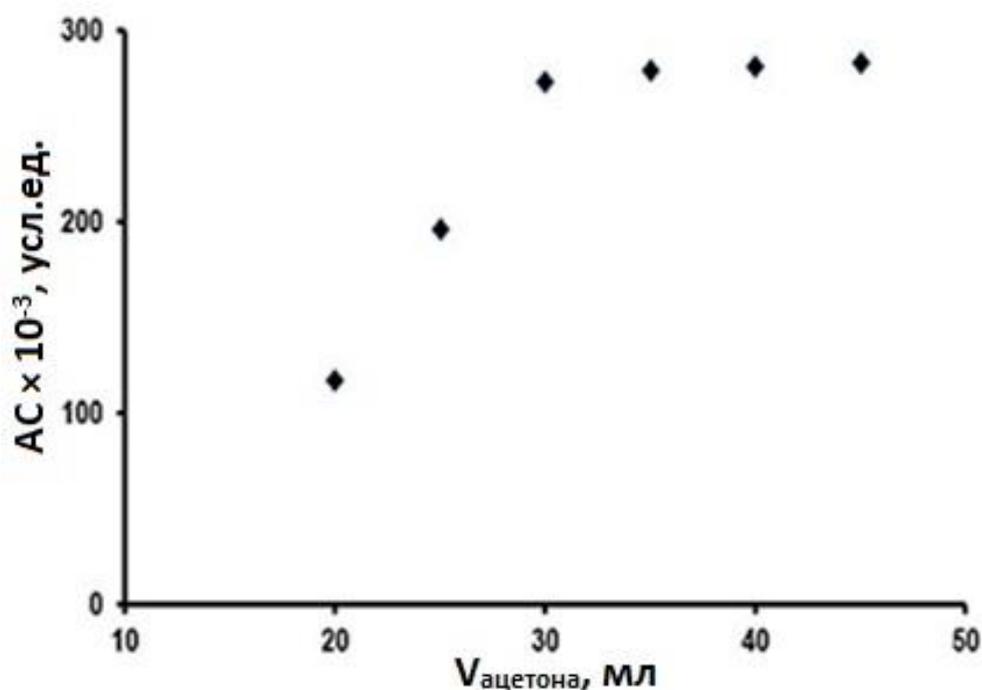


Рисунок 50 – Зависимость аналитического сигнала присадки В-15/41, извлеченной из 3 г адсорбента, от объема ацетона

3.3.6.3 Оценка устойчивости присадок турбинного масла на модифицированном силикагеле в процессе его регенерации

Для оценки устойчивости присадок турбинного масла на модифицированном силикагеле моделировали процесс его регенерации. Для этого раствор турбинного масла в гексане известной концентрации наносили на модифицированный силикагель, который затем сушили при комнатной температуре. Затем навеску высушенного адсорбента нагревали и выдерживали в течение 4 часов в условиях, приближенных к производственным, отбирая образцы для проведения анализа через час. Из полученных образцов экстрагировали ацетоном компоненты турбинного масла. Экстракты с адсорбента анализировали по разработанной методике, результаты определений сведены в таблице 9. Как видно, некоторые компоненты масла являются устойчивыми к регенерации, в частности присадки Д-157 и В-15/41 имели соизмеримые концентрации (аналитические сигналы) до и после регенерации адсорбента [176].

Таблица 9 – Устойчивость компонентов турбинного масла к регенерации

| Компонент | Аналитический сигнал до регенерации $\times 10^4$ | Аналитический сигнал после регенерации $\times 10^4$ |
|------------------|---|--|
| Присадка В-15/41 | 186 ± 30 | 176 ± 30 |
| Присадка Д-157 | 1.3 ± 0.11 | 1.1 ± 0.12 |

Из результатов вышеописанного эксперимента следует, что для обеспечения контроля загрязнения адсорбента компонентами турбинного масла необходима аналитическая схема, включающая отбор образца адсорбента с последующей экстракцией компонентов турбинного масла ацетоном и ОФ ВЭЖХ анализ полученного экстракта.

3.4 Анализ реальных объектов

3.4.1 Определение алкилированного дифениламина в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости

Предложенная методика определения алкилированного дифениламина в НСОЖ была апробирована на реальном образце, полученном с предприятия ООО «Газпром Трансгаз Краснодар». Измерение концентрации алкилированного дифениламина в свежем и отработанном образце НСОЖ проводили на спектрофлуориметре RF-5301PC, а расчет проводили по градуировочной зависимости. Среднее содержание дифениламина в отработанной НСОЖ составило 0,16 мг/л, а в свежей - 0,3 мг/л. Как видно, в процессе эксплуатации происходила деградация и снижение концентрации антиокислительной присадки в смазочном материале. Время анализа составило 15 мин. Предложенная методика определения алкилированного дифениламина в НСОЖ представляется экспрессной, простой в исполнении, позволяет изучить динамику деградации антиокислительной присадки и является косвенным индикатором пригодности НСОЖ к эксплуатации [151].

3.4.2 Определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С

Разработанную методику определения функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С апробировали при анализе реального образца свежего и отработанного турбинного масла, предоставленного ООО «Газпром Трансгаз Краснодар». На рисунке 35 представлены хроматограммы экстрактов присадок из свежего (а) и отработанного (б) образцов турбинного масла. Как видно, существенное снижение концентраций присадок в экстрактах отработанного

образца турбинного масла происходило по сравнению со свежим. Оперативный контроль содержаний присадок в процессе эксплуатации компрессорных станций позволит своевременно отследить динамику деградации турбинного масла во время его использования и сформулировать рекомендации по его замене в системе [152].

3.4.3 Определение депрессорно-диспергирующей присадки в дизельном топливе

Разработанная схема определения полимерных присадок в ДТ апробирована при анализе образца ДТ, приобретенного у ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод» («КНГК-ИНПЗ»). Молекулярно-массовые характеристики депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3699» устанавливали на основе анализа полученной хроматограммы (рисунок 16) и расчета значений среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс, эквивалентных полистиролу, которые составили 10300 и 8800 Да, соответственно, а индекс полидисперсности присадки составил 1,17 [153].

Концентрацию депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3699» в дизельном топливе рассчитывали с использованием внешнего стандарта - раствора товарной полимерной присадки «ПМАД», который позволял определить депрессорную присадку от 0,02 до 1 % масс. Массовая доля присадки в реальном образце дизельного топлива составила 0,02 %.

3.4.4 Определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе

Предложенная схема определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе апробирована на реальном образце, полученном с предприятия ООО «Газпром трансгаз Краснодар». Местом отбора проб был выход с ресивера коллектора воздуха на контрольно-измерительном пункте УПГТ-2, объем аппаратного сжатого воздуха, отобранного на фильтр АФА-ХА для анализа, составил $1,5 \text{ м}^3$, скорость аспирирования $0,4 \text{ м}^3/\text{ч}$, объем полученного экстракта - 5 см^3 . Измерение концентрации НСОЖ проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR-Prestige-21 «SHIMADZU». Концентрацию НСОЖ рассчитывали по заранее полученной градуировочной зависимости между концентрацией НСОЖ и аналитическим сигналом. Среднее содержания НСОЖ в сжатом технологическом воздухе по 3 параллельным измерениям составило $0,75 \pm 0,04 \text{ мг}/\text{м}^3$. Время анализа, включая пробоотбор, составило чуть больше 4 часов. Полученные данные исследований свидетельствовали о том, что использование фильтра АФА-ХА при отборе проб сжатого воздуха позволяет избежать потерь аналита, а ИК-спектрометрический метод определения НСОЖ при 1100 см^{-1} позволяет проводить экспрессное определение НСОЖ в сжатом воздухе с учетом требований ПДК [167].

3.4.5 Определение компонентов турбинного масла на модифицированном силикагелевом адсорбенте

С учетом оптимизированных и описанных выше условий определили компоненты турбинного масла методом ОФ ВЭЖХ на отработанном модифицированном оксидом алюминия силикагеле.

Навеску отработанного адсорбента (3 г) измельчали, после чего проводили экстракцию аналита 30 мл ацетона. Полученный экстракт пропускали через патрон для твердофазной экстракции и проводили очистку от компонентов базового масла. Для определения концентрации турбинного масла на отработанном адсорбенте готовили серию градуировочных растворов с использованием экстракта турбинного масла с известным содержанием присадки В-15/41. Далее экстракт и градуировочные растворы анализировали методом ОФ ВЭЖХ. По полученным хроматограммам рассчитывали площади пиков и строили градуировочную зависимость в координатах аналитический сигнал – концентрация присадки В-15/41 (рисунок 51). С учетом содержания присадки В-15/41 в турбинном масле рассчитывали концентрацию смазочного материала в экстракте. Время анализа образца составила – 1 час. Рассчитанная масса турбинного масла, накопленная в адсорбере за весь срок эксплуатации, составила 9,5 г на 1 кг адсорбента.

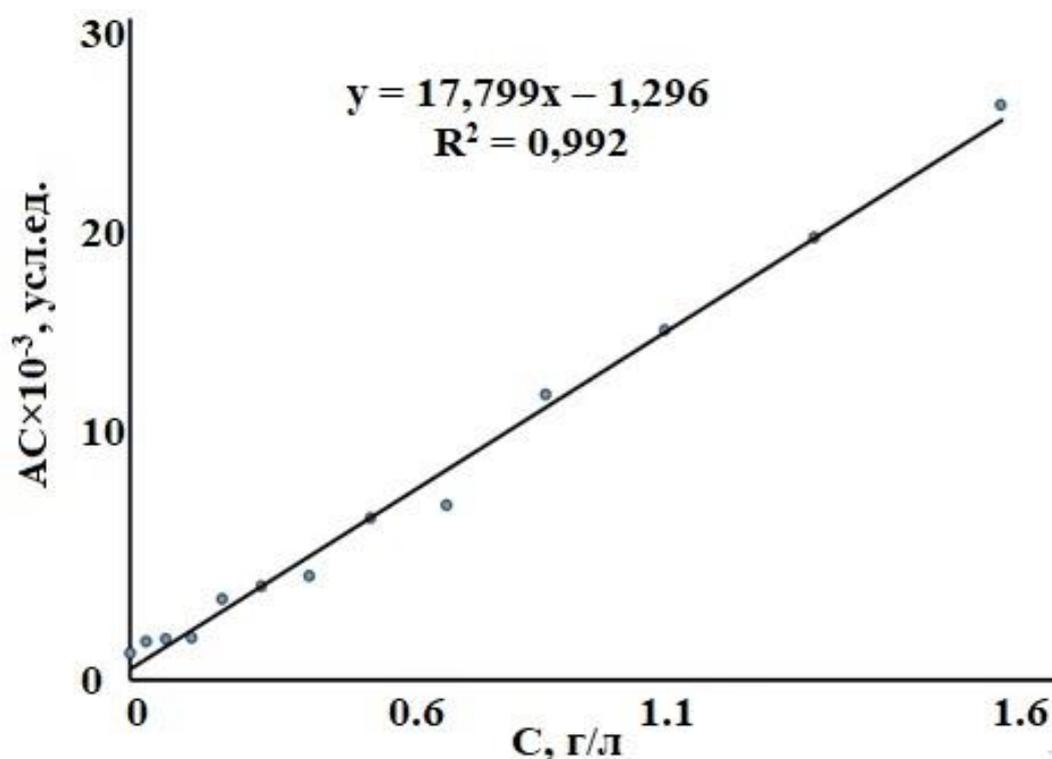


Рисунок 51 – Градуировочная зависимость аналитического сигнала от концентрации присадки В-15/41

Проведенные исследования показали, что адсорбент на основе модифицированного оксидом алюминия силикагеля в установках подготовки газа к транспорту в процессе эксплуатации загрязняется компонентами турбинного масла, что снижает эффективность работы адсорберов. Предложенная аналитическая схема обеспечивает контроль загрязненности компонентами турбинного масла ТП-22С модифицированного силикагелевого адсорбента в процессе очистки природного газа [176].

Заключение

1. Изучены особенности ТСХ идентификации функциональных присадок в смазочном материале на основе эфиров высокоатомных спиртов – полиалкиленгликолей (НСОЖ), турбинном масле и ДТ. Идентификацию компонентов НСОЖ проводили на модифицированной муравьиной кислотой ТСХ–пластине. ТСХ–определение функциональных присадок в турбинном масле проводили в 2 стадии с подвижными фазами: гексан на первой и ацетон на второй, а депрессорно - диспергирующих присадок в ДТ - в 2 стадии с подвижными фазами гексан на первой и смеси гексан : ацетон (1:1 по объему) на второй.

2. Разработаны схемы твердофазной экстракции функциональных присадок из турбинного масла ТП-22С и ДТ на сорбентах на основе немодифицированного силикагеля. Для извлечения присадок оптимальна двухстадийная ТФЭ, включающая очистку образца гексаном от компонентов базовой основы и извлечение ацетоном функциональных присадок в турбинном масле. В случае ДТ на второй стадии оптимально применение смеси гексан : ацетон (1:1 по объему). Оценена эффективность ТФЭ и ЖЖЭ функциональных присадок из турбинного масла ТП-22С. Степень извлечения всех присадок двухстадийной ТФЭ составила 98%. При ЖЖЭ степень извлечения антикоррозионной и антиокислительной присадок ниже 80%, в этих условиях деэмульгирующая присадка не экстрагируется.

3. Установлены условия ВЭЖХ–определения функциональных присадок в исследуемых образцах, изучено влияние элюентов различного состава на селективность и воспроизводимость хроматографического анализа. Для определения антиокислительной присадки в НСОЖ в качестве модификатора использовали изопропанол, а для определения присадок турбинного масла ТП-22С требуется предварительная модификация хроматографической колонки бензойной кислотой и введение в состав элюента буферного раствора с $\text{pH}=7,5$.

Показана возможность определения присадок дизельного топлива методом ГПХ с использованием в качестве элюента смеси гексан : трихлорметан (7:3 по объему) при скорости потока 1 мл/мин.

4. Разработана методика спектрофлуориметрического определения антиокислительной присадки в НСОЖ с использованием в качестве растворителя гексана при длине волны возбуждения 290 нм и максимуме люминесценции – 340 нм. Компоненты НСОЖ не оказывали влияния на аналитический сигнал антиокислительной присадки (алкилированный ДФА). Определение алкилированного ДФА в НСОЖ возможно сразу после его растворения в гексане.

5. Разработана схема аналитического контроля загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа, включающая извлечение компонентов масла из отработанного сорбента, очистку полученного экстракта от базового масла методом ТФЭ и последующий ВЭЖХ анализ. Проведена практическая апробация предложенной аналитической схемы определения компонентов турбинного масла на реальных образцах.

6. Разработана схема ИК–спектрометрического определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе, включающая концентрирование НСОЖ из сжатого воздуха фильтром АФА–ХА, экстракцию четыреххлористым углеродом в ультразвуковой ванне и ИК-спектрометрический анализ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник Изд. 2-е и доп./ И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов [и др.]; под ред. В.М. Школьников – Москва: Техинформ, 1999. – 596 с.
2. Зарубежные масла, смазки, присадки, технические жидкости / В.Д. Резников, Т.В. Шестаковская, Е.Е. Довгопол, М.Б. Чепурова. – Москва: Техинформ, 2005. – 280 с.
3. ГОСТ 17479.1-2015. Масла моторные Классификация и обозначение. – Москва: Стандартиформ, 2016. – 12 с.
4. Виппер, А.Б. Зарубежные масла и присадки / А.Б. Виппер, А.В. Виленкин, Д.А. Гайснер. – Москва: Химия, 1981. – 192 с.
5. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – Ленинград, 1983. – 178 с.
6. Черножуков, И.И. Химический состав и эксплуатационные свойства смазочных масел / И.И. Черножуков, С.Э. Крейн. – Москва: Химия, 1991 – 372 с.
7. Rudnick R.L. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology / Rudnick R.L. – Taylor and Francis group, 2020. – 1194 p.
8. Sukirno Biogrease Based on Palm Oil and Lithium Soap Thickener: Evaluation of Antiwear Property // Sukirno, R. Fajar, S. Bismo, [et. al.] // World Applied Sciences Journal. – 2009. – Vol. – 6, № 3. – P. 401–407.
9. Kalam, M. A. Tribological characteristics of amine phosphate and octylated/butylated diphenylamine additives infused bio-lubricant / M. A. Kalam, H. H. Masjuki, M. Shahabuddin, [et. al.] // Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research. – 2012. – Vol. 30, № 1. – P.123–136.
10. Alves, S.M. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions / S.M. Alves, B.S.Barros, M.F.Trajano, [et. al.] // Tribology International. – 2013. – Vol. 65. – P. 28–36.

11. Florea, O. The Influence of Lubricating Fluid Type on the Properties of Biodegradable Greases / O. Florea, M. Luca, A. Constantinescu, [et. al.] // Journal of Synthetic Lubrication. – № 19. – 2003. – P. 303–319.

12. Уразаева, А.А. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / А.А. Уразаева, Г.М. Сидоров, Р.Р. Валинуров// Современные наукоемкие технологии. – 2017. – №6. – С. 93–98.

13. Иванова, Л.В. Разработка методики определения группового состава дизельных топлив методом ИК-спектроскопии / Л.В. Иванова, О.В. Примерова // Вестник Башкирского университета. – 2014. – № 5. – С. 54–56.

14. Тархов, Л.Г. Исследование влияния углеводородного состава дизельных фракций на эффективность действия депрессорно-диспергирующей присадки / Л.Г. Тархов, С.Н. Пепеляев, А.В. Рябов // Вестник пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2009. Т. 9. – С. 162–169.

15. Беляев, С.В. Экологические аспекты применения дизельного топлива в современных лесных машинах / С.В. Беляев // Труды лесоинженерного факультета ПЕТРГУ. – 2005. – № 6. – С. 8–10.

16. Гнатченко, И.И. Автомобильные масла, смазки, присадки. Справочник автомобилиста / И.И. Гнатченко, В.А. Бородин, В.Р. Репников // Москва: Полигон – АСТ – 2000. – 360 с.

17. Рябов, В.А. Производство, применение и качество присадок к смазочным маслам в России / В.А. Рябов, Б.А. Соболев, В.М. Школьников // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 5. – С. 3–6.

18. Моторные масла / Р. Балтенас, А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, В.Шергалис. – Москва-СПб.: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.

19. Грамолин, А.В. Топливо, масла, смазки, жидкости и материалы для эксплуатации и ремонта автомобилей / А.В. Грамолин, А.С. Кузнецов. – Москва: Машиностроение, 1995. – 64 с.

20. Vengudusamy, B. Tribological behaviour of antiwear additives used in hydraulic applications: Synergistic or antagonistic with other surface-active additives/

B. Vengudusamy, A. Grafl, F. Novotny-Farkas, [et. al.] // Tribology International. – 2013. – Vol. 67. – P. 199–210.

21. Khorramian, B.A. Review of antiwear additives for crankcase oils / B.A. Khorramian, G.R. Iyer, S. Kodali, [et. al.] // Wear. – 1993 – Vol. 169. – С. 87–95.

22. Кузнецов, С.А. Разработка метода получения тритионовых присадок и исследование свойств смазочных материалов на их основе / С.А. Кузнецов, Р.В. Васильев, Н.И.Кольцов // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 3. – С. 33–34.

23. Жосан, А.А. К вопросу о способах повышения эксплуатационных свойств моторных масел / А. А. Жосан, М. М. Ревякин, С. И Головин // Агротехника и энергообеспечение. – 2020. – № 4(29). – С. 56–61.

24. Тупотилов, Н.Н. Мелкодисперсные минералы как противоизносные добавки к маслам / Н.Н.Тупотилов, В.В.Остриков, А.Ю.Корнев // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 1. – С. 23–26.

25. Крейн, С.Э. Присадки к маслам. Труды второго всесоюзного научно-технического совещания / С.Э. Крейн, П.И. Санин, А.М. Кулиев, [и др.]. – Москва: Химия, 1966. – 400 с.

26. Кузнецова, Е.Г. Обоснование выбора ингибитора для противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники по данным ускоренных коррозионных исследований / Е.Г. Кузнецова, Л.Г. Князева, В.Д. Прохоренков// Наука в центральной России. – 2015. – № 3. – С.54–62.

27. Климентова, Г.Ю. Компоненты топливных присадок для двухтактных двигателей / Г.Ю. Климентова, В.Ю. Маврин // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18, № 9. – С.114–116.

28. ГОСТ 25371-97 (ИСО 2909-81). Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости. – Москва: Стандартинформ, 2018, 16 с.

29. ГОСТ 11362-96 (ИСО 6619-88). Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996, 17 с.

30. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. – Москва: Стандартинформ, 2006, 9 с.
31. ГОСТ 982-80. Масла трансформаторные. Технические условия. – Москва: Стандартинформ, 2011, 7 с.
32. ГОСТ Р ИСО 3734-2009. Нефтепродукты. Определение содержания воды и осадка в остаточных жидких топливах методом центрифугирования. – Москва: Стандартинформ, 2009, 15 с.
33. ГОСТ 2477-65. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – Москва: Стандартинформ, 2018, 15 с.
34. ГОСТ Р 51946-2002. Нефтепродукты и битуминозные материалы. Метод определения воды. – Москва: Госстандарт России, 2002, 7 с.
35. ГОСТ 24614-81. Жидкости и газы, не взаимодействующие с реактивом Фишера. Кулонометрический метод определения воды. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1982, 11 с.
36. ГОСТ 7822-75. Масла нефтяные. Метод определения растворенной воды. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002, 6 с.
37. ГОСТ 6581-75. Материалы электроизоляционные жидкие. Методы электрических испытаний. – Москва: Стандартинформ, 2008, 17 с.
38. Семенычева, Л.Л. К вопросу о методах определения воды в минеральных и синтетических маслах / Л.Л. Семенычева, В.В. Полянскова, Н.В. Кулешова, Е.В. Гераськина // Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 4. – С.46–48
39. Jacques, K. Effect of water incorporation on the lubrication characteristics of synthetic oils / K. Jacques, T. Joy, A. Shirani, [et. al.] // Tribology Letters. – 2019. – Vol. 67. – Article 105.
40. Егоров, А.В. Особенности оценки служебных свойств работающих моторных масел / А.В. Егоров, Е.В. Зубова, В.В. Вахрушев, [и др.] // АПК России. – Т.73. – 2015. – С.49–57.

41. Егоров, А. В. Оценка работоспособности моторных масел / А. В. Егоров, Ю. М. Новиков, Е. В. Зубова, [и др.] // Вестник челябинской государственной агроинженерной академии. – 2014. – Т. 68. – С.31–34

42. Патент № 2 582 296 Российская Федерация, МПК G01N 33/28 (2006.01), G01N 21/00 (2006.01). Оптико-электронное устройство для контроля качества моторного масла : 2015106462/15 : заявл. 25.02.2015 : опубл. : 20.04.2016 / Семенов В.В. Асцатуров Ю.Г., Ханжонков Ю.Б. ; заявитель ФГБНУ ГОСНИТИ. – 7 с.:ил.

43. Патент № RU2563206 Российская Федерация, МПК G01N 33/30 (2006.01). Способ экспресс-оценки рабочих свойств работающих моторных масел в полевых условиях методом "масляного пятна" : № 2014131758/15 : заявл 31.07.2014 : опубл. : 20.09.2015 / Дунаев А.В., Соловьев С.А ; заявитель: ФГБНУ ГОСНИТИ. – 11 с. : ил.

44. Патент № 2583344 Российская Федерация, МПК G01N 15/02 (2006.01). Устройство анализа загрязненности моторного масла двигателя внутреннего сгорания дисперсными частицами : № 2015106466/28 : заявл. 25.02.2015 : опубл. 10.05.2016 / Семенов В.В., Ханжонков Ю.Б., Асцатуров Ю.Г., Сучков П.В.; заявитель: ФГБОУ ВПО ДГТУ. – 9 с. : ил.

45. Патент № 2583351 Российская Федерация, МПК G01N 15/02 (2006.01). Способ анализа загрязненности моторного масла двигателя внутреннего сгорания дисперсными частицами : № 2015104480/28 : заявл. 25.02.2015 : опубл. 10.05.2016 / Семенов В.В., Ханжонков Ю.Б., Асцатуров Ю.Г. ; заявитель: ФГБОУ ВПО ДГТУ. – 8 с. : ил.

46. ГОСТ ISO 3987-2013. Нефтепродукты. Смазочные масла и присадки. Определение содержания сульфатной золы. – Москва: Стандартинформ, 2019, 11 с.

47. ГОСТ 32330-2013. Масла смазочные. Определение потерь от испарения методом Ноак.– Москва: Стандартинформ, 2014, 35 с.

48. ГОСТ 33092-2014. Нефтепродукты. Определение цвета автоматическим трехцветным спектрофотометром. – Москва: Стандартинформ, 2019, 16 с.

49. ASTM D665-19. Standard Test Method for Rust-Preventing Characteristics of Inhibited Mineral Oil in the Presence of Water. – West Conshohocken PA: ASTM International, 2019, 10 p.

50. ГОСТ 2917-76. Масла и присадки. Метод определения коррозионного воздействия на металлы. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2002, 5 с.

51. Zmozinski, A.V. Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution / A.V. Zmozinski, A. Jesus, M. G.R. Vale, [et. al.] // *Talanta*. – 2010. – Vol. 83. – P. 637–643.

52. Udoh, A.P. Determination of calcium, magnesium and zinc in unused lubricating oils by atomic absorption spectroscopy / A.P. Udoh // *Talanta*. – 1995. – Vol. 42. – P. 1827–1831.

53. Goncalves, I. M. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples / I. M. Goncalves, M. Murillo, A. M. Gonza'lez // *Talanta*. – 1998. – Vol. 47. – P. 1033–1042.

54. Zieba–Palus, J. Examination of used motor oil by flame AAS for criminalistic purposes: a diagnostic study / J. Zieba– Palus// *Forensic science international*. –1998. – Vol. 91, № 3. – P. 171–179.

55. Zieba– Palus, J. Differentiation of motor oils by infrared spectroscopy and elemental analysis for criminalistic purposes / J. Zieba– Palus, P. Koscielniak // *Journal of Molecular Structure*. – 1999. – Vol. 483. – P. 533–538.

56. Goncalves, I. Determination of metals in used lubricating oils by AAS using emulsified samples / I. Goncalves, M. Murillo // *Talanta*. – 1998. – Vol. 47, №7. – P. 1033 – 1042.

57. Saba, C.S. Determination of wear metals in aircraft lubricating oils by AAS using a graphite furnace atomizer / C.S. Saba, W.E. Rhine // *Applied Spectroscopy*. – 1985. – Vol. 39. – P. 689– 693.

58. Коваленко, К. В. Контроль качества нефтяных масел с композициями присадок / К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, Г. В. Ракаева // *Химия и технология топлив и масел*. – 2007. – № 1. – С. 46–49.

59. Barbooti, M.M. Use of silica gel in the preparation of used lubricating oil samples for the determination of wear metals by flame AAS / M.M. Barbooti, N. S. Zaki // *Analysts.* – 1990. – Vol. 115. – P. 1059–1061.

60. Holding, S.T. The use of the mixed–solvent system for the determination of Ca and Zn in petroleum products by AAS / S.T. Holding, P.H.D. Matthew // *Analyst.* – 1984. –Vol.97. – P. 189–194.

61. Burguera, J. L. Determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy in lubricating oils emulsified in a sequential injection analysis system / J. L. Burguera, M. Burguera, R. E. Ant'ón, [et. al.] // *Talanta.* – Vol. 68. – 2005. – P. 179–186.

62. Carballo, S. Green approaches to determine metals in lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) / S. Carballo, J. Terán, R.M. Soto, [et. al.] // *Microchemical Journal.* – 2013. – Vol. 108. – P. 74–80.

63. Fernandes, A. Study of the extraction of Ca, Mg and Zn from different types of lubricating oils (mineral, semi-synthetic and synthetic) employing the emulsion breaking strategy // A. Fernandes, J. O. Vinhala, A. J. Bourdot Dutrab, [et. al.] / *Microchemical Journal.* – 2019. – Vol.145. – P. 1112–1118

64. ГОСТ 33904-2016. Масла смазочные Определение содержания бария, кальция, магния и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии. – Москва: Стандартинформ, 2017, 16 с.

65. Barbooti, M. M. Use of silica gel in the preparation of used lubricating oil samples for the determination of wear metals by flame atomic absorption spectrometry // M.M. Barbooti, N.S. Zaki, S.S. Baha-Udin, [et. al.] / *Analyst.* – 1990. – Vol. 115. – P. 1059–1061.

66. Caldas, L. F. S. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry / L. F. S. Caldas, D. M. Brum, C. E. R.de Paula, R. J. Cassella // *Talanta.* – 2013. – Vol. 110, № 15. – P. 21–27.

67. Al-Ghouti, M.A. Virgin and recycled engine oil differentiation: A spectroscopic study / M.A.Al-Ghouti, L. Al-Atoum // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Vol. 90, № 1. – P. 187–195.

68. Jankowski, K. Multielement determination of major elements in polymer additives by microwave induced plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion / K. Jankowski, A. Jerzak, A. Sernicka–Poluchowicz, [et. al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2001. – 440. – P. 215–221.

69. Rauckyte, T. Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges / T. Rauckyte, D. J. Hargreaves, Z. Pawlaka // *Fuel*. – 2006. – Vol. 85. – P. 481–485.

70. Fox, B. Elemental Analysis of Lubricating Grease by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) / B. Fox // *Journal of ASTM International*. – 2005. – Vol. 2, № 8. – P. 1–9.

71. ГОСТ 34242–2017. Нефть и нефтепродукты. Определение никеля, ванадия и железа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. – Москва: Стандартинформ, 2017, 20 с.

72. Azcaratea, S. M. A green single-tube sample preparation method for wear metal determination in lubricating oil by microwave induced plasma with optical emission spectrometry / S. M. Azcaratea, L. P. Langhoff, J. M. Camiña, [et. al.] // *Talanta*. – 2019. – Vol. 195. – P. 573–579.

73. Aucélio, R.Q. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry / R.Q. Aucélio, R. M. de Souza, R. C. de Campos, [et. al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2007. – Vol.62. – P. 952–961.

74. Fernández-Ruiz, R. Suspension assisted analysis of sulfur in petroleum coke by total-reflection X-ray fluorescence / R. Fernández-Ruiz, M.J. Redrejo, E. Josué Friedrich K., [et. al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 174. – 105997.

75. ГОСТ 32139 – 2019. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. – Москва: Стандартинформ, 2019, 24 с.

76. Mansot, J.L. Colloidal antiwear additives Structural study of overbased calcium alkylbenzene sulfonate micelles / J.L.Mansot, M. Hallouisb, J.M. Martinb // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1993. – Vol. 71. – P. 123–134.

77. Ferrari, E.S. A multi-edge X-ray absorption spectroscopy study of the reactivity of zinc di-alkyl-di-thiophosphates_ZDDPS/ anti-wear additives: An examination of representative model compounds / E.S. Ferrari, K.J. Roberts, D. Adams // *Wear*. 1999. – Vol. 236. – P. 246–258.

78. Ferrari, E.S. An X-ray absorption spectroscopy examination of structural changes to zinc di-alkyl-di-thiophosphate (ZDDP) following milling in the presence of iron oxides and subsequent thermal processing / E.S. Ferrari, K.J. Roberts, D. Adams // *Wear*. – 2002. – Vol. 253. – P. 759–767.

79. Searle, E. Analysis of Used Lubricating Oils for Wear Metals by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy / E. Searl, C. M. Thompson // *Analyst*. – 1983. – Vol.108. – P. 254–260.

80. Pouzar, M. Determination of metals in lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry / Miloslav Pouzar, T. Cernohorsky, Anna Krejcová // *Talanta*. – 2001. – Vol.54. – P. 829–835.

81. Mota, M. F.B. A dilute-and-shoot sample preparation strategy for new and used lubricating oils for Ca, P, S and Zn determination by total reflection X-ray fluorescence / M.F.B. Mota, E. M.Gama, G. de C. Rodrigues, [et. al.] // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2018. – Vol. 139. – P. 1–5.

82. Pranab, G. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants – Synthesis and characterization / G. Pranab., D. Moumita // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 119. – P. 79–84.

83. Красная, Л.В. Определение загущающей присадки «МАКСОЙЛ ВЗ-011» в гидравлических маслах методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ / Л.В. Красная, А.В.Чернышева, П.А. Гаврилов, [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2017. – № 12-1. – С. 68–73.

84. Al-Sabagh, A.M. Synthesis of polymeric additives based on itaconic acid and their evaluation as pour point depressants for lube oil in relation to rheological flow properties / A.M.Al-Sabagh, M.W.Sabaa, G.R.Saad, [et.al.] // Egyptian Journal of Petroleum. – 2012. – Vol. 21. – P. 19–30.

85. Приваленко, А.Н. Разработка методов количественного определения присадки Keroflux 5686 в дизельных топливах методами инфракрасной спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии / А.Н. Приваленко, Л.В. Красная, А.В. Чернышева, [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – № 7. – С. 23–26.

86. Nowshir, F. Influence of water on the tribological properties of zinc dialkyl-dithiophosphate and over-based calcium sulphonate additives in wet clutch contacts / F. Nowshir, I. Minami, A. Holmgren, [et.al.] // Tribology International. – 2015. – Vol. 87. – P. 113–120.

87. Казьмина, Е.В. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки агидол-1 в растворах, используемых для введения её в дизельное топливо / Казьмина Е.В., Смагунова А.Н., Бутина Н.П., [и др.] // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 3. – С. 345–350.

88. Писарева, С.И. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии / С.И. Писарева, В.И. Пынченков, Н.В. Рябова, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56, № 10. – С. 1106–1109.

89. Aguilar, G. Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants / G.Aguilar, G. Mazzamaro, M. Rasberger // Chemistry and Technology of Lubricants. 3d Ed. – Norwalk, 2010. – P. 107–152.

90. Liu, Z. Composition and degradation of turbine oil sludge / Z. Liu, H. Wang, L. Zhang, [et.al.] // J. Therm. Anal. Calorim. – 2016. – Vol. 125, № 1. – P. 155–162.

91. Gracia, N. Combination of mid-infrared spectroscopy and curve resolution method to follow the antioxidant action of alkylated diphenylamines / N. Gracia, S.

Thomas, F. Thibault-Starzyk, [et.al.] // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2011. – Vol. 106, № 2. – P. 210–215.

92. Zzeyani, S. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil / S. Zzeyani, M. Mikou, J. Naja, [et.al.] // *Tribology international*. – 2017. – Vol. 114. – P. 27–32.

93. Obiols, J. Lubricant oxidation monitoring using FTIR analysis - application to the development of a laboratory bulk oxidation test and to in-service oil evaluation / J. Obiols // *SAE Technical Papers*. – 2003. – Vol. 112, № 4. – P. 1903–1907.

94. Adams, M. J. FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils / M. J. Adams, M.J. Romeo, P. Rawson // *Talanta*. – 2007. – Vol. 73. – P. 629–634.

95. Cann, P. M. Grease Degradation in R0F Bearing Tests / P. M. Cann, M. N. Webster, J. P. Doner [et.al.] // *Tribology Transactions*. – 2007. – Vol. 50. – P. 187–197.

96. Uchytíl, B. Thin-layer and high-speed liquid chromatography of the derivatives of 1,4-phenylenediamine / B. Uchytíl // *Journal of Chromatography A*. – 1974. – Vol. 93. – P. 447–455.

97. РД 34.43.209–97. Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих эксплуатационных турбинных маслах. – Москва: РАО ЕЭС России, 1997. – 8 с.

98. Тагиров, Т.К. Методика определения присадок в смазочных материалах методом тонкослойной хроматографии / Т.К. Тагиров; М-во юстиции Рос. Федерации; гос. учреждение Рос. Федер. центр судеб экспертизы. – Москва: 2007. – 27 с.

99. Кузнецова, О.Ю. Новый экспресс-метод определения содержания присадки монометиланилин в углеводородных топливах с использованием тонкослойной хроматографии / О.Ю. Кузнецова, Г.М. Балак, А.Н. Приваленко, А.В. Орешенков // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – № 8-1. – С. 45–49.

100. Ву Нгок Зан Хроматографические методы исследования органических экстрагентов трансформаторного масла / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // *Проблемы энергетики*. – 2020. – Т. 22, № 6. – С. 202–210.

101. Ахмедов, Р.Л. Применение твердофазной экстракции для определения присадок в автомобильных смазочных маслах методом ГХ/МС / Р.Л. Ахмедов,

С.С. Кравцова, К.А. Дычко, [и др.] / Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 532–538.

102. Vecchi, M. Structural determination of zinc dithiophosphates in lubricating oils by gas chromatography–mass spectrometry with electron impact and electron-capture negative ion chemical ionization / M Vecchi, F Perreta, B Carrabez, [et.al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2001. – Vol. 905, Iss.1–2. – P. 207–222.

103. Habboush, A. E. Extraction-gas chromatographic method for the determination of organophosphorus compounds as lubricating oil additives / A. E. Habboush, S. M. Farroha, H. I. Khalaf // *Journal of Chromatography A*. – 1995. – Vol. 696. – P. 257–263.

104. Карташова, А.А. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле газохроматографическим методом с использованием новых сорбентов / А.А. Карташова, В.Ф. Новиков // *Проблемы энергетики*. – 2016. – № 1-2. – С.46–52.

105. Criado, M. R. Selective determination of polychlorinated biphenyls in waste oils using liquid–liquid partition followed by headspace solid–phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection / M. R. Criado, I. R. Pereiro, R. C. Torrijos // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1056. – P. 263–266.

106. Зайцев, С.В. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок / С.В. Зайцев, В.А. Кишневский, И.Д. Шуляк // *Технология органических и неорганических веществ* – 2015. Т. 74. – С. 21–28.

107. Nola, G. De. Determination of ortho–cresyl phosphate isomers of tricresyl phosphate used in aircraft turbine engine oils by gas chromatography and mass spectrometry / G. De Nola, J. Kibby, W. Mazurek // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1200. – P. 211–216.

108. Boczkaj, G. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives / G. Boczkaj, M. Jaszczolt, A. Przyjazny, [et.al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2013. – № 405. – P. 6095–6103.

109. Rezende, J.C. Characterization of lubricity improver additive in diesel by gas chromatography–mass spectrometry / M. J.C. Rezende, C. R. Perruso, D. de A. Azevedo, [et.al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1063. – P. 211–215.

110. Del Nogal Sánchez, M., Determination of antioxidants in new and used lubricant oils by headspace-programmed temperature vaporization-gas chromatography-mass spectrometry / M. Del Nogal Sánchez, P. Glanzer, J.L. Pérez Pavón, [et.al.] // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2010. – Vol. 398, Iss. 7-8. – P. 3215–3224.

111. Yang, C. Characterization and differentiation of chemical fingerprints of virgin and used lubricating oils for identification of contamination or adulteration sources / C. Yang, Z. Yang, G. Zhang, [et.al.] // *Fuel*. – 2016. – Vol. 163. – P. 271–281.

112. Werickson Fortunato de Carvalho Rocha Unsupervised classification of petroleum Certified Reference Materials and other fuels by chemometric analysis of gas chromatography-mass spectrometry data / Werickson Fortunato de Carvalho Rocha, M. M. Schantz, D. A. Sheen, [et.al.] // *Fuel*. – 2017. – Vol. 197. – P. 248–258.

113. Chen, B. Impact of biodiesel on engine oil quality: Role of methyl oleate and performance of sulfonate detergent additive / B. Chen, J. Wang, T. Heb, [et.al.] // *Fuel*. – 2019. – Vol. 244. – P. 454–460.

114. Егазьянц, С. В. Определение ароматических углеводородов в реактивных топливах методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии / С.В. Егазьянц, Н. К. Караханова // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2009. – Т. 50, № 1. – С. 40–46.

115. Егазьянц, С. В. Разделение и анализ дизельного топлива нефти на катионированных силикагелях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Нефтехимия*. – 2009. – Т. 49, № 2. – С. 172–174.

116. Белоусов, Е. Ф. Совместное применение нормально- и обращенно-фазовой ВЭЖХ для определения группового состава ароматических углеводородов в нефтепродуктах / Е. Ф. Белоусов, С. Н. Ланин, Ю. С. Никитин // *Журнал аналитической химии*. – 1995. – Т. 50, № 1. – С. 99–106.

117. Kami'nski, M. Procedure for and results of simultaneous determination of aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters in diesel fuels by high performance

liquid chromatography / M. Kami'nski, E. Gilgenast, A. Przyjazny, [et.al.] // Journal of Chromatography A. – 2006. – № 1122. – P. 153–160.

118. Свойливак Йерман, М. Оценка возможности одновременного определения содержания ароматических углеводородов и метиловых эфиров жирных кислот в дизельных топливах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / М. Свойливак Йерман, С. Церян Тэфанович, М. Модер, А. Грегорч // Нефтехимия. – 2009. – Т. 49, № 2. – С. 164–171.

119. Гаврилина, В.А. Разработка экспресс метода определения фальсификации нефтепродуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) / В.А. Гаврилина, С.Н. Сычев, А.Н. Бутырин // Вестник ВГУ Серия Химия. Биология. Фармация. – 2003. – № 2. – С. 21–26.

120. Рудаков, О.Б. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т.8, вып.1. – С. 141–146.

121. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. – Москва: ОРГРЭС, 1999, 8 с.

122. РД 34.43.209–97. Экспресс–метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих эксплуатационных турбинных маслах. – Москва: ВТИ, 1999, 8 с.

123. Чернышева, А. В. Определение присадки агидол-1 в топливах для реактивных двигателей методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / А. В. Чернышева, Л. В. Красная, А. Н. Приваленко, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 5. – С. 438–441.

124. Lambropoulos, N. Separation of zinc dialkyldithiophosphates in lubricating oil additives by normal–phase high–performance liquid chromatography / N. Lambropoulos, T.J. Cardwell, D. Candl, [et.al.] // Journal of Chromatography A. – 1996. – Vol. 749. – P. 87–94.

125. Windahl, K.L. Lability of zinc dialkyldithiophosphates under reversed-phase highperformance liquid chromatography conditions / K.L. Windahl, T.J. Cardwell // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – Vol. 765. – P. 181–186.

126. Темердашев, З.А Экстракция и хроматографическое определение дитиофосфатов цинка в моторных маслах / З.А. Темердашев, И.А. Колычев, Е.В. Артюх, [и др.] // *Журнал аналитической химии*. – 2015. – Т.70, № 7. – С. 693–699.

127. Lavisson, G. Supercritical fluid chromatography and two-dimensional supercritical fluid chromatography of polar car lubricant additives with neat CO₂ as mobile phase / G. Lavisson, F. Bertoncini, D. Thiebaut, [et.al.] // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1161. – P.300–307.

128. Fangmin, H. Isolation of polybutenylsuccinimide-type dispersant from monograde and multigrade lubricating oils by classical liquid-adsorption chromatography on a Florisil column / H. Fangmin, R. Rosset // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – Vol. 314. – P. 161–167.

129. Sassiati, P. Liquid chromatographic determination of base oil composition and content in lubricating oils containing dispersants of the polybutenylsuccinimide type / P. Sassiati, G. Machtalere, F. Hui, H. Kolodziejczyk, R. Rosset // *Analytica Chimica Acta*. – 306. – 1995. – P. 73–79.

130. Pereira Franco dos Santos, A. Quantification of detergent-dispersant additives in gasoline by size-exclusion chromatography and thermogravimetry / A. Pereira Franco dos Santos, Kissya Silva, Jo Dweck, [et al.] // *Fuel*. – 2017. – Vol.194. – P.166–170.

131. О.А. Казанцев Исследование свойств новых азотсодержащих поли(мет)акриловых загущающих присадок для масел / О.А. Казанцев, С.И. Самодурова, Д.М. Каморин [и др.] // *Нефтехимия*. – 2014. – Т. 54, № 6. – С. 485–488.

132. Бифункциональные модификаторы вязкости на основе аминоксодержащих сополимеров высших алкил(мет)акрилатов / Д.М. Каморин, О.А. Казанцев, К.В. Ширшин [и др.] // *Пластические массы*. – 2016. – № 1-2. – С. 33–37.

133. Bapat, A.P. Lipophilic polymethacrylate ionic liquids as lubricant additives / A.P. Bapat, R. Erck, B. T.Seymour, [et.al.] // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 108. – P. 38–47.

134. Cosimbescu, L. Low molecular weight polymethacrylates as multi-functional lubricant additives / L. Cosimbescu, A. Vellore, Uma Shantini Ramasamy [et.al.] // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 104. – P. 39–44.

135. Soldi, R.A. Polymethacrylates: Pour point depressants in diesel oil / R.A. Soldi, A. R.S. Oliveira, R.V. Barbosa [et. al.] // *European Polymer Journal*. – 2007. – Vol. 43, № 8. – P. 3671–3678.

136. L.L. Semenycheva Influence of the molecular weight on the properties of alkylmethacrylate-vinyl butyl ether copolymers as thickening additives to petroleum oils / L.L. Semenycheva, E.V. Geras'kina, O.A. Kazantsev [et. al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014. – Vol. 87, № 2. – P. 224–229.

137. Tomaskova, M. Voltammetric determination of antioxidant 4,4-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol) in lubricating oils using gold disc electrode / M. Tomaskova, J. Chylkova, T. Mikysek, [et. al.] // *Monatshefte fur Chemie*. – 2016. – Vol. 147, №1. – P. 231–237.

138. Tomaskova, M. Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode / M. Tomaskova, J. Chylkova, V. Jehlicka, [et. al.] // *Fuel*. – 2014. – № 123. – 107–112.

139. Xiang, Y. Voltammetric Determination of Dinonyl Diphenylamine and Butylated Hydroxytoluene in Mineral and Synthetic Oil / Y. Xiang, X. Qian, M. Hua, [et. al.] // *Analytical Letters. Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 49, № 10. – P. 1526-1536.

140. Chylkova, J. Voltammetric determination of BHT antioxidant at gold electrode in biodiesel / J. Chylkova, M. Tomaskova, T. Mikysek, [et. al.] // *Electroanalysis*. – 2012. – Vol. 24, № 6. – P. 1374–1379.

141. Chylkova, J. Differentiation between phenol- and amino-substances in voltammetry determination of synthetic antioxidants in oils / J. Chylkova, R.

Selesovska, J. Machalikova, [et. al.] // *Central European Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 8, №3. – P. 607–616.

142. Laye, P. G. Cyclic voltametry and differential scanning calorimetry of lubricating oils: amine antioxidants / P. G. Laye, D. J. Rose, N. Taylor // *Thermochimica Acta*. – 1992. – № 206. – P. 95–105.

143. Da Costa, C. The quantitative surface analysis of an antioxidant additive in a lubricant oil matrix by desorption electrospray ionization mass spectrometry / C. Da Costa, J.C. Reynolds, S. Whitmarsh, [et. al.] // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2013. – Vol.27, Iss.21. – P. 2420–2424.

144. Barrère, C. Rapid analysis of lubricants by atmospheric solid analysis probe-ion mobility mass spectrometry / C. Barrère, M. Hubert-Roux, C. Afonso, [et. al.] // *Journal of Mass Spectrometry*. – 2014. – Vol. 49, Iss. 8. – P. 709–715.

145. Kassler, A. Electrospray ionization and atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of antioxidants applied to lubricants / A. Kassler, E. Pittenauer, N. Doerr, [et. al.] // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. – 2009. – 23. – P. 3917–3927.

146. Widder, L. Modified-Atmospheric Pressure-Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Identification of Friction Modifier Additives Oleamide and Ethoxylated Tallow Amines on Varied Metal Target Materials and Tribologically Stressed Steel Surfaces / L. Widder, A. Ristic, F. Brenner, [at. al] // *Analytical Chemistry*. – 2015. – Vol. 87, № 22. – P. 11375–11382.

147. Da Costa, C. The qualitative and quantitative analysis of lubricant oil additives by direct analysis in real time-mass spectrometry / C. Da Costa, S. Whitmarsh, T. Lynchb [et. al.] // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2016. – Vol. 405. – P. 24–31.

148. Dytkiewitz, E. Analytical strategy for rapid identification and quantification of lubricant additives in mineral oil by high-performance thin-layer chromatography with UV absorption and fluorescence detection combined with mass spectrometry and infrared spectroscopy / E. Dytkiewitz, G.E. Morlock, // *Journal of AOAC International*. – 2008. – Vol. 91, Iss. 5. – P. 1237–1243.

149. Паспорт безопасности: Название продукта: Ingersoll Rand Ultra Coolant. – дата выдачи 2015/03/31. – дата печати 2015/05/13.

150. Официальный сайт химического концерна BASF. – URL: <https://productfinder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/brand/KEROFLUX> / официальный сайт химического концерна BASF (дата обращения: 02.08.2020).

151. Иванова, Ю.А. Спектрофлуориметрическое определение антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 563–569.

152. Темердашев, З.А. Хроматографическое разделение и определение функциональных присадок в турбинном масле / З.А. Темердашев, Ю.А. Иванова, И.А. Колычев, [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т.74, № 12. – С. 922–929.

153. Иванова, Ю.А. Определение полимерных функциональных присадок в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев, [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25, № 1. – С. 53–62.

154. Сиггиа, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиггиа, Дж.Г. Ханна: пер. с англ. А.П. Сергеева. – Москва: Химия, 1983. – 671 с.

155. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл: пер. с англ. Н. М. Сергеева, Б. Н. Тарасевича. – Москва: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.

156. Сычев, С.Н. Применение метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для исследования смазочных материалов. Часть 1. Анализ базовых масел и кислородсодержащих соединений / Сычев С.Н., Подмастерьев К.В., Гаврилина В.А., [и др.] // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2012. – Т.296, № 6. – С. 128–135.

157. Проскурина, Н.А. Сочетание твердофазной экстракции на сверхсшитом полистироле с ВЭЖХ-определением фурановых производных в трансформаторных маслах/ Проскурина Н.А., Ильин М.М., Даванков В.А., [и др.] // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, №3. – С. 502–506.

158. Varat, A.P. Lipophilic polymethacrylate ionic liquids as lubricant additives / A.P. Varat, R. Erck, B. T. Seymour, [et. al.] // European Polymer Journal. – 2018. – Vol.108. – P. 38–47.

159. Pranav Dev Srivyasa, Effect of Lubricants Additive: Use and Benefit / Pranav Dev Srivyasa, M.S. Charoob // Materials Today: Proceedings. – 2019. – № 18. – P.4773–4781.

160. Bielicka-Daszkiwicz, K. Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents / K. Bielicka-Daszkiwicz A. Voelkel // Talanta. – 2009. – Vol. 80. – P. 614–621.

161. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / Г.Д. Чукин. – Москва, Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.

162. Иванова, Ю.А. Сорбционные материалы для твердофазной экстракции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из смазочных материалов / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, Н.В. Киселева, [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 3. – С. 297–306.

163. Farokhch eh, A. Determination of diphenylamine residue in fruit samples using spectrofluorimetry and multivariate analysis / A. Farokhch eh, N. Alizadeh // LWT - Food Science and Technology. – 2013. – Vol. 54, № 1. – P. 6–12.

164. Сычев, С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография в микроколоночных хроматографах серии Милихром / С.Н. Сычев, К.С. Сычев, В.А. Гаврилина. – Орел: Орел ГТУ, 2002. – 46 с.

165. ГОСТ Р 57268.1—2016. Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1 Основы метода. – Москва: Стандартинформ, 2016, 22 с.

166. ГОСТ ИСО 8573–1–2005. Загрязнения и классы чистоты. – Москва: Стандартиформ, 2005, 11 с.

167. Темердашев, З.А. ИК-спектрометрическое определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе / З.А. Темердашев, И.А. Колычев, Ю. А. Иванова // Аналитика и контроль. – 2018. – Т. 22, № 1. – С. 61–68.

168. Патент № 2092833 Российская Федерация, МПК G01N 30/02 (1995.01). Способ определения примесей масла в газах с помощью индикаторных трубок : № 93053775/25 : заявл. 29.11.1993 : опубл. 10.10.1997 / Г.А. Доминикян, В.С.Бакулин, В.В. Зубрилов, Ф.Б. Байбаков, В.В. Мордовин.; заявитель: Украинский Научно-Технический Центр. – 4 с.: ил.

169. ГОСТ ИСО 8573–5–2006. Сжатый воздух. Часть 5. Методы контроля содержания паров масла и органических растворителей. – Москва: Стандартиформ, 2007, 13 с.

170. Сайт фирмы “Техэксперт” СТП 2082–656–2007. Люминесцентный метод определения содержания минеральных масел. URL: <http://docs.cntd.ru/document/437091397> / (дата обращения 15.01.2017).

171. ГОСТ 28326.3-89. Межгосударственный стандарт. Аммиак жидкий технический. Определение массовой концентрации масла методом инфракрасной спектроскопии. – Москва: Стандартиформ, 1990, 6 с.

172. Patent USA № 9453179 ID 49260056. Lubricating oil composition for air compressors / Sato, Tokue. PCT / JP2013 / 058839. заявл. 26.09.2014 опубл. 19.02.2015 APN № 000013. 13.p.

173. Темердашев, З.А. Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом алюминия / З.А. Темердашев, А.В. Руденко, И.А. Колычев, [и др.] // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23, № 11. – С. 4–9.

174. Yan, C. Mechanical experiments and constitutive model of natural gas hydrate reservoirs / C. Yan, Y. Cheng M. Li, Zh. Han, [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol.42, № 31. - P.19810–19818.

175. Weisz, P. B. Molecular shape selective catalysis / P. B. Weisz // Pure and Applied Chemistry. – 1980. – Vol.52, № 9. – P. 2091–2103.

176.Иванова, Ю.А. Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа / Ю. А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев, [и др.] // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 3. – С. 195–200.

177. Косулина, Т. П. Использование отработанного силикагеля при производстве бетонов / Косулина Т. П., Литвинова Т.А., Черных В.Ф. // Экология и промышленность России. – 2010. – № 2. – С. 30–32.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ
НЕУГЛЕВОДОРОДНОЙ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ
ЖИДКОСТИ В СЖАТОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ВОЗДУХЕ**

Методика измерений ИК-спектрометрическим методом
с Фурье-преобразованием

Краснодар
2018

МИ 02067847.06-2018

Содержание

| | |
|---|---|
| 1 Область применения..... | 1 |
| 2 Нормативные ссылки..... | 1 |
| 3 Требования к показателям точности измерений..... | 1 |
| 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы..... | 2 |
| 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства..... | 2 |
| 4.2 Реактивы и материалы..... | 3 |
| 5 Сущность метода..... | 3 |
| 6 Требования безопасности, охраны окружающей среды..... | 3 |
| 7 Требования к квалификации оператора..... | 3 |
| 8 Отбор и хранение проб..... | 3 |
| 9 Условия определения измерений..... | 4 |
| 10 Подготовка к выполнению измерений..... | 4 |
| 10.1 Условия ИК-спектрометрического измерения..... | 4 |
| 10.2 Условия детектирования..... | 4 |
| 10.3 Приготовление градуировочных растворов НСОЖ..... | 4 |
| 11 Выполнение измерений..... | 5 |
| 11.1 Подготовка проб НСОЖ..... | 5 |
| 11.2 ИК-спектрометрический анализ пробы..... | 5 |
| 11.3 Холостое определение..... | 6 |
| 12 Вычисление результатов измерений..... | 6 |
| 13 Оформление результатов измерений..... | 6 |
| 14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории..... | 6 |
| 14.1 Общие положения..... | 6 |
| 14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости..... | 7 |
| 15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости..... | 7 |

МИ 02067847.06-2018

Предисловие

1 РАЗРАБОТКА Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ З.А. Темердашев, д-р хим. наук, И.А. Кольчев канд. хим. наук, Ю.А. Иванова

3 УТВЕРЖДЕНА И ВВЕДЕНА В ДЕЙСТВИЕ приказом ректора ФГБОУ ВО «КубГУ» от «30» ЯНВАРЯ 2019 г. № 104

4 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений от 22.10.2018
№ С.39.02067847.06.RA.RU.311345-2018
Порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2019.34590

5 РАЗРАБОТКА ВПЕРВЫЕ

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ
НЕУГЛЕВОДОРОДНОЙ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ
В СЖАТОМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ВОЗДУХЕ
Методика измерений ИК-спектрометрическим методом
с Фурье-преобразованием**

Дата введения — _____

1 Область применения

- 1.1 Настоящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) содержания паров и аэрозолей углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости на основе полиалкиленгликолей (далее НСОЖ) в сжатом технологическом воздухе в диапазоне концентраций от 0,2 до 8 мг/м³ методом ИК-спектрометрии с преобразованием Фурье.
- 1.2 Методика предназначена для применения в лабораториях, осуществляющих контроль чистоты сжатого воздуха.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие документы:

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ Р ИСО 8573-2-2005 Сжатый воздух Часть 2 Методы контроля содержания масел в виде аэрозолей

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

РМГ 76-2014 ГСИ Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 Требования к показателям точности измерений

- 3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий выполнения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовой концентрации НСОЖ, мг/м ³ | Показатель повторяемости ($\sigma_r, \%$) | Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R, \%$ | Показатель правильности (разницы относительной систематической погрешности) $\pm \delta_c, \%$ | Показатель точности (границы относительной погрешности) $\pm \delta, \%$ |
|--|---|--|--|--|
| От 0,21 до 2,10 включ. | 12 | 18 | $\pm \delta_c, \%$ 14 | $\pm \delta, \%$ 39 |
| Св. 2,10 до 8,30 | 3 | 5 | 8 | 13 |

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

- 4.1.1 Фурье-спектрометр IR-Prestige-21 «SHIMADZU».
- 4.1.2 Весы высокого (Ш) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008, максимальная нагрузка не более 200 г, дискретность отсчета не более 0,0002 г.
- 4.1.3 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 10 см³ – 6 шт., 100 см³ – 1 шт.
- 4.1.4 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью 10 см³ – 1 шт, 5 см³ – 2 шт
- 4.1.5 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 2 см³ – 1 шт., 1 см³ – 4 шт.
- 4.1.6 Ультразвуковая баня («Сапфир», Москва)
- 4.1.7 Разборная кювета из КВг толщиной 0,1 мм.
- 4.1.8 Аспиратор ПУ-4Э исп.1 (ЗАО «ХИМКО», Москва).
- 4.1.9 Фильтр АФА-ХА («ЭКО-ИНТЕХ» Россия).
- 4.1.10 Вялала с крышкой на 5 см³.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Четыреххлористый углерод, должен быть ГОСТ 20288-74, х.ч.

4.2.2 Образец неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости Ingersoll Rand Ultra Coolant (производство компании «Ingersoll Rand») которая является смесью полипропиленгликоля, эфира пентаэритрита и алкилированного дифениламина.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Сущность метода

Методика определения НСОЖ основана на аспирации сжатого воздуха через фильтр АФА-ХА и экстракции собранной пробы растворителем на ультразвуковой бане.

Идентификацию и количественное определение НСОЖ проводят на Фурье-спектрометре.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 По степени воздействия на организм применяемые реактивы относятся к 1-му и 2-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.2 Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.3 Операторы должны быть проинструктированы о мерах предосторожности при работе с химическими реактивами, электрооборудованием и сжатыми газами.

6.4 Отходы вредно действующих и ядовитых веществ должны быть собраны и утилизированы.

6.5 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации оператора

К подготовительным работам допускаются лаборанты, имеющие опыт работы в химических лабораториях не менее 1 года. Определение и расчет количественного содержания НСОЖ должен выполнять квалифицированный специалист – химик, имеющий специальное образование, прошедший соответствующий инструктаж, владеющий теорией и практикой (не менее 1 года) ИК-спектрометрического анализа.

8 Отбор и хранение проб

Отбор проб НСОЖ проводят на фильтр АФА-ХА. Для этого сжатый технологический воздух из компрессора аспирируют в течение 6 часов при скорости 0,4 м³/ч. Каждый из полученных фильтров с пробами помещают соответственно

в виалу с крышкой и хранят при комнатной температуре в течение 2-х недель. При концентрации НСОЖ свыше 2 мг/м^3 следует применять два последовательно установленных фильтра АФА-ХА. Место и условия отбора проб выбирают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 8573-2.

9 Условия определения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 .

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Условия ИК-спектрометрического измерения

ИК-спектрометрические измерения проводят при длине оптического пути $0,1 \text{ мм}$ в режиме детектирования абсорбции.

10.2 Условия детектирования

ИК-спектр НСОЖ записывают в области от 900 до 1500 см^{-1} . Детектирование НСОЖ проводят на максимуме поглощения в области 1100 см^{-1} .

10.3 Приготовление градуировочных растворов НСОЖ

На весах высокого (II) класса точности взвешивают $1,0 \text{ г}$ НСОЖ. Навеску переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию, равную 10 мг/см^3 (раствор 1).

Из раствора 1 градуированной пипеткой вместимостью 10 см^3 отбирают $7,5 \text{ см}^3$ раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную $7,5 \text{ мг/см}^3$ (раствор 2).

Из раствора 1 пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 5 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную 5 мг/см^3 (раствор 3).

Из раствора 3 пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 5 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную $2,5 \text{ мг/см}^3$ (раствор 4).

Из раствора 1 пипеткой с одной отметкой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную 1 мг/см^3 (раствор 5).

Из раствора 2 пипеткой с одной отметкой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную $0,75 \text{ мг/см}^3$ (раствор 6).

Из раствора 3 пипеткой с одной отметкой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную $0,5 \text{ мг/см}^3$ (раствор 7).

Из раствора 4 пипеткой с одной отметкой вместимостью 1 см^3 отбирают 1 см^3 раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 10 см^3 . Объем доводят до метки четыреххлористым углеродом. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию равную $0,25 \text{ мг/см}^3$ (раствор 8).

Градуировочный график строят как зависимость поглощения НСОЖ в области 1100 см^{-1} от массовой концентрации градуировочного раствора.

Для построения градуировочного графика проводят измерения массовой концентрации НСОЖ в 2 см^3 каждого градуировочного раствора в соответствии с 11.2.

Проверку градуировочного графика проводят 1 раз в 3 месяца, а также в случае использования новой партии реактивов.

П р и м е ч а н и е – Для построения градуировочной зависимости градуировочные растворы следует анализировать от меньшей концентрации к большей.

11 Выполнение измерений

11.1 Подготовка проб НСОЖ

В виалу с фильтром пипеткой с одной отметкой вместимостью 2 см^3 вносят 2 см^3 четыреххлористого углерода. Виалу с полученным элеотом закрывают крышкой и помещают в ультразвуковую баню на 10 мин для интенсификации процесса извлечения НСОЖ с поверхности фильтра в раствор.

11.2 ИК-спектрометрический анализ пробы

Полученный элеот переносят в кювету и снимают ИК-спектр. Количественное определение НСОЖ проводят по предварительно построенному градуировочному графику, затем пересчитывают на концентрацию в воздухе.

Для количественных измерений детектор должен работать в линейном диапазоне и уровень шумов не должен превышать 10% полной шкалы.

11.3 Холостое определение

Холостое определение проводят следующим образом: на фильтр наносят чистый четыреххлористый углерод закрывают крышкой и помещают в ультразвуковую баню на 10 мин, для полученного раствора записывают ИК-спектр.

12 Вычисление результатов измерений

Искомая концентрация НСОЖ X , мг/м³ в исследуемом образце воздуха рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V_{\text{эл}} \cdot C_{\text{гр}}}{V_{\text{асп}}}, \quad (1)$$

где $V_{\text{эл}}$ – объем элюата, равный 2 см³;

$C_{\text{гр}}$ – массовая концентрация градуировочного раствора, мг/см³;

$V_{\text{асп}}$ – объем сжатого воздуха, аспирированного через фильтр, м³.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результат измерений X в документах, выдаваемых лабораторией, может быть представлен в виде

$$X \pm \Delta, \quad P = 0,95, \quad (2)$$

где $\Delta = 0,01 \times \delta_x \times X$

Значение δ_x приведено в таблице 1.

13.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_{\text{л}}, \quad P = 0,95, \quad \text{при условии } \Delta_{\text{л}} < \Delta, \quad (3)$$

где $\Delta_{\text{л}}$ – значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{\text{л}} = 0,84 \times \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

14.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости).

14.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

Оперативный контроль повторяемости проводят для каждой серии из 15-ти анализируемых проб.

Сравнивают результаты контрольных измерений массовых концентраций НСОЖ в элюатах, полученных с двух фильтров X_1 и X_2 .

Результат контрольной процедуры r_k , мг/м³, рассчитывают по формуле

$$r_k = X_1 - X_2 \quad (4)$$

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n \quad (5)$$

В случае, если условие (5) не выполнено, поступают в соответствии с РМГ 76 (п. 5.11).

Значения пределов повторяемости r_n представлены в таблице 1.

15 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

15.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R \quad (6)$$

15.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 (раздел 5) или МИ 2881.

15.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения измерений, полученных двумя лабораториями.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70

Телефон (863) 297-51-63

E-mail: info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений
№ С.39.02067847.06.RA.RU.3.11345-2018

Методика измерений массовой концентрации углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе ИК-спектрометрическим методом с Фурье-преобразованием, разработанная федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Кубанский государственный университет», 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 и регламентированная МИ 02067847.06-2018 «Массовая концентрация углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе. Методика измерений ИК-спектрометрическим методом с Фурье-преобразованием» на 10 с, аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы и экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор ФГБУ «ГХИ»

Главный метролог

М.М. Трофимчук

А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 22.10.2018.

Приложение

к свидетельству № С.39.МИ.02067847.06.RA.RU.3.11345-2018

об аттестации методики измерений массовой концентрации углеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе ИК-спектрометрическим методом с Фурье-преобразованием

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовой концентрации НСОЖ, мг/м ³ | Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$ | Показатель изводности (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_b, \%$ | Показатель воспроизводительности (относительное среднее квадратическое отклонение систематической погрешности) $\pm \Delta_s, \%$ | Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta, \%$ |
|--|--|---|---|---|
| От 0,21 до 2,10 включ. | 12 | 18 | 14 | 39 |
| Св.2,10 до 8,30 включ. | 3 | 5 | 8 | 13 |

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности $P=0,95$

| Диапазон измерений массовой концентрации НСОЖ, мг/м ³ | Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $r, \%$ | Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $R, \%$ |
|--|---|---|
| От 0,21 до 2,10 включ. | 33 | 50 |
| Св.2,10 до 8,30 включ. | 8 | 14 |

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в МИ 02067847.06-2018.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

Зав. кафедрой аналитической химии, доктор химических наук
3.А. Темерлашев



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Форма № 01 ИЗ-2014

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(РОСПАТЕНТ)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993. Телефон (8-499) 240-60-15. Факс (8-495) 531-63-18

На № - от -

Наш № 2021104838/28(010647)

При переписке просим ссылаться на номер заявки

Исходящая корреспонденция от**20.08.2021**отдел интеллектуальной собственности ФГБОУ ВО
"Кубанский государственный университет"
ул. Ставропольская, 149
г. Краснодар
350040**РЕШЕНИЕ****о выдаче патента на изобретение**

(21) Заявка № 2021104838/28(010647)

(22) Дата подачи заявки 25.02.2021

В результате экспертизы заявки на изобретение по существу установлено, что заявленное изобретение относится к объектам патентных прав, соответствует условиям патентоспособности, сущность заявленного изобретения (изобретений) в документах заявки раскрыта с полнотой, достаточной для осуществления изобретения (изобретений)*, в связи с чем принято решение о выдаче патента на изобретение.

Заключение по результатам экспертизы прилагается.

Приложение: на 6 л. в 1 экз.

Начальник Управления
организации
предоставления
государственных услуг

Документ подписан электронной подписью
Сведения о сертификате ЭП
Сертификат
024B597C0071ACE48242DDD2C8EF47F77C
Владелец Травников
Дмитрий Владимирович
Срок действия с 12.11.2020 по 15.10.2035

Д. В. Травников

Травников Д. В. 20.08.2021 г.
Роспатент



*Проверка достаточности раскрытия сущности заявленного изобретения проводится по заявкам на изобретения, поданным после 01.10.2014.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЭКСПЕРТИЗЫ

(21) Заявка № 2021104838/28(010647) (22) Дата подачи заявки 25.02.2021
(24) Дата начала отсчета срока действия патента 25.02.2021

ПРИОРИТЕТ УСТАНОВЛЕН ПО ДАТЕ

(22) подачи заявки 25.02.2021

(72) Автор(ы) Иванова Юлия Анатольевна, Темердашев Зауаль Ахлоович, Колычев Игорь Алексеевич, Киселева Наталия Владимировна, RU

(73) Патентообладатель(и) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО "КубГУ"), RU

(54) Название изобретения Способ определения депрессорно-диспергирующих присадок в дизельном топливе

| | | |
|----|---|--------|
| 01 | 1 | 280204 |
|----|---|--------|

ВНИМАНИЕ! С целью исключения ошибок просьба проверить сведения, приведенные в заключении, т.к. они без изменения будут внесены в Государственный реестр изобретений Российской Федерации, и незамедлительно сообщить об обнаруженных ошибках.

Адрес для переписки с патентообладателем или его представителем, который будет опубликован в официальном бюллетене

указан на лицевой стороне бланка решения

Адрес для направления патента

указан на лицевой стороне бланка решения

В результате экспертизы заявки по существу, проведенной в соответствии со статьей 1386 и пунктом 1 статьи 1387 Гражданского кодекса Российской Федерации, введенного в действие Федеральным законом от 12 марта 2014 г. № 35-ФЗ (далее - Кодекс), в отношении первоначальной формулы изобретения установлено соответствие заявленного изобретения требованиям статьи 1349 Кодекса, условиям патентоспособности, установленным статьей 1350 Кодекса, и соответствие документов заявки требованию достаточности раскрытия сущности изобретения, установленному пунктом 2 статьи 1375 Кодекса.

Формула изобретения приведена на странице(ах) 3, 4.