

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

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Краснодар
2021

Работа выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Темердашев Зауаль Ахлоевич**
доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Новиков Вячеслав Федорович**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», зав. «Центральная аналитическая лаборатория хроматографических методов анализа» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Пирогов Андрей Владимирович
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Башкирский государственный университет**»

Защита диссертации состоится 23 декабря в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.320.05 при ФГБОУ ВО «КубГУ» по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л. С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «КубГУ», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «КубГУ» <http://www.kubsu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием контактных данных и заверенных печатью организации прошу направлять по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.320.05 Киселевой Наталии Владимировне.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталия Владимировна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. 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, установление взаимосвязи компонентного состава с качеством смазочного материала, возможность 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.

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

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 **решались 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.

Научная новизна диссертационного исследования:

Разработаны условия скрининга и методики хроматографического и спектрометрического определения основных функциональных присадок в образцах смазочных масел различных видов и дизельного топлива.

Разработаны аналитические схемы контроля качества смазочных материалов различных видов в процессе их практического использования.

Практическая значимость работы

Методика определения неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости (НСОЖ) в сжатом технологическом воздухе методом ИК-спектрии 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 на ООО «Газпром трансгаз Краснодар».

Положения, выносимые на защиту:

- методика скрининга функциональных присадок турбинного масла ТП–22С, НСОЖ и дизельного топлива методом ТСХ;
- методика твердофазной экстракции и одновременного определения комплекса функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С методом ОФ ВЭЖХ;
- методика спектрофлуориметрического определения антиокислительной присадки в НСОЖ;
- методика ГПХ определения депрессорно-диспрегрующих присадок в дизельном топливе;
- методика ИК-спектрометрического определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе;
- схема аналитического контроля загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов, содержащихся в работе, подтверждается использованием комплекса современных методов анализа при разработке методик анализа смазочных масел. Полученные результаты воспроизводимы и не противоречат известным данным из литературных источников.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обсуждены на III – IV Всероссийских конференциях «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием (Краснодар, 2017, 2020 г.г.), конференции «Высшее образование – техносферной безопасности Краснодарского края»

(Краснодар, 2017г.), V Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2018 г.), III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), четвертой Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы (Улан-Удэ, 2020 г.), VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Ростов-на-Дону, 2021 г.), XII международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев 2021» (Санкт-Петербург, 2021 г.).

Публикации. По результатам проведенных исследований получены 1 патент РФ на изобретение и решение на выдачу патента РФ, опубликованы 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемом в Web of Science и Scopus, а также 10 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Личный вклад соискателя. Соискателем выполнены экспериментальные и теоретические исследования по хроматографическому и спектрометрическому определению функциональных присадок в смазочных маслах. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизации результатов исследования и оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов общих выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 153 страницах машинописного текста, содержит 51 рисунок и 9 таблиц, в списке цитируемой литературы 177 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, сформулирована ее научная новизна, положения, выносимые на защиту.

В обзоре литературы рассмотрены основные типы смазочных материалов и дизельных топлив, их состав и классификация. Обсуждаются проблемы определения качества смазочных материалов и дизельных топлив. Показана необходимость контроля содержания функциональных присадок в составе смазочных материалов и дизельных топлив, так как было отмечено, что от качественного и количественного состава присадки напрямую зависят их основные эксплуатационные характеристики. Обсуждаются проблемы, связанные с определением присадок: неизвестный состав, который является ноу-хау производителя, сложная многокомпонентная матрица, высокие молекулярные массы и вязкость (для полимерных присадок) и другие. Изучены состояние и аспекты определения функциональных присадок в смазочных маслах и дизельных топливах. Проведен анализ методик исследования анализируемых объектов, который показал, что основной проблемой определения присадок в составе смазочных масел и дизельных топливах является их извлечение из базовой основы, для которого преимущественно используют ЖЖЭ и ТФЭ.

В экспериментальной части описаны объекты исследования, реактивы и материалы, основное и вспомогательное научное оборудование, а также методики исследования смазочных материалов и дизельного топлива.

Для проведения экспериментальных исследований использовали растворы индивидуальных товарных функциональных присадок: ионол, В-15/41, Д – 157, “С5А”, “Максойл Д”, “Детерсол”, полиметиметакрилат “Д” (ПМАД), “дифениламин”, предоставленные ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», а также товарные присадки “Keropur D” (ООО “НПО ХимТэк”), антигель “Difron 3319” (ООО “Серверк”) и “Суперантигель” (АО “Эльф Филлинг”). Для калибровки в методе ГПХ использовали аналитические стандарты полистирола (1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000, 70000 Да) (“Sigma-Aldrich”, Германия).

Использованные в экспериментальных исследованиях реактивы имели квалификацию «ос.ч.» или «х.ч.».

Объекты исследования. Образцы свежей и отработанной НСОЖ Ingersoll Rand Ultra Coolant (компания «Ingersoll Rand»). НСОЖ в своем составе включает полипропиленгликоль, сложные эфиры одноосновных кислот и пентаэритрита и антиокислительную присадку, структура которой представлена на рисунке 1.

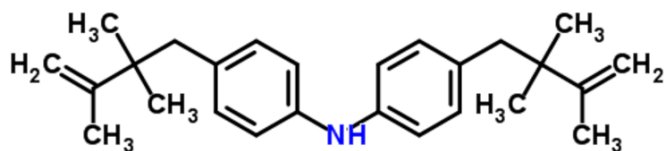
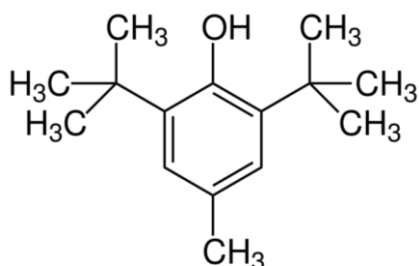
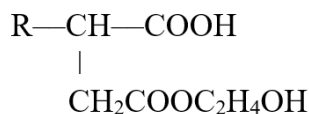


Рисунок 1 – антиокислительная присадка в составе НСОЖ 4-(2,2,3-триметил-3-бутен-1-ил)-N-[4-(2,2,3-триметил-3-бутен-1-ил)фенил]анилин

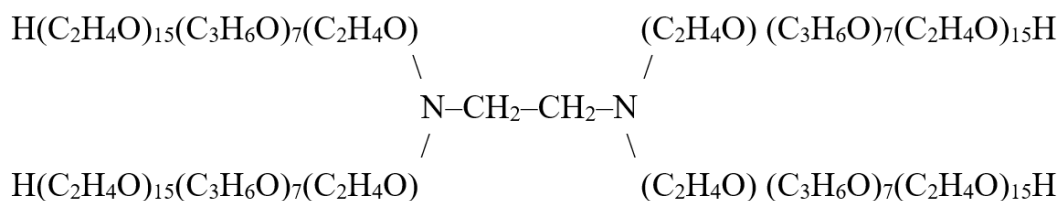
Образцы свежего и отработанного турбинного масла ТП - 22 С, предоставило ООО «Газпром трансгаз Краснодар», состоит из смеси малосернистых, сернистых нефтей, содержит антиокислительную (ионол), антикоррозионную (В-15/41) и деэмульгирующую (Д-157) присадки, структура которых представлена на рисунок 2.



Ионол (Агидол-1)



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



Дипроксамин-157

Рисунок 2 – Функциональные присадки в составе турбинного масла ТП-22С

Исследуемый образец дизельного топлива произведен Ильским нефтеперерабатывающим заводом (ООО «Кубанская нефтегазовая компания»), в его состав входит депрессорно-диспергирующая присадка «Keroflux 3699» - смесь сополимеров производных олефинов и производных жирных кислот.

При проведении исследования использовали образцы свежих и отработанных адсорбентов – модифицированные оксидом алюминия силикагели различных марок - адсорбент микропористый АСМ, СТО 61182334-004-2011; адсорбент КС-Trockenperlen Н (BASF, Германия), предоставленные ООО «Газпром трансгаз Краснодар».

Научное оборудование. Исследования проводили с использованием: жидкостного микроколоночного хроматографа «Милихром 5 – 3» с УФ–детектором; жидкостного хроматографа «LC 20 Prominence» (Shimadzu, Япония); газового хроматографа GC-2010 (Shimadzu, Япония) с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 (Shimadzu, Япония); флуориметра RF–5301 PC (Shimadzu, Япония); ИК-спектрометра IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония).

В обсуждении результатов анализируются данные скрининга испытуемых объектов, а также условия извлечения функциональных присадок из турбинного масла ТП-22С, НСОЖ и дизельного топлива. Показана эффективность использования ТФЭ функциональных присадок из смазочных материалов. Рассмотрены проблемы хроматографического и спектрометрического определения функциональных присадок в испытуемых объектах. Разработана методика определения НСОЖ в сжатом технологическом воздухе, а также схема аналитического контроля загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа.

Скрининг образцов турбинного масла, НСОЖ и ДТ

Для установления компонентного состава и идентификации функциональных присадок в турбинном масле, НСОЖ и ДТ проводили ТСХ - скрининг анализируемых объектов. Модификация ТСХ–пластины муравьиной кислотой снижала подвижность и способствовала идентификации компонентов НСОЖ. В этих условиях достигли разделения компонентов НСОЖ на ТСХ–пластине на 3 зоны, соответствующие сложному эфиру одноосновной кислоты и пентаэритрита, полипропиленгликолю и антиокислительной присадке. Идентификацию антиокислительной присадки в составе НСОЖ проводили с использованием дифениламина и проявителя – 1 % раствора п–диметиламинокоричного альдегида в этаноле.

ТСХ идентификацию функциональных присадок турбинного масла ТП-22С проводили с использованием УФ-излучения. При использовании гексана на пластинах для ТСХ подвижны только арены базового масла, поэтому для увеличения подвижности функциональных присадок изучали различные подвижные фазы, обеспечивающие приемлемую подвижность и хроматографирование аналитов. По результатам исследований в качестве оптимального растворителя выбрали ацетон, который обеспечил количественное элюирование и необходимые условия для хроматографического определения всех присадок ($R_f = 0.8-1$).

ТСХ разделение компонентов ДТ контролировали с использованием проявителя – 0,2%-го раствора формалина в концентрированной серной кислоте. При смачивании ТСХ–пластины водой на старте наблюдали соответствующее полимерным присадкам пятно. Для его качественной идентификации изучали действие проявителей различных классов. Позволяющие идентифицировать присадку зоны проявлялись только при использовании смеси 3% водных растворов $K_3[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$, что, по-видимому, свидетельствует о наличии в структуре присадки функционального фрагмента, обладающего окислительно-восстановительными свойствами.

Для подтверждения и идентификации функциональной группы присадки дизельного топлива и индивидуальных товарных присадок проводили их ИК-спектроскопические исследования (рисунок 3). В спектре присадки “Суперантигель” наблюдали 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. В ИК-спектре присадки “Keropur D” наблюдали колебания с максимумом при 1280 см^{-1} , характерные для ароматических аминов. Для присадки Антигель “Difron 3319” отмечены поглощения в области $900-650\text{ см}^{-1}$, характерные для первичных аминов, а также максимум 1100 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям эфиров вторичных спиртов, и пик при 1750 см^{-1} соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей. Провели также ИК-анализ присадки “Keroflux 3699”, выделенной из образца дизельного топлива твердофазной экстракцией. Установили, 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. Возможность повышения подвижности полимерной присадки ДТ на пластине для ТСХ изучали элюированием подвижными фазами различного состава. При ТСХ-выделении присадки “Keroflux 3699” смесь гексан-ацетон (1:1) показала максимальное значение $R_f = 0.9 - 1$.

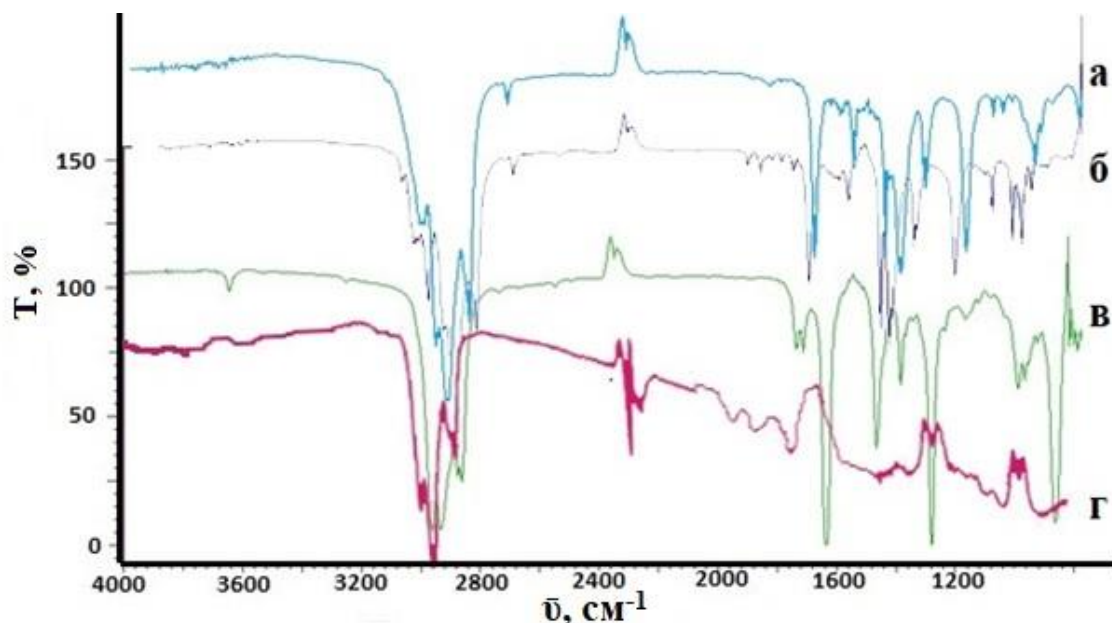


Рисунок 3 – ИК-спектры товарных функциональных присадок: «Суперантигель» - а, Антигель “Difron 3319” - б, “Keropor D” - в; экстракт функциональной присадки “Keroflux 3699” - г

Извлечение функциональных присадок из смазочных материалов

Учитывая невысокую эффективность ТСХ-выделения функциональных присадок из смазочных материалов, изучали возможность ТФЭ присадок из исследуемых образцов с последующим их хроматографическим определением. Оптимизацию условий извлечения присадок проводили путем варьирования объема растворителей на первой и второй стадиях ТФЭ. Для турбинного масла ТП–22С элюирование компонентов базового масла на первой стадии ТФЭ достигали при использовании 500 мкл гексана, а полное извлечение всех функциональных присадок с поверхности гидроксильированного силикагеля достигали 700 мкл ацетона.

Проводили оценку степени извлечения присадок с применением ТФЭ на немодифицированном силикагеле и ЖЖЭ. Степень их извлечения рассчитывали по отношению концентраций в исходном растворе и экстракте с патрона ТФЭ, которая составила 98%. Стандартизированная методика ВЭЖХ определения присадок в

энергетических маслах предусматривает предварительную ЖЖЭ аналитов ацетонитрилом или метанолом с последующим определением антиокислительной и антикоррозионной присадки. В этих условиях после ЖЖЭ в турбинном масле частично остаются ионол и антикоррозионная присадка (20% от общего содержания в масле), а деэмульгирующая присадка Д - 157 вообще не экстрагируется. Разработанная схема анализа с твердофазным концентрированием, элюированием и одновременным определением всех присадок, решает такую задачу.

Учитывая сложность и невысокую эффективность ТСХ-выделения функциональных присадок из ДТ, изучили возможность их твердофазной экстракции на патронах “Диапак силикагель”. Концентрирующий патрон предварительно кондиционировали н-гексаном, затем вводили ДТ (100 мкл) и проводили элюирование различными объемами н-гексана (от 500 мкл до 1700 мкл) для удаления базовой основы. Полноту удаления компонентов базовой основы ДТ достигали при элюировании 1400 мкл н-гексана, а извлечение присадки из концентрирующего патрона - 800 мкл смеси растворителей н-гексан:ацетон (1:1).

Были разработаны схемы ТФЭ извлечения функциональных присадок из турбинного масла ТП-22С и ДТ на сорбентах на основе немодифицированного силикагеля. Для извлечения присадок оказалась оптимальной 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 4).

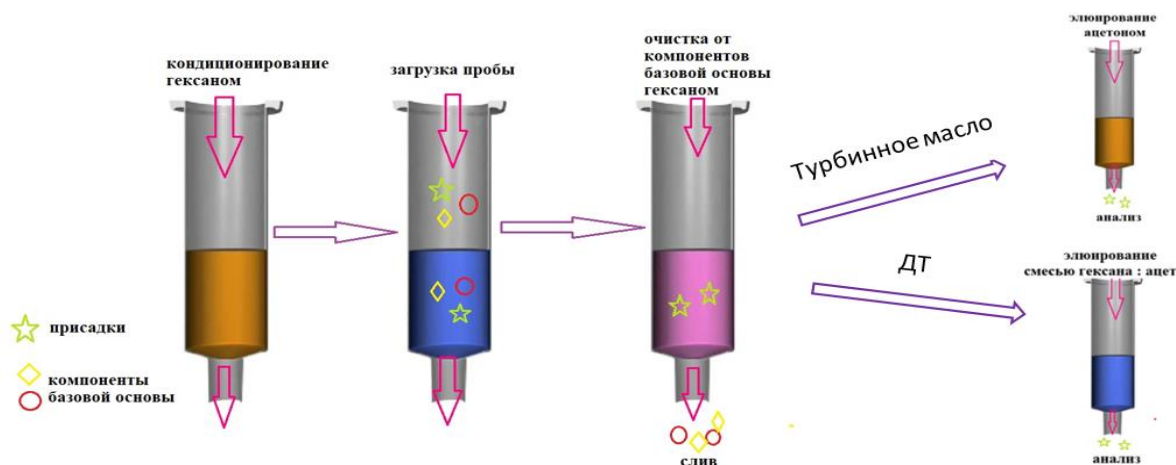


Рисунок 4 – Схема извлечения функциональных присадок из турбинного масла и дизельного топлива

Определение функциональных присадок в смазочных материалах различных видов и дизельном топливе

Одним из распространенных методов определения функциональных присадок в смазочных материалах является ВЭЖХ с различными вариантами детектирования, т.к. многие присадки являются нелетучими, вязкими соединениями и сложны для ГХ определения.

Хроматографическое определение антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в НСОЖ. Оценку эффективности разделения и определения антиокислительной присадки в НСОЖ проводили методом ОФ ВЭЖХ. Состав элюента оптимизировали с учетом растворимости НСОЖ и его способности обеспечить высокую эффективность разделения аналитов. Использование в качестве модификатора изопропанола позволило добиться повышения разрешения хроматографических пиков НСОЖ. При этом антиокислительная присадка на хроматограмме имеет 2 пика с временами удерживания 5 и 11 мин. (рисунок 5). Спектр выделенной антиокислительной присадки имеет максимум поглощения при 286 нм.

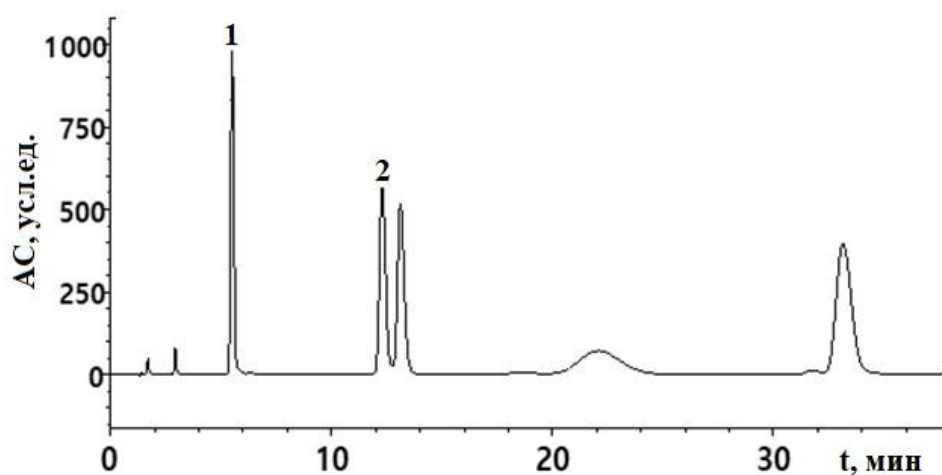


Рисунок 5 – Хроматограмма НСОЖ (элюент- ацетонитрил:вода:изопропанол), длина волны детектора 286 нм: 1 и 2 – компоненты антиокислительной присадки

Хроматографическое определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С. Для ВЭЖХ–определения извлеченных из образца турбинного масла ТФЭ в оптимизированных условиях функциональных присадок была разработана

оригинальная методика анализа экстракта. На рисунке 6 представлены полученные в ходе оптимизации состава элюента хроматограммы свежего и отработанного турбинного масла. Наилучшее разделение аналитов достигали при использовании предварительной модификации колонки смесью ацетонитрил – бензойная кислота (60 : 40 по объему) при расходе 150 мкл/мин в течение 30 мин. и применении элюента состава ацетонитрил – фосфатный буферный раствор (60 : 40 по объему) с рН 7,5. Были получены спектры поглощения функциональных присадок имеющие следующие максимумы поглощения длин волн: антиокислительная присадка (ионол) - 230 нм, антикоррозионная (В 15/41) – 230–240 нм, деэмульгирующая (Д-157) – 286 нм. В этих условиях возможно ОФ ВЭЖХ определение всех функциональных присадок, входящих в состав турбинного масла ТП-22 С. Рассчитанные пределы определения и обнаружения функциональных присадок в турбинном масле 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.

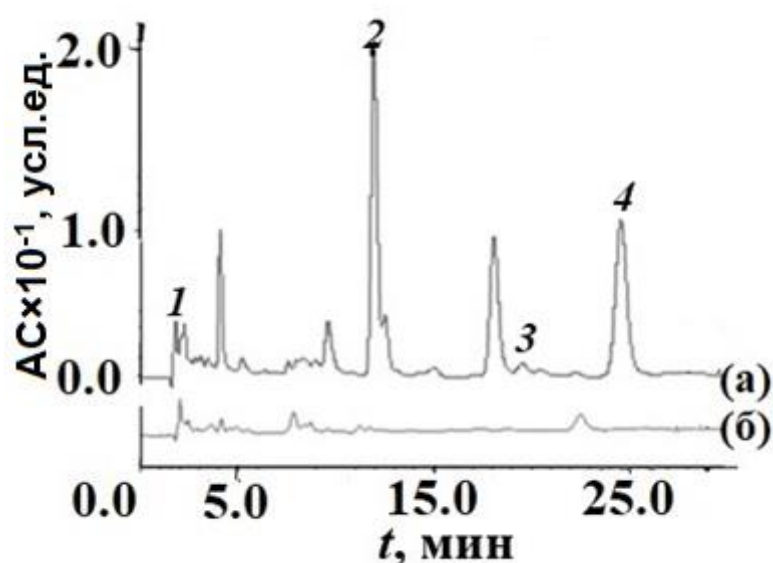


Рисунок 6 – Хроматограммы экстрактов свежего (а) и отработанного (б) образцов турбинного масла при 230 нм; 1 – неудерживаемый компонент, 2 – присадка В 15/41, 3 – присадка Д-157, 4 – ионол

Хроматографическое определение полимерных функциональных присадок в ДТ.

При определении полимерных присадок, помимо их концентрации в материале, необходимо также контролировать и их молекулярно-массовые характеристики, во многом обуславливающие эффективность функциональной присадки. Определение полимерных присадок различного функционального действия проводили методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с рефрактометрическим детектированием. Предварительно установили условия хроматографического разделения компонентов дизельного топлива, оптимальными условиями которого были элюента состава гексан:трихлорметан (7:3 по объему) при скорости потока 1 мл/мин и температуре термостата колонки и детектора 30 °С. Условия хроматографирования полимерных функциональных присадок отрабатывали на растворах индивидуальных товарных присадок - “ПМАД”, “С5А”, “Максойл Д”, “Детерсол”, “Керопур D”, Антигель “Difron 3319”, “Суперантигель” (рис.7).

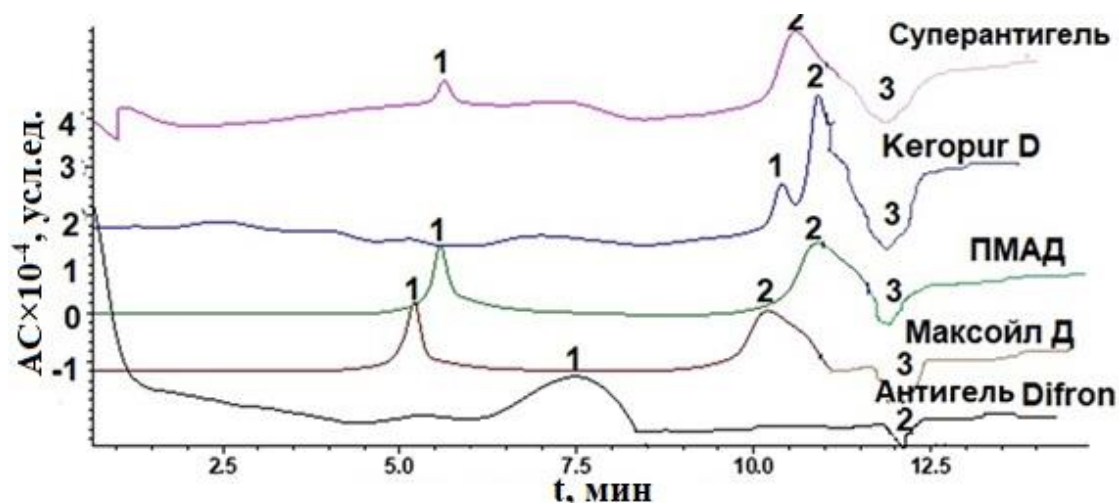


Рисунок 7 – ГПХ - хроматограммы полимерных функциональных присадок;

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

По полученным хроматограммам и предварительно построенной калибровочной зависимости времени выхода аналита от логарифма молекулярной массы полистирола определили значения молекулярных масс M_i и интенсивности сигналов N_i , соответствующие параметрам удерживания i -го пика. Полученные результаты сведены в таблицу. Значения среднечисленной (M_n) и среднемассовой (M_w) молекулярных масс, а также индекс полидисперсности (M_w/M_n) рассчитывали по

формулам:

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

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

С учетом полученных результатов исследований разработали методику ГПХ-определения полимерных функциональных присадок в дизельном топливе, которая, наряду с концентрационными характеристиками, позволила определять молекулярно-массовые показатели широкого круга полимерных функциональных присадок.

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

Присадка	M_p^* , Да	M_n^* , Да	M_w^* , Да	M_n/M_w
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
Kerapur D	2205	2024	2183	0,93

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

Спектрофлуориметрическое определение алкилированного дифениламина в НСОЖ. Наличие в алкилированном дифенилаmine ауксохромных и хромофорных групп позволило предположить возможность разработки спектрофлуориметрической методики его определения. Для этого провели исследования спектральных характеристик и подбор оптимального растворителя с точки зрения растворимости в нем аналита. Наибольшую растворимость НСОЖ наблюдали в четыреххлористом углероде и гексане. Интенсивность сигнала эмиссии экстракта ДФА в этих растворителях максимальна при 300 – 400 нм. С другой стороны, гексан не люминесцирует в выбранной области спектра, хорошо растворяет анализируемую матрицу (рисунок 8). Люминесценция гексанового раствора алкилированного ДФА

максимальна при длине волны возбуждения 290 нм, максимум люминесценции находится в области 340 нм. В ходе дальнейших исследований оценили матричное влияние компонентов НСОЖ на спектрофлуориметрический сигнал алкилированного дифениламина. Выявили, что компоненты смазочной жидкости не оказывают влияния на аналитический сигнал антиокислительной присадки (алкилированный ДФА). Таким образом определение алкилированного ДФА в образце НСОЖ можно проводить сразу после его растворения в гексане. Были рассчитаны пределы обнаружения и определения алкилированного дифениламина в НСОЖ, которые составили 0,02 и 0,05 мг/л соответственно.

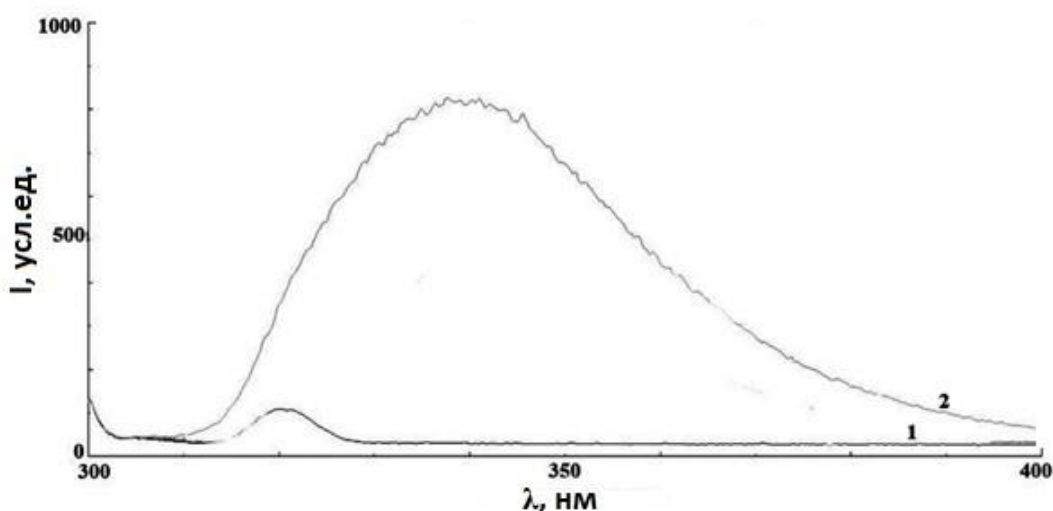


Рисунок 8 – Спектр люминесценции гексана (1) и гексанового раствора НСОЖ (2), длина волны возбуждения 290 нм

ИК - спектрометрическое определение НСОЖ. В современных компрессорах сжатого воздуха в качестве смазочного материала применяют эфиры высокоатомных спиртов – полиалкиленгликоли, но на данный момент методики определения НСОЖ в сжатом воздухе отсутствуют. Существующая база аналитических методик требует существенной актуализации, т.к. они не учитывают специфику химического состава НСОЖ. На основе проведенных ИК-спектроскопических исследований разработали оригинальную методику определения НСОЖ, позволяющая проводить измерения без остановки технологической установки. Характеристическое поглощение компонентов НСОЖ использовали для установления зависимости аналитического сигнала от ее концентрации при 1100 и 2950 см^{-1} . Данная зависимость линейна в диапазоне

концентраций НСОЖ 250-10000 мг/л при 1100 см⁻¹. Из полученных данных рассчитали пределы обнаружения и определения НСОЖ: при 1100 см⁻¹ они составили 70 и 139 мг/л, при 2925 см⁻¹ – 302 и 604 мг/л, соответственно. Более высокие значения изученных характеристик при 2925 см⁻¹ связаны, по-видимому, с тем, что в этих условиях поглощают и другие соединения, которые могут влиять на точностные характеристики определения аналита.

Предложенную методику определения НСОЖ апробировали на реальном образце сжатого технологического воздуха. Среднее содержания НСОЖ в сжатом технологическом воздухе составило 0,75±0,04 мг/м³. Разработанная методика позволяет определять содержание НСОЖ в сжатом технологическом воздухе на уровне ПДК, является чувствительной и экспрессной. Время анализа, включая пробоотбор, составляет чуть больше 4 часов.

Анализ реальных объектов

Определение алкилированного дифениламина в НСОЖ. Разработанную методику определения алкилированного дифениламина в НСОЖ апробировали на реальных образцах. Был установлен факт деградации антиокислительной присадки в процессе эксплуатации смазочной жидкости, проявляющийся в снижении ее концентрации. Методика является экспрессной, позволяет контролировать динамику деградации антиокислительной присадки и может рассматриваться как косвенный индикатор дальнейшей пригодности НСОЖ к эксплуатации. Среднее содержание дифениламина в отработанной НСОЖ составило 0,16 мг/л, свежей - 0,3 мг/л. Время анализа - 15 мин.

Определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С. Методика одновременного определения функциональных присадок (ионол, В 15/41, Д-157) в турбинном масле, включает извлечение двухстадийной твердофазной экстракцией и анализ экстракта методом обращено-фазовой ВЭЖХ. Разработанная методика определения функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С апробирована на реальных образцах свежего и отработанного турбинного масла, предоставленных ООО “Газпром трансгаз Краснодар”. Для идентификации аналитов на хроматограммах использовали растворы индивидуальных функциональных присадок в масле - антиокислительной (ионол), антикоррозионной (В 15/41) и

деэмульгирующей (Д-157). Проведенные хроматографические исследования экстрактов функциональных присадок из исследуемых образцов позволили установить факт их деградации в процессе эксплуатации турбинного масла, проявляющийся в снижении их концентрации. Показано, что оперативный контроль содержаний присадок в процессе эксплуатации компрессорных станций позволит своевременно отследить динамику деградации турбинного масла за период его использования и сформулировать рекомендации по интервалам его замены в системе. Методика является экспрессной и позволяет одновременно определять все функциональные присадки в турбинном масле.

Определение депрессорно-диспергирующей присадки в ДТ. Разработанная методика определения полимерных функциональных присадок и их молекулярно-массовых характеристик в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии апробирована с использованием индивидуальных присадок, а также дизельного топлива производства ООО «Кубанская нефтегазовая компания – Ильский нефтеперерабатывающий завод». Схема ГПХ-определения депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3699» в дизельном топливе включала пробоподготовку с использованием ТФЭ, калибровку хроматографической системы по стандартным образцам полистирола, ГПХ определение компонентов присадки и расчет молекулярно-массовых характеристик. Установлены молекулярно-массовые характеристики депрессорно-диспергирующей присадки «Keroflux 3699» в дизельном топливе – значения среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс эквивалентных полистиролу составили 10300 и 8800 Да соответственно, и индекс полидисперсности присадки, который составил 1.17.

Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа. В процессе очистки из природного горючего газа адсорбируется вода, метанол, сероводород, меркаптаны, ароматические и предельные углеводороды. Кроме того, как показали исследования, адсорбент может быть загрязнен мелкодисперсным аэрозолем турбинного масла, используемого в центробежных нагнетателях с газотурбинным приводом на магистральных газопроводах. Присадки, входящие в состав турбинного масла, хорошо адсорбируются на силикагеле. Компоненты турбинного масла являются термически стабильными соединениями и поэтому высокотемпературная

регенерация, применяемая для очистки адсорбентов на основе силикагелей, может оказаться неэффективной для их очистки от компонентов масла.

Разработали схему оценки загрязненности модифицированного оксидом алюминия силикагелевого адсорбента в процессе очистки природного газа компонентами турбинного масла ТП-22С. Объектами исследования были образцы свежего и отработанного в процессе очистки природного газа адсорбента. Идентификацию компонентов турбинного масла на адсорбентах проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil путем разделения компонентов масла на тонком слое сорбента в восходящем потоке гексана с последующим установлением их наличия проявителем – серная кислота : формалин. Определение присадок в образцах адсорбентов проводили методом ОФ ВЭЖХ. Наибольшие содержания турбинного масла наблюдали в верхнем и среднем слое модифицированного силикагеля. Изучили различные составы экстрагентов, оптимизировали условия экстракционного извлечения компонентов турбинного масла из отработанного адсорбента и объемы для их наибольшего извлечения. Исследовали устойчивость присадок турбинного масла на модифицированном силикагеле в процессе его высокотемпературной регенерации путем моделирования процесса регенерации адсорбента в условиях, близких к производственным. Установили, что некоторые компоненты турбинного масла являются устойчивыми к регенерации, например, присадки Д-157 и В-15/41, концентрации которых соизмеримы до и после регенерации. Проведена практическая апробация предложенной аналитической схемы для определения компонентов турбинного масла на реальном образце адсорбента. При определении термически устойчивых компонентов на отработанном модифицированном оксидом алюминия силикагеле рассчитана масса турбинного масла, накопленная в адсорбере за весь срок эксплуатации, которая составила 9,5 г на 1 кг адсорбента.

ВЫВОДЫ

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 рН=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 методика 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. 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.

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

Temerdashev, Z. A. Chromatographic Separation and Determination of Functional Additives in Turbine Oil / Temerdashev Z. A., Ivanova Yu.A., Kolychev I. A., [et. al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2019. – Vol. 74. – no. 12. – P. 1194–1200.

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

4. 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, А.В. Руденко // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24. – № 3. – С. 195-200.

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

6. 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, Д.А. Махоткина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т.21. – № 3. – С.297-306.

7. Патент № 2670726 Российская Федерация. ИК-спектрометрический способ определения неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом воздухе № 2017139149 заявл. 10.11.2017: опубл. 24.10.2018. Бюл.№30 // Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А. заявитель ФГБОУ ВО «КубГУ». – 7с.

8. Заявка № 2021104838 Российская Федерация. Способ определения депрессорно-диспергирующих присадок в дизельном топливе заявл. 25.02.2021 // Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А., Киселева Н.В. заявитель ФГБОУ ВО «КубГУ». – 13 с.

9. Ватулина Е.С. Определение функциональных присадок в турбинном масле ТП-22С / Е.С. Ватулина, И.А. Колычев, Ю.А. Иванова // Сборник материалов III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием. Краснодар. 2017 г. – С.110.

10. Иванова Ю.А. Определение компонентов смазочно-охлаждающей жидкости методом ВЭЖХ / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Сборник материалов III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием. Краснодар. 2017 г. – С.118.

11. Иванова Ю.А. Аналитическая схема определения паров и аэрозолей смазочно-охлаждающей жидкости на основе высокоатомных спиртов – полиалкиленгликолей в сжатом технологическом воздухе / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Сборник материалы конференции «Высшее образование – техносферной безопасности Краснодарского края». Краснодар. 2017 г.– С.41-42.

12. Иванова Ю.А. Хроматографическое разделение и определение компонентов турбинного масла ТП-22С / Ю.А. Иванова, И.А. Колычев, Е.С. Ватулина, З. А. Темердашев // Сборник материалов V Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. Краснодар. 2018 г. – С. 111.

13. Иванова Ю.А. Изучение сорбционных свойств силикагеля в условиях очистки компримируемого газа от жидкостей / Ю.А. Иванова, Е.С. Аверина, З.А. Темердашев, И.А. Колычев // Сборник материалов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Санкт-Петербург. 2019 г. – С. 316.

14. Иванова Ю.А. Спектрофлуориметрическое определение антиокислительной присадки в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в компрессорах сжатого воздуха / Ю.А. Иванова, З.А. Темердашев., И.А. Колычев // Сборник материалов III Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар. 2019 г. – С. 183.

15. Иванова Ю.А. Аналитический контроль компонентов турбинного масла ТП-22С на модифицированном оксидом алюминия силикагелевом адсорбенте в технологическом процессе очистки природного газа / Ю.А. Иванова, Е.С. Аверина // Сборник материалов четвертой Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы». Улан-Удэ. 2020 г. – С. 311-313.

16. Иванова Ю.А. Определение депрессорно-диспергирующей присадки керофлукс 3699 в дизельном топливе методом гель-проникающей хроматографии / Ю.А. Иванова, Н.В. Киселева, И.А. Колычев // Сборник материалов IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» с международным участием. Краснодар. 2020 г. – С. 57.

17. Махоткина Д.А. Сорбционные характеристики сорбентов для твердофазной экстракции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из смазочных материалов / Д.А. Махоткина, Ю. А. Иванова, Н. В. Киселева // Сборник материалов VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых. Ростов-на-Дону. 2021 г. – С.241-243.

18. Ivanova Yu.A. Efficiency of the sorbent «florisil» for solid-phase extraction of viscous additives based on polyalkylmethacrylate / Yu. A. Ivanova, N.V. Kiseleva, D.A. Makhotkina // Collection of materials the XII international conference on chemistry for young scientists «Mendeleev 2021». Saint-Petersburg. – 2021. – P.70.

Автор выражает глубокую признательность за консультации и содействие к.х.н. И. А. Колычеву, сотрудникам УНПК «Аналит» и кафедры аналитической химии