

УДК 543.544.5.068.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ И МОЮЩИХ ПРИСАДОК В СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2023 г. З. А. Темердашев^а, *, Ю. А. Иванова^а, Д. А. Литвиненко^а, Д. А. Махоткина^а

^аКубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*E-mail: temza@kubsu.ru

Поступила в редакцию 26.07.2022 г.

После доработки 30.08.2022 г.

Принята к публикации 01.09.2022 г.

Предложена методика одновременного определения методом гель-проникающей хроматографии вязкостной и моющей присадок в синтетических маслах, включающая предварительную жидкостную экстракцию полярных присадок, твердофазную экстракцию полимерных присадок на модифицированном оксидом магния силикагеле из масляного рафината и последующее определение аналитов. Методика позволяет определять вязкостные и моющие присадки в свежих и отработанных синтетических моторных маслах, проводить контроль качества масел на разных стадиях эксплуатации, а также степени очистки масел при их регенерации. Оперативный контроль содержания присадок в процессе эксплуатации автомобильной техники позволит своевременно отследить динамику деградации моторного масла за период его использования и сформулировать рекомендации по его замене в системе. Методика апробирована при анализе свежих и отработанных всесезонных синтетических моторных масел Shell Helix Ultra 5W-30 и TP MAX Total 10W-40 и свежего всесезонного синтетического моторного масла Shell Rimula R5M 10W-40.

Ключевые слова: моющие присадки, вязкостные присадки, моторное масло, жидкостная экстракция, твердофазная экстракция, гель-проникающая хроматография.

DOI: 10.31857/S0044450223030143, EDN: FUNUPY

Смазочные материалы на синтетической основе обладают приемлемой экологической безопасностью и высокими эксплуатационными характеристиками [1, 2]. В состав этих масел в качестве основы чаще всего входят полиальфаолефины, сложные эфиры полиолов, карбоновых и дикарбоновых кислот, а также функциональные присадки, предназначенные для придания смазочному материалу новых свойств, способствующих улучшению технологических характеристик. Одними из важных эксплуатационных характеристик моторного масла являются вязкость и моющая способность, которые обусловлены составом и свойствами функциональных присадок. Сложность установления качества (деградации) моющих и вязкостных присадок заключается в том, что они являются высокомолекулярными соединениями, что усложняет процедуру их выявления [3–5].

Существующие методики определения моющих и вязкостных присадок в моторных маслах являются косвенными и характеризуются невысокой чувствительностью. Так, например, о наличии моющих присадок судят по величине “ще-

лочного числа” [6] или концентрации металлов (барий, кальций, цинк) в масле [7], а о вязкостных присадках — по величине кинетической или динамической вязкости [8]. При этом наличие в масле металлов, особенно в отработанных образцах, может быть обусловлено не только составом функциональных присадок, но и различными физико-химическими превращениями компонентов масла, происходящими в двигателе внутреннего сгорания.

Наиболее перспективными методами определения функциональных присадок данного типа являются спектрометрические и хроматографические методы. ТСХ-определение функциональных присадок позволяет проводить лишь качественный анализ масел [9], возможности методик ГХ-определения присадок ограничены высокими молекулярными массами аналитов [10], а также их термической неустойчивостью. Для определения структуры и концентрации вязкостных и моющих присадок часто применяют метод ИК-спектрометрии [11–13, 14–18], основным преимуществом которой является отсутствие пробоподготовки и

прямое детектирование аналитов в ячейке [13, 16, 17] или после их предварительного растворения в растворителе [18]. ИК-спектрометрическое детектирование моющих присадок в масле проводят в области 1400–1600 см⁻¹ [11–13], а вязкостных – 1650–1800 см⁻¹ [16–18].

Особенности строения моющих и вязкостных присадок требуют, чтобы метод их определения позволял наряду с концентрацией аналитов контролировать их молекулярно-массовые характеристики. Более полно этим критериям на сегодняшний день отвечает гель-проникающая хроматография (ГПХ) [16–18]. Основной сложностью проведения такого анализа является подготовка пробы, так как в состав пакета функциональных присадок, применяемого в синтетическом моторном масле, помимо вязкостной и моющей могут входить антиокислительная, противоизносная и другие типы присадок. Эти компоненты масла являются низкомолекулярными, полярными и слабополярными веществами и могут затруднить проведение анализа. Извлечение низкомолекулярных присадок из смазочных материалов, как правило, проводят предварительной жидкостно-жидкостной экстракцией (ЖЖЭ) [19–21].

Целью настоящей работы являлась разработка аналитической схемы одновременного определения вязкостных и моющих присадок в синтетических моторных маслах методом ГПХ с рефрактометрическим детектированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Использовали образцы свежих и отработанных всесезонных синтетических моторных масел Shell Helix Ultra 5W-30 и TP MAX Total 10W-40, свежее всесезонное синтетическое моторное масло Shell Rimula R5M 10W-40, товарные вязкостные присадки полиметилметакрилат “Д” (ПМА “Д”) и Максойл В, моющую присадку Детерсол-140 (Д-140), предоставленные ПАО “Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке” (Самара).

Материалы и реактивы. Использовали гексан сорт 2 (Криохром, Россия); ацетон х. ч. (Экос, Россия); ацетонитрил сорт 5 (Криохром, Россия); трихлорметан х. ч. (Экос, Россия); метанол ос. ч. (Экос, Россия); четыреххлористый углерод ос. ч. (Экос, Россия); аналитические стандарты полистирола для ГПХ (1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000, 70000 и 100000 Да) (Sigma-Aldrich, Германия).

Твердофазную экстракцию аналитов проводили на концентрирующих патронах Диапак силикагель (ЗАО “БиоХимМак СТ”, Россия), гидроксисилированном силикагеле Silica Gel 60 (Merck, Германия) и модифицированном оксидом маг-

ния сорбенте на основе силикагеля Florisil 60-100 (Carlo Erba, Франция).

Для ТСХ-исследования масел использовали пластины Sorbfil (ЗАО “Сорбполимер”, Россия), 2%-ный раствор формальдегида в H₂SO₄ (формалин-серная кислота, ФСК), 0.05%-ный раствор дитизона в хлороформе.

Научное и вспомогательное оборудование. Хроматографические исследования и определение высокомолекулярных функциональных присадок в моторных маслах проводили на хроматографе LC 20 Prominence (Shimadzu, Япония) с дегазатором DGU20A5, насосом LC20AD, автоматическим дозатором SIL-20A, термостатом колонок CTO-20AC и рефрактометрическим детектором RID-20A.

Идентификацию аналитов в испытуемых образцах проводили на ИК-Фурье-спектрометре IR-Prestige-21 (Shimadzu, Япония).

В качестве вспомогательного оборудования использовали генератор азота LCMS30-1 (Dornick Hunter, США) и настольную центрифугу Eppendorf AG.

Методики исследований. *Жидкостно-жидкостная экстракция низкомолекулярных функциональных присадок из моторного масла.* В делительную воронку с притертой пробкой емк. 50 мл помещали 10 мл моторного масла и 5 мл ацетонитрила. Смесь энергично встряхивали в течение 30 мин, после расслаивания отделяли ацетонитрильный слой с полярными низкомолекулярными присадками от масляной фазы, состоящей из компонентов основы и неполярных или слабополярных полимерных присадок. Далее масляную фазу (рафинат) подвергали твердофазной экстракции для извлечения вязкостной присадки.

Твердофазная экстракция высокомолекулярных функциональных присадок. Концентрирующий патрон с 0.5 г сорбента Florisil 60-100 предварительно кондиционировали 1 мл гексана, далее в систему вводили 0.2 мл рафината и проводили элюирование высокомолекулярных присадок различными объемами смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) от 0.3 до 3 мл с шагом 0.3 мл. Элюаты высушивали в токе азота до полного удаления растворителя, затем сухой остаток растворяли в 1 мл смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) и анализировали по методике ГПХ. Подробная информация по условиям хроматографирования аналитов представлена в работе [18].

ГПХ-анализ высокомолекулярных функциональных присадок. Анализ функциональных присадок, извлеченных из исследуемого образца моторного масла, калибровку хроматографической системы и определение товарных вязкостных присадок проводили методом гель-проникающей хроматографии с рефрактометрическим детектированием.

ем. Условия анализа: колонка Phenogel (Phenomenex, США), диаметр частиц сорбента 5 мкм (300×7.8 мм), элюент — гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему), скорость потока 1 мл/мин, температура термостата колонки и детектора 30°C, объем вводимой пробы 10 мкл.

Определение молекулярно-массовых характеристик исследуемых образцов. Для построения градуировочной кривой хроматографической системы навеску стандартного образца полистирола 0.100 г растворяли в 10 мл смеси гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему) и анализировали методом гель-проникающей хроматографии. Для построения градуировочной кривой использовали стандартные образцы полистирола для ГПХ с молекулярными массами 1000, 2000, 4000, 10000, 30000, 50000, 70000 и 100000 Да. По полученным хроматограммам и градуировочной зависимости 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). Для каждого стандартного образца полистирола регистрировался один пик. Из хроматограмм определяли время удерживания стандарта полистирола в вершине пика и строили градуировочную зависимость в координатах логарифм молекулярной массы ($\lg M_p$) — время удерживания аналита (t_R).

ИК-спектрометрическая идентификация высокомолекулярных функциональных присадок в моторном масле. Образцы исследовали после предварительного растворения 1 мл фракции масла в 3 мл четыреххлористого углерода в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешающей способностью 1 см^{-1} и погрешностью фотометрирования не более 1% с использованием абсорбционной кюветы с толщиной поглощающего слоя 0.1 мм и окнами из бромида калия [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения концентрации и молекулярно-массовых характеристик полимерных соединений вязкостных и моющих присадок методом гель-проникающей хроматографии извлекали аналиты из масляной композиции. Предварительно проводили ЖЖЭ низкомолекулярных полярных и слабополярных функциональных присадок наиболее часто применяемыми для этих целей растворителями (ацетонитрил, вода, метанол) и смесями на их основе [22, 23]. Степень экстракции аналитов контролировали ТСХ-анализом рафината после ЖЖЭ. Для этого аликвоты исследуемых рафинатов наносили на пластину Sorbfil без УФ-индикатора, после чего проводили разделение компонентов масла с использованием гексана в качестве элюента. После

высушивания пластины обрабатывали различными проявителями согласно методике [9]. При обработке пластины реактивом ФСК наблюдали пятна красного цвета в области $R_f = 0.03$, соответствующие антиокислительным беззольным присадкам, представленным пространственно затрудненными фенолами [9]. Кроме того, после обработки ФСК на старте пластины наблюдали гидрофобный след, указывающий на присутствие вязкостной присадки полимерной природы. После обработки 0.05%-ным раствором дитизона в хлороформе на старте пластины получили пятна розового цвета, соответствующие дитиофосфатам цинка [24]. Критерием ЖЖЭ вязкостной присадки полимерной природы являлось отсутствие дитиофосфата цинка в рафинатах в условиях извлечения аналита. Наличие/отсутствие дитиофосфата цинка в рафинатах контролировали методом ТСХ. Из всех изученных для этих целей экстрагентов (ацетонитрил, вода, метанол и смеси на их основе) оптимальным оказался ацетонитрил в объемном соотношении с маслом 1 : 2. Жидкостно-жидкостную экстракцию проводили в делительной воронке при непрерывном встряхивании в течение 30 мин. ТСХ-анализ показал, что в этих условиях ряд фенольных присадок остается в рафинатах моторных масел, что затрудняет дальнейшее определение вязкостной и моющей присадок. Полученные данные позволили заключить, что с помощью ЖЖЭ полярные присадки извлекаются неполностью, а получаемые рафинаты не отвечают требованиям для последующего анализа методом ГПХ.

Привлекательным методом представляется твердофазная экстракция (ТФЭ), позволяющая сорбировать аналиты, тем самым отделяя их от матрицы. Для твердофазного извлечения полимерных функциональных присадок изучили возможность использования сорбентов на основе модифицированного силикагеля, так как степень извлечения аналитов с немодифицированного сорбента (гидроксидированного силикагеля, Диапак-силикагеля) невысока [25]. С учетом результатов исследования [26] изучили сорбционные характеристики сорбента на основе модифицированного оксидом магния силикагеля (Florisil 60-100) для определения вязкостных присадок по отношению к полимерным функциональным присадкам с высокой молекулярной массой и сравнили их с характеристиками наиболее часто применяемого для этих целей гидроксидированного силикагеля [25]. Применение этих сорбентов в сочетании с неполярным или слабополярным элюентом позволило сорбировать содержащиеся в рафинате более полярные молекулы, отделяя их от определяемых компонентов. Сорбционные характеристики сорбентов изучили относительно вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата, обладающих более высо-

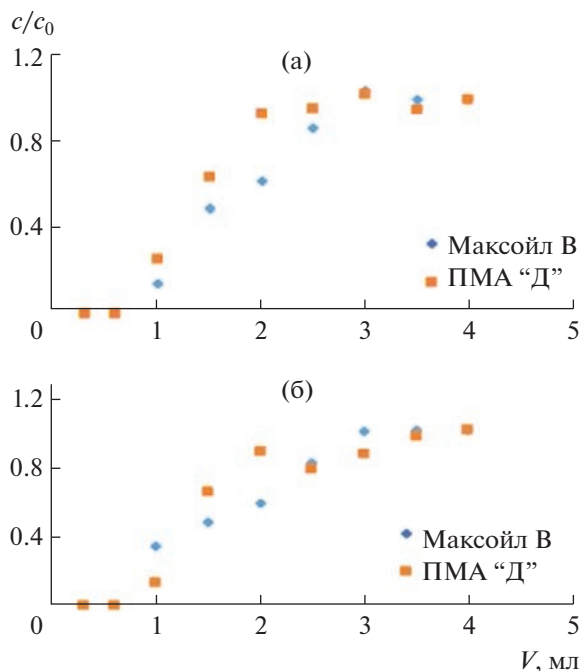


Рис. 1. Выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата на сорбенте Florisil 60-100 с использованием смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) (а) и гексана (б).

кой молекулярной массой по сравнению с моющими присадками.

Особенности определения полимерных функциональных присадок в маслах методом гель-проникающей хроматографии, выбор сорбционных материалов для твердофазной экстракции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из смазочных материалов обсуждены в работах [18, 25]. Изучены условия сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с учетом их растворимости в различных растворителях и смесях на их основе [18]. Прямой анализ элюата после ТФЭ методом ГПХ без стадии повторного растворения в растворителе, совместимом с материалом сорбента колонки, возможен при использовании элюента состава гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) [25].

Для сорбента на основе модифицированного оксидом магния силикагеля (Florisil 60-100) получили выходные динамические кривые сорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с использованием в качестве растворителей смеси гексан–трихлорметан и гексана (рис. 1). Навеску товарной вязкостной присадки массой 0.100 г растворяли в 10 мл растворителя, пропускали через подготовленный сорбент со скоростью 1 мл/мин и отбирали элюаты порциями от 0.1 до 4 мл с шагом 0.3 или 0.5 мл. Элюаты сушили в токе азота до полного удаления раство-

рителя, сухой остаток растворяли в 1 мл смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) и определяли содержание присадки в соответствующих фракциях методом ГПХ. Для расчета концентрации аналита в качестве внешнего стандарта использовали модельный раствор соответствующей функциональной присадки.

По полученным данным строили динамические кривые сорбции вязкостных присадок, по которым графически определяли сорбционные характеристики сорбента (рис. 1). По предложенным авторами работ [25, 27] формулам рассчитали динамические характеристики – число теоретических тарелок (ЧТТ) сорбентов (N) и динамическую емкость:

$$N = \frac{V_R(V_R - \sigma_v)}{\sigma_v^2}, \quad (1)$$

$$ДЕ = \frac{V_B c}{m}, \quad (2)$$

где σ_v – стандартное отклонение на выходной динамической кривой сорбции; c – концентрация аналита, г/мл³; m – масса сорбента, г; V_R – объем удерживания; V_B – “объем до проскока”

“Объемы до проскока” для Максойл В и ПМА “Д” с использованием сорбента Florisil 60-100 составили 0.8 и 0.7 мл для смеси гексана и трихлорметана, 0.8 и 0.9 мл для гексана соответственно. При использовании в качестве сорбента гидроксильированного силикагеля для присадки ПМА “Д” “объемы до проскока” составили 1.5 мл для смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему) и 1.7 мл для гексана; для присадки Максойл В – 1.9 и 2.25 мл соответственно [25]. Более низкие значения ЧТТ и “объемов до проскока” сорбента на основе модифицированного оксидом магния силикагеля по сравнению с гидроксильированным силикагелем свидетельствуют о его умеренной сорбционной активности по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата (табл. 1).

Сорбционные параметры сорбента Florisil 60-100 по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата показали, что сорбционная емкость и ЧТТ при растворении обоих типов товарных присадок в *n*-гексане выше, чем при использовании более полярной смеси гексан–трихлорметан (7 : 3, по объему). Это, по-видимому, обусловлено неполярной природой *n*-гексана и его низкой способностью к десорбции слабополярных макромолекул на основе полиалкилметакрилата с поверхности полярного сорбента. Механизм сорбции слабополярных макромолекул на основе полиалкилметакрилата в большей степени определяется водородными и ионными связями и в меньшей степени силами Ван-дер-Ваальса. Можно предположить, что

Таблица 1. Основные сорбционные параметры сорбента Florisil 60-100 по отношению к вязкостным присадкам на основе полиалкилметакрилата ($n = 5$, $P = 0.95$)

Растворитель	Присадка	V_R , мл	V_B , мл	V_E , мл	N	σ_V , мл	ДЕ, г на 1 г сорбента
Смесь гексан—хлороформ (7 : 3, по объему)	Максойл В	1.52 ± 0.12	0.80 ± 0.05	2.81 ± 0.19	2	0.72	0.0115 ± 0.0019
	ПМА “Д”	1.34 ± 0.10	0.73 ± 0.08	2.74 ± 0.21	3	0.61	0.0104 ± 0.0015
Гексан	Максойл В	1.65 ± 0.17	0.85 ± 0.06	3.02 ± 0.25	3	0.8	0.0120 ± 0.0023
	ПМА “Д”	1.49 ± 0.10	0.92 ± 0.03	3.9 ± 0.3	4	0.57	0.0110 ± 0.0017

Примечание: V_R — объем удерживания; V_B — “объем до проскока”; V_E — равновесный объем; σ_V — стандартное отклонение на выходной динамической кривой сорбции, N — число теоретических тарелок.

сорбция на модифицированном оксидом магния силикагеле регулируется донорно-акцепторным взаимодействием кислотных активных центров сорбента в виде силанольных групп и Mg^{2+} с протонодонорными группировками в молекулах аналита.

Процесс десорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с гидроксированного силикагеля и сорбента Florisil 60-100 (рис. 2) изучали по кривым их десорбции с использованием ацетона и смеси гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему). Чистоту полученных экстрактов контролировали ИК-спектрометрически. Наибольшей элюирующей силой обладает смесь гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему), ее использование позволило достичь более высоких значений степени извлечения аналитов (рис. 2).

Важным параметром при определении аналитов является степень их извлечения с сорбента. Степень извлечения вязкостных присадок Максойл В и ПМА “Д” с сорбента Florisil 60-100 определяли по кривым их десорбции. Степень извлечения товарных вязкостных присадок Максойл В и ПМА “Д” при оптимальном объеме ацетона (3.5 мл) составила $64 \pm 2\%$ и $68 \pm 3\%$ соответственно, при использовании менее полярного элюента — смеси гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему) — $83 \pm 2\%$ и $98 \pm 1\%$ (табл. 2). Высокая степень извлечения аналитов с использованием в качестве элюента менее полярной смеси растворителей (гексана и трихлорметана) можно объяснить слабополярным характером макромолекул полиалкилметакрилата и, как следствие, их высоким сродством к данному элюенту. При этом степень извлечения товарных вязкостных присадок Максойл В и ПМА “Д” с гидроксированного силикагеля при оптимальном объеме ацетона (1.5 мл) составила $45 \pm 3\%$ и $103 \pm 4\%$ соответственно, а с использованием смеси гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему) при объеме элюента 2.5 мл — $35 \pm 2\%$ и $86 \pm 3\%$. Погрешность измерения представленных данных рассчитана для пяти параллельных измерений при доверительной вероятности 0.95. Меньшая сорбционная

способность модифицированного оксидом магния силикагеля и увеличенная десорбция по сравнению с гидроксированным силикагелем объясняются меньшим числом сорбционных центров у сорбента Florisil 60-100, что обусловлено наличием оксида магния в его составе. Немаловажным фактором также является размер частиц сорбента Florisil, который чаще других сорбентов используют для работы с высоковязкими веществами [27].

С учетом полученных данных можно заключить, что схема извлечения вязкостных и моющих присадок из синтетических моторных масел должна включать ЖЖЭ ацетонитрилом и последующую ТФЭ функциональных присадок смесью гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему) из полученного рафината на сорбенте Florisil.

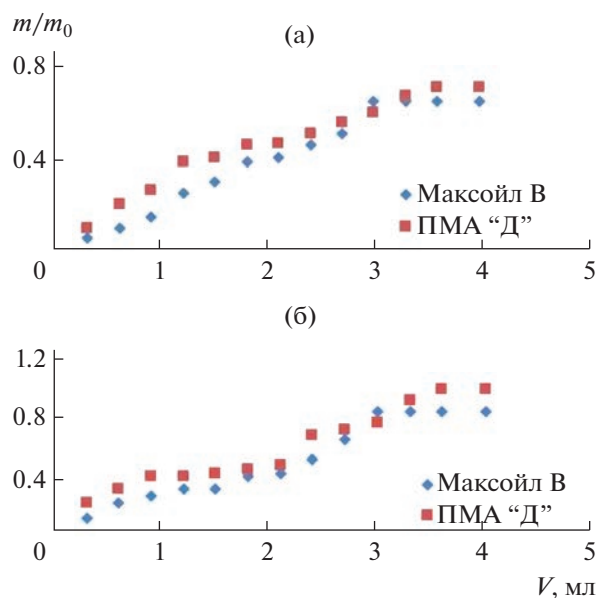


Рис. 2. Кривые десорбции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата с сорбента Florisil 60-100 ацетоном (а) и смесью гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему) (б).

Таблица 2. Параметры десорбции вязкостных присадок с сорбента Florisil 60-100 ($n = 5$, $P = 0.95$)

Растворитель	Присадка	V , см ³	R , %
Ацетон	Максойл В	3.0	64 ± 2
	ПМА “Д”	3.5	68 ± 3
Гексан—трихлорметан (7 : 3, по объему)	Максойл В	3.0	83 ± 2
	ПМА “Д”	3.5	98 ± 1

Примечание: V — оптимальный объем элюента для десорбции, R — степень извлечения аналита.

Вязкостные и моющие присадки в реальных образцах моторных масел определяли путем предварительного извлечения аналитов по описанной выше схеме и последующего анализа экстрактов методом ГПХ с рефрактометрическим детектированием. На полученных хроматограммах регистрировали два пика полимерных веществ с временами удерживания 5.9 и 11.4 мин (рис. 3). Анализ хроматограмм с использованием градуировочной кривой позволил рассчитать молекулярно-массовые характеристики присадок, извлеченных из образцов синтетических масел (табл. 3).

Для идентификации функциональных групп вязкостной и моющей присадок провели ИК-спектрометрический анализ фракций моторного масла Shell Helix Ultra 5W-30, собранных на 5–6 и 11–12 минутах хроматографирования. Для этого экстракт пропускали через хроматографическую колонку при расходе элюента (смесь гексан—трихлорметан (7 : 3) по объему) 1 мл/мин, обеспечивавшем высокую эффективность разделения и экспрессный анализ без потери селективности, детектировали полимерное вещество и на выходе в отдельные колбы в течение 2 мин собирали

фракции аналитов, после чего их высушивали в токе азота и повторно растворяли в 3 мл четыреххлористого углерода.

В ИК-спектре фракции, собранной на 5–6 минуте, присутствует характеристический пик с максимумом при 1725 см^{-1} , соответствующий валентным колебаниям карбонильных связей ($\text{C}=\text{O}$) в сложноэфирных группах [18, 29, 30]. Это свидетельствует о том, что вязкостная присадка содержит сложные эфиры метакриловой или акриловой кислот (рис. 4). В ИК-спектре отобранной на 11–12 минуте фракции хроматографирования наблюдали абсорбцию при $1450\text{--}1550\text{ см}^{-1}$, соответствующую салицилатам [12], используемым в качестве моющих присадок. Исходя из полученных результатов, можно заключить, что данная присадка является моющей, содержащей салицилатные группы (рис. 5).

Представляла несомненный интерес оценка влияния качества моторного масла на динамику снижения его эксплуатационных характеристик. Для этого изучили возможность применения разработанной методики одновременного определения моющих и вязкостных присадок для оценки эксплуатационных характеристик отработанных синтетических масел. Механические примеси в составе отработанных синтетических масел предварительно удаляли центрифугированием полученного десорбата в течение 10 мин. После ЖЖЭ и ТФЭ полученные экстракты анализировали методом ГПХ (рис. 6). Далее с использованием товарных присадок ПМА “Д” и Д-140 в качестве внешнего стандарта рассчитали содержания функциональных присадок в свежих и отработанных маслах (табл. 4). Видно, что в период эксплуатации снижаются концентрации моющей и вязкостной присадок в моторном масле. По-видимому, это связано с тем, что моющие присадки расходуются на нейтрализацию кислотных со-

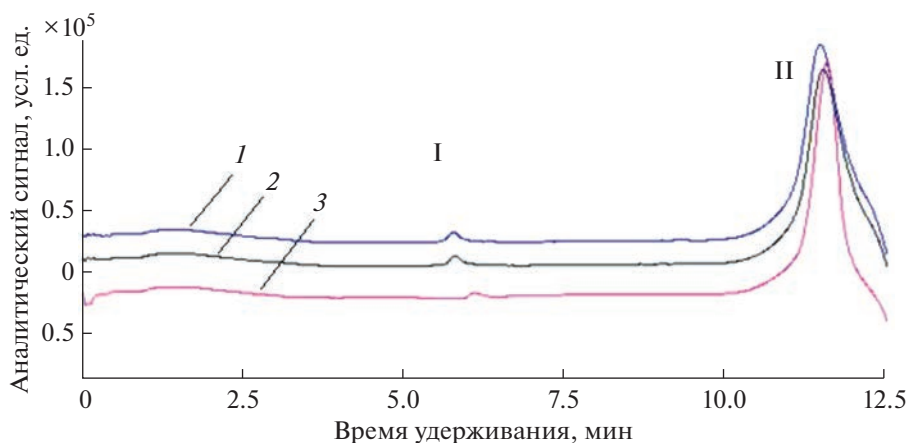


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов свежих синтетических моторных масел TP MAX Total 10W-40 (1), Shell Helix Ultra 5W-30 (2), Shell Rimula R5M 10W-40 (3); I — вязкостная присадка, II — моющая присадка.

Таблица 3. Молекулярно-массовые характеристики вязкостной и моющей присадок, эквивалентные полистиролу ($n = 5$, $P = 0.95$)

Масло	M_n , Да	M_w , Да	M_w/M_n
Вязкостная присадка			
Shell Helix Ultra 5W-30	91400 ± 400	92200 ± 500	1.0087 ± 0.019
Shell Rimula R5M 10W-40	92600 ± 500	94000 ± 500	1.0151 ± 0.018
TP MAX Total 10W-40	93900 ± 500	95200 ± 500	1.0138 ± 0.015
Моющая присадка			
Shell Helix Ultra 5W-30	1560 ± 10	1795 ± 15	1.1506 ± 0.017
Shell Rimula R5M 10W-40	1455 ± 10	1645 ± 15	1.1305 ± 0.020
TP MAX Total 10W-40	1515 ± 10	1725 ± 10	1.1386 ± 0.023

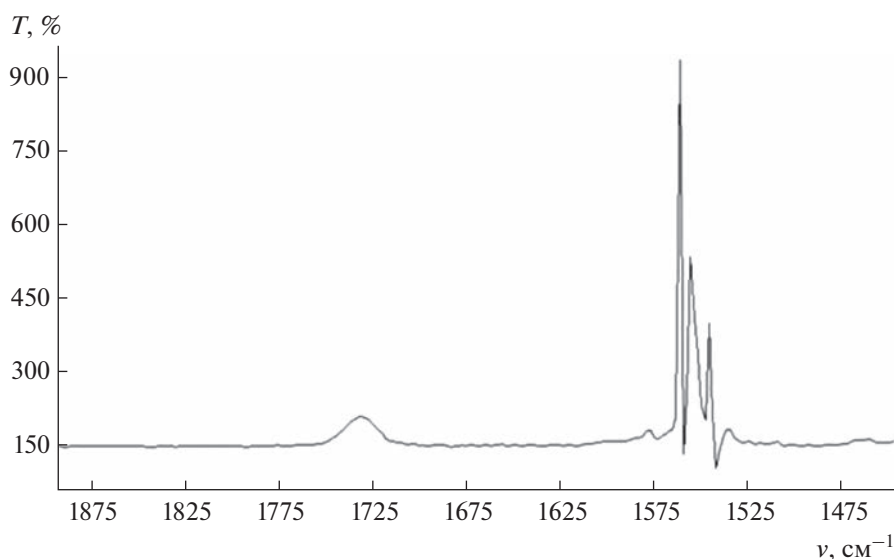
Примечание: M_n , M_w – среднечисловая и среднемассовая молекулярные массы соответственно, M_w/M_n – индекс полидисперсности.

Таблица 4. Концентрация присадок в различных образцах свежих и отработанных всесезонных синтетических масел ($n = 5$, $P = 0.95$)

Образец масла	Содержание присадки, мас. %	
	вязкостная	моющая
Shell Helix Ultra 5W-30 (свежее)	1.64 ± 0.08	3.44 ± 0.17
Shell Helix Ultra 5W-30 (пробег 10 тыс. км)	1.45 ± 0.07	2.64 ± 0.13
TP MAX Total 10W-40 (свежее)	1.50 ± 0.07	3.67 ± 0.18
TP MAX Total 10W-40 (пробег 20 тыс. км)	1.14 ± 0.05	3.40 ± 0.17

единений, а вязкостные разлагаются при высоких температурах. При этом обе присадки присутствуют в достаточном количестве в отработанных маслах. Степень изменения концентрации при-

садок для различных масел неодинакова, она зависит от пробега автомобиля и режима его работы. Моторное масло Shell Helix Ultra 5W-30 используют для автомобильной техники, а TP MAX

**Рис. 4.** ИК-спектр фракции моторного масла Shell Helix Ultra 5W-30, собранной на 5–6 минуте хроматографирования.

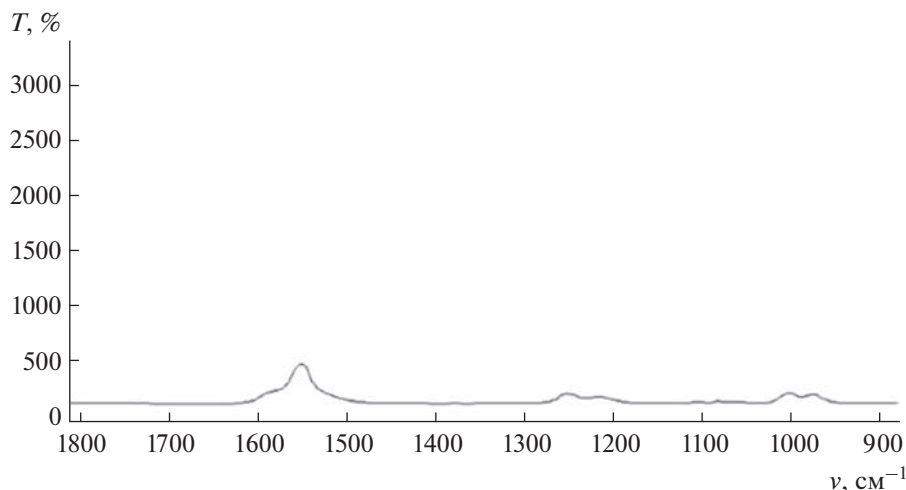


Рис. 5. ИК-спектр фракции моторного масла Shell Helix Ultra 5W-30, собранной на 11–12 минуте хроматографирования.

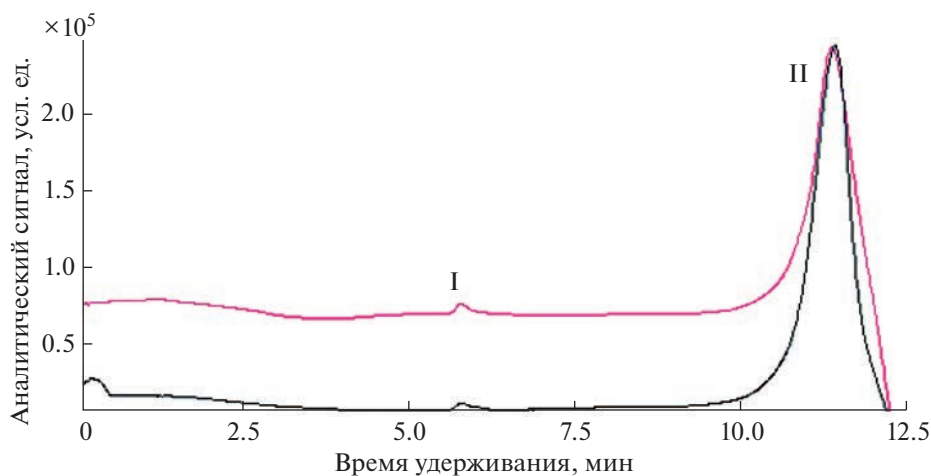


Рис. 6. Хроматограммы экстрактов отработанных синтетических моторных масел Shell Helix Ultra 5W-30 (1) и TP MAX Total 10W-40 (2); I – вязкостная присадка, II – моющая присадка.

Total 10W-40 – для грузоподъемной, поэтому степень отработанности присадок для них отличается даже при одинаковом пробеге автомобиля.

* * *

Разработанная методика одновременного определения вязкостной и моющей присадок в синтетических маслах методом гель-проникающей хроматографии включает жидкостную экстракцию полярных присадок, твердофазную экстракцию полимерных присадок на модифицированном оксидом магния силикагеле из масляного рафината и последующее определение аналитов. Методика позволяет определять вязкостные и

моющие присадки в свежих и отработанных синтетических моторных маслах, использовать ее для контроля качества масел на разных стадиях его эксплуатации, а также для выявления степени очистки масел при их регенерации. Оперативный контроль содержаний присадок в процессе эксплуатации автомобильной техники позволит своевременно отследить динамику деградации моторного масла за период его использования и сформулировать рекомендации по его замене в системе.

Данная работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балтенас Р. Моторные масла. Производство. Свойства. Классификация. Применение. М.: Альфа-Лаб, 2000. 272 с.
2. Kajdas D., Brown A.J., Jilbert D., Lamb G. Industrial Lubricants: Chemistry and Technology of Lubricants. 3rd Ed. London, 2010. P. 239.
3. Резников В.Д., Шестаковская Т.В., Довгопол Е.Е., Ченурова М.Б. Зарубежные масла, смазки, присадки, технические жидкости. М.: Техинформ, 2005. 280 с.
4. Ahmed N.S., Nassar A.M., Abdel-Hameed H.S. Preparation, characterization, and evaluation of some ashless detergent/dispersant additives for lubricating engine oil // Appl. Petrochem. Res. 2016. V. 6. P. 49. <https://doi.org/10.1007/s13203-015-0110-5>
5. Adam B., Mark B., Jeno H. Development of multifunctional detergent-dispersant additives based on fatty acid methyl ester for diesel and biodiesel fuel // Biodiesel — quality, emissions and by-products. 2011. P. 153. <https://doi.org/10.5772/27117>
6. ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. Минск: Межгосударственный стандарт, 1996. 17 с.
7. ГОСТ 13538-68. Присадки и масла с присадками. Метод определения содержания бария, кальция и цинка комплексонометрическим титрованием. М.: Издательство стандартов, 1999. 11 с.
8. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкостей. М.: Росийский институт стандартизации, 2021. 57 с.
9. Тагиров Т.К. Методика определения присадок в смазочных материалах методом тонкослойной хроматографии. М.: Рос. Фед. центр суд. экспертизы, 2007. 27 с.
10. Ахмедов Р.Л., Кравцова С.С., Дычко К.А., Рамусь И.В. Применение твердофазной экстракции для определения присадок в автомобильных смазочных маслах методом ГХ/МС // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 4. С. 532. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.4.001>
11. Винокуров В.А., Фролов В.И., Любименко В.А. Моющие присадки к автомобильным бензинам и их количественное определение // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2010. № 3. С. 21.
12. Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф., Федорова А.В. Моющие присадки к автомобильным бензинам // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 1. С. 23.
13. Мартапов А.С., Приваленко А.Н., Алаторцев Е.И. Способ определения количества присадки Детерсол-140 в моторных маслах для автомобильной техники. Патент РФ № 2304281. Заявка 2006113275/04 от 20.04.2006, опубл. 10.08.2007.
14. Приваленко А.Н., Красная Л.В., Чернышова А.В. Разработка методов количественного определения присадки Keroflux 5686 в дизельных топливах методами инфракрасной спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2018. № 7. С. 23.
15. Гришин Д.Ф. Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы (обзор) // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050094>
16. Красная Л.В., Чернышева А.В., Гаврилов П.А. Определение загущающей присадки “Максойл В3-011” в гидравлических маслах методами ИК-спектроскопии и ВЭЖХ // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 68.
17. Красная Л.В., Чернышова А.В., Приваленко А.Н. Разработка методов оценки качества присадки МАКСОЙЛ В3-011 в составе гидравлического масла АМГ-10 с применением оптической микроскопии, ИК-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии // Труды 25 ГосНИИ МО РФ. 2018. № 58. С. 363.
18. Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Колычев И.А., Киселева Н.В. Определение полимерных функциональных присадок в дизельном топливе методом гелепроникающей хроматографии // Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 1. С. 53. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.003>
19. Зайцев С.В., Кишиневский В.А., Шуляк И.Д. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. Т. 2. № 6(74). С. 21. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.40896>
20. Рудаков О.Б., Фан В.Т., Подолина Е.А., Харитонова Л.А. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 141.
21. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ОР-ГРЭС, 1997. 8 с.
22. Khorramian B.A., Iyer G.R., Kodali S., Natarajan P., Tupil R. Review of antiwear additives for crankcase oils // Wear. 1993. V. 169. № 1. P. 87. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(93\)90394-2](https://doi.org/10.1016/0043-1648(93)90394-2)
23. Hardy D.R., Black B.H., Wechter M.A. Quantitative determination of corrosion inhibitors in Middle distillate jet fuels by gel permeation chromatography // J. Chromatogr. A. 1986. V. 366. P. 3. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)93483-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)93483-1)
24. Темердашев З.А., Колычев И.А., Артюх Е.В., Киселева Н.В., Занозина И.И. Экстракция и хроматографическое определение дитиофосфатов цинка в моторных маслах // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 7. С. 693. <https://doi.org/10.7868/S004445021507018X>
25. Иванова Ю.А., Темердашев З.А., Киселева Н.В., Махоткина Д.А. Сорбционные материалы для твердофазной экстракции вязкостных присадок на основе полиалкилметакрилата из смазочных материалов // Сорбционные и хроматографические

- процессы. 2021. Т. 21. № 3. С. 297.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3463>
26. Fangmin H., Roset. R. Isolation of polybutenylsuccinimide-type dispersant from monograde and multigrade lubricating oils by classical liquid adsorption chromatography on a Florisil column // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V. 314. P. 161.
[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00267-4](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00267-4)
27. Bielicka-Daszkiewicz K., Voelkel A. Theoretical and experimental methods of determination of the breakthrough volume of SPE sorbents // *Talanta*. 2009. V. 80. № 2. P. 614.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.09.084>
28. ГОСТ Р 57268.1—2016. Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 1. Основы метода. М: Стандартинформ, 2016. 22 с.
29. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
30. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Химический факультет МГУ, 2012. 55 с.