

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

**Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"**

Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А.

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Электронный учебно-методический комплекс

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Учебные дисциплины: «Химия нефти»

Специальности, направления: Направление подготовки 020100 «Химия», специальности 020101 «Химия», 020801 «Экология»

Нижний Новгород
2010

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА. Ильичев И.С., Лазарев М.А., Щепалов А.А. Электронный учебно-методический комплекс. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 163 с.

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса.

В настоящем учебно-методическом комплексе рассмотрены основные физические методы исследования, применяемые анализа продуктов нефтехимического синтеза: спектральные и хроматографические методы, а также стандартизованные ГОСТом. В частности, приведены физические основы методов инфракрасной, ультрафиолетовой (и видимой) спектроскопии, метода комбинационного рассеяния света, высокоэффективной жидкостной хроматографии, устройства приборов, методики снятия спектров и хроматограмм, способы их описания и краткие рекомендации к их обработке. В конце каждой главы приведены примеры решения задач и лабораторные работы.

Электронный учебно-методический комплекс предназначен для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия» и 020801 «Экология», изучающих курс «Химия нефти».

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	6
1.1 Физические основы спектральных методов исследования	7
1.2 Инфракрасная (ИК) спектроскопия	11
1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР, Raman)	24
1.4 Спектроскопия в ультрафиолетовом (УФ) и видимом свете	25
1.5 Примеры типовых задач на качественный и количественный анализ	31
2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ	33
2.1 Физические основы метода	33
2.2 Колоночная хроматография	35
2.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)	36
3. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ВЭЖХ К АНАЛИЗУ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ	68
3.1 Принципы качественного хроматографического анализа	68
3.2 Принципы количественного анализа	72
3.3 Стратегия и тактика анализа органических смесей	77
3.3 Практическая часть	83
3.3.1 Определение полициклических ароматических соединений в дизельном топливе с помощью нормально-фазовой хроматографии (НФХ) на основе методики ИП-391/95	83
3.3.2 Определение содержания производных фурана в электроизоляционных маслах с помощью обращенно-фазовой хроматографии (ОФХ)	86
4. СТАНДАРТИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	88
4.1 Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах	88
4.1.1 Качественные методы определения содержания воды	90
4.1.2 Количественные методы определения содержания воды	91
4.1.3 Практическая часть	93
4.2 Определение кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах	99

4.2.1 Качественные методы определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах	99
4.2.2 Количественные методы определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах	100
4.2.3 Практическая часть	101
4.3 Высокотемпературные эксплуатационные свойства нефти и нефтепродуктов	105
4.3.1 Метод определения температуры вспышки в открытом тигле (ГОСТ 4333-87)	108
4.3.2 Метод определения температуры вспышки жидкостей в закрытом тигле (ГОСТ 6356-75)	111
4.4 Вязкостные характеристики нефтепродуктов	114
4.4.1 Способы определения вязкости	120
4.4.2 Практическая часть	121
4.5 Определение октанового числа моторных топлив	126
4.5.1 Детонационная стойкость моторных топлив	126
4.5.2 Получение товарных бензинов. Нефтепереработка	128
4.5.3 Способы повышения детонационной стойкости бензинов	130
4.5.4 Описание установки УИТ-85М	134
4.5.5 Методика определения октановых чисел при помощи установки УИТ-85М	138
4.6 Определение трибологических характеристик масел на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1	141
4.6.1 Принцип действия ЧМТ-1	141
4.6.2 Методика определения трибологических характеристик с использованием ЧМТ-1	143
Приложения	148
Литература	161

ВВЕДЕНИЕ

Знание химического и фракционного состава нефтей необходимо для выбора наиболее оптимальных направлений процессов нефтепереработки, расчета мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для решения задач, связанных с геологией нефти и нефтедобычей.

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций: элементный, индивидуальный, групповой и структурно-групповой. Развитие современных физико-химических методов анализа смесей позволило перейти от определения элементного состава нефтей к исследованиям группового и индивидуального состава нефтяных фракций. На сегодняшний день разработаны методы изучения индивидуального состава нефтяных газов и бензиновых фракций, группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газойлевых фракций.

Качественный анализ нефтепродуктов (например, при таможенном контроле), а также контроль их качества представляет собой весьма важную, но порой достаточно сложную задачу. Для ее решения привлекаются стандартизированные методы анализа (используемые, в основном, для контроля качества нефтепродуктов, включая моторные испытания). Однако существующие официальные методы (по ГОСТ) порой трудоемки и длительны. Альтернативой стандартным методам с точки зрения оперативного контроля, а также с точки зрения дополнительного источника информации служат физико-химические методы анализа, основанные на разделении (хроматография) и/или последующем определении (спектроскопия) состава и строения как индивидуальных соединений нефтяного происхождения, так и смесей, к которым, в частности, относятся нефтяные фракции и нефтепродукты, получаемые при переработке сырой нефти.

Данный учебно-методический комплекс является попыткой систематизации знаний теоретического и прикладного характера о современных методах анализа органических соединений и их смесей как природного, так и искусственного происхождения. Он включает описание некоторых методов, принятых Госстандартом как основных, а также наиболее применяемых в современном научном мире методов спектроскопии и хроматографии.

1. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Спектральные методы анализа, к которым относятся ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия, широко применяются при анализе нефтей.

Метод УФ-спектроскопии очень перспективен для анализа и контроля качества нефтепродуктов: внедрение его дает возможность вести контроль за изменением состава в процессах переработки, определять содержание аренов в отдельных фракциях нефтей, оценивать качество нефтепродуктов, идентифицировать сырые нефти, контролировать загрязнение окружающей среды нефтепродуктами. УФ-спектроскопию целесообразно использовать для анализа полиеновых и ароматических структур. Анализ продуктов термической переработки нефтяных фракций, проведенный с помощью УФ-спектроскопии, однозначно покажет присутствие или отсутствие полиенов. Кроме того, можно оценить качественный состав, а иногда и количественный состав данных фракций. Благодаря высокой чувствительности УФ-спектроскопия находит применение для определения следовых количеств аренов в неароматических продуктах. УФ-спектры аренов существенно различаются в зависимости от числа циклов и характера их конденсации. На основе усредненных спектральных данных по ароматическим ядрам разного типа можно провести расчет массового содержания бензольных, нафталиновых и фенантроновых углеводородов. В частности, существует строгое ограничение на содержание бензола в бензине и дизельном топливе. По скорости проведения контроля качества топлив УФ-спектроскопия превосходит стандартизированные методы. Аналогичные подходы существуют и для определения содержания в нефтяных фракциях антраценовых, пиреновых, хризеновых углеводородов. Это позволит, например, определить наличие бензпирена в парафине, поставляемом в пищевую промышленность.

Инфракрасную спектроскопию можно использовать для определения типа нефтей. По отношению сигналов колебания аренов и алканов определяется такой показатель, как ароматизированность нефтей.

Применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа алкано-циклоалкановых фракций позволяет получать качественные и количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам поглощения ведут расчет среднего содержания метиленовых групп в алкильных цепях различной длины. По полученным данным можно приблизительно оценить степень разветвленности алифатических цепей, которая связана с октановым числом топлив.

Достаточно широко используют ИК-спектроскопию и для исследования гетероатомных соединений нефти после ее выделения и разделения на узкие фракции.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Следовательно, для проведения

качественной нефтепереработки необходимы сведения о содержании в нефти серы, кислорода и других элементов. Стандартные исследовательские методы (а также методы, определенные ГОСТом) для изучения элементного анализа основаны на деструкции нефтяной фракции или нефтепродукта (сжигание для определения серы, углерода и водорода, деструктивное окисление для определения азота). Кроме того, они трудоемки и длительны. В свою очередь, ИК-спектроскопия позволяет провести быстрый анализ без разложения образца. Благодаря наличию в спектре резко выделяющихся характеристических полос колебания связей серы, кислорода с углеродом и водородом, возможно определение качественного и количественного содержания этих соединений даже во фракции, состоящей из сотен соединений. Данные элементного и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжелых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений практически невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

1.1 Физические основы спектральных методов исследования

Химическое соединение, подвергаемое воздействию электромагнитного излучения, может вступать во взаимодействие с излучением. При этом излучение различных длин волн поглощается этим веществом в большей или меньшей степени. Это явление используется в абсорбционной спектроскопии. На практике применяют различные области электромагнитного спектра. В зависимости от длины волны (частоты) излучения каждая спектральная область получила свое название. Общую схему областей электромагнитного спектра можно представить следующим образом:



Основные понятия и соотношения:

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

где $\bar{\nu}$ — волновое число, м⁻¹, λ — длина волны, м.

$$\nu = C/\lambda = C \cdot \bar{\nu}$$

где ν — частота, с⁻¹, Гц, C — скорость света (3·10⁸ м·с⁻¹).

Частота полосы спектра поглощения связана с разностью энергий ΔE возбужденного и основного состояний:

$$\Delta E = h\nu = E_{\text{возб}} - E_{\text{осн}}$$

где h = 6,626·10⁻³⁴ Дж·с — постоянная Планка.

Следовательно, чем меньше частота и, соответственно, разность энергий, тем больше длина волны. Общая характеристика различных спектроскопических методов приведена в табл. 1.1. Спектр поглощения получают путем графического изображения зависимости степени поглощения от частоты, волнового числа или длины волны излучения.

Спектроскопия в УФ- и видимой областях изучает переходы между молекулярными уровнями, образованными электронами валентных оболочек атомов в молекулах.

ИК-спектроскопия имеет дело с переходами между колебательными уровнями атомов в молекулах. Колебательные уровни, между которыми происходит переход, принадлежат основному электронному состоянию молекулы.

Таблица 1.1. Взаимосвязь между видом возбуждения, длиной волны и энергией для некоторых спектроскопических методов

Длина волны	Энергия, кДж	Название метода	Вид возбуждения
200—350 нм	600—340	Ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия	Возбуждение валентных электронов
350—800 нм	340—150	Спектроскопия видимого света	То же
0,8—300 мкм	150—0,4	Инфракрасная (ИК) спектроскопия	Колебания молекул
см — м	10^{-6}	Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонансы (ЯМР и ЭПР)	Взаимодействие спинов ядер и электронов с внешним магнитным полем

Поглощение в УФ- и видимой областях спектра обусловлено переходами между электронными состояниями молекулы, и поэтому спектры в УФ- и видимой областях часто называют электронными спектрами. При поглощении энергии в этой области спектра происходит одновременно и изменение в колебательных состояниях. Поэтому электронные спектры состоят из широких полос поглощения, на которых иногда видна колебательная структура, принадлежащая колебательным переходам в возбужденном электронном состоянии.

Способы изображения спектров поглощения

Спектры поглощения, получаемые на приборах с автоматической регистрацией, представляют собой график, по оси абсцисс которого откладывается длина волны или волновое число, а по ординате — пропускание или оптическая плотность. Пропусканием называется величина, равная отношению интенсивностей прошедшего через поглощающее вещество (I) и

падающего на него (I_0) излучения. Пропускание обозначают через T и обычно выражают в процентах:

$$T = (I/I_0) \cdot 100\%$$

Иногда пользуются термином *поглощение*. Поглощение (A) также выражают в процентах: в сумме поглощение и пропускание дают 100 %.

Оптической плотностью (D) называется величина, равная логарифму величины, обратной пропусканию (т. е. $D = \lg I_0/I = 2 - \lg T$). Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощаемого вещества c (моль/л), толщине поглощающего слоя l (см) и молярному коэффициенту экстинкции ε (л/моль·см):

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c .$$

Для графического изображения спектров применяется как линейная, так и логарифмическая система координат. По вертикальной оси откладывают пропускание, оптическую плотность, коэффициент экстинкции или его логарифм, а по горизонтальной оси — длину волны или волновое число.

При записи спектра в виде зависимости оптической плотности или пропускания (поглощения) от длины волны (волнового числа) необходимо указывать условия, при которых был получен спектр — концентрацию вещества и толщину поглощающего слоя. Если спектр представляют в виде $\varepsilon = f(\nu)$ или $\lg \varepsilon = f(\nu)$ (последнее соотношение особенно часто используется в УФ- и видимой спектроскопии, так как оно позволяет с одинаковой точностью передать форму спектральных полос, отличающихся по интенсивности на несколько порядков), то указывать условия регистрации спектра не нужно.

Положение, форма и интенсивность полос поглощения

Если излучение проходит через вещество (раствор или твердый образец), которое его не поглощает, то интенсивность прошедшего пучка света практически не меняется. Веществ, пропускающих излучение во всем рассматриваемом нами диапазоне электромагнитного спектра, не существует. Каждое вещество поглощает, по крайней мере, в одном или нескольких участках спектра. При графическом изображении зависимости пропущенного веществом излучения от длины волны или волнового числа существуют участки, на которых поглощение не изменяется или только монотонно возрастает или падает. Такое поглощение называют непрерывным (сплошным). На других участках спектр изображается рядом максимумов и минимумов. В этих случаях поглощение называют избирательным. Область спектра, в которой поглощение проходит через максимум, называют полосой поглощения.

Для аналитических целей используют почти исключительно области с избирательным поглощением. На рис. 1.1 представлены основные параметры, характеризующие полосу поглощения. Положение полосы, как правило, определяют длиной волны или волновым числом, соответствующим максимуму поглощения, — λ_{\max} или ν_{\max} . Интенсивность полосы в максимуме поглощения

(пиковую интенсивность) определяют по значению оптической плотности или пропускания.

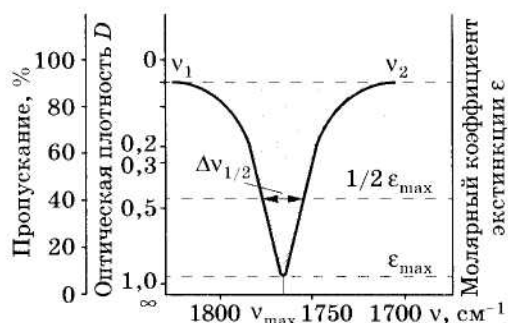


Рис. 1.1. Параметры карбонильной полосы в ИК-спектре

По значению оптической плотности, зная молярную концентрацию вещества c и толщину слоя раствора l , определяют молярный коэффициент экстинкции ϵ в максимуме полосы поглощения.

В ИК-спектроскопии по ряду соображений используют интегральную интенсивность A ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$), под которой подразумевается площадь, заключенная между спектральной кривой поглощения и осью абсцисс. Приблизительно величину A можно оценить как произведение высоты полосы (в единицах оптической плотности) на ширину полосы на середине ее высоты:

$$A \approx \epsilon_{\max} \Delta \nu_{1/2}$$

Чаще всего при качественной оценке ИК-спектров величину интенсивности полосы поглощения характеризуют весьма приблизительно понятиями: очень интенсивная, интенсивная, средней интенсивности, слабо интенсивная, очень слабо интенсивная.

Приборы

В настоящее время для получения спектров поглощения применяют: двухлучевые спектрометры и однолучевые спектрометры, очень часто используют спектрометры с Фурье-преобразованием.

При использовании двухлучевого спектрометра пучки монохроматического излучения проходят параллельно через кюветы, заполненные чистым растворителем и исследуемым веществом. Оба луча попадают в приемник, где сравниваются их интенсивности. Общая схема устройства абсорбционного двухлучевого спектрометра приведена на рис. 1.2.

В однолучевых приборах процесс получения спектра требует последовательного выполнения двух операций: сначала измеряют пропускание чистого растворителя, а затем пропускание раствора исследуемого вещества в этом же растворителе. Разность оптических плотностей этих растворов дает оптическую плотность исследуемого вещества на фиксированной длине волны поглощения.

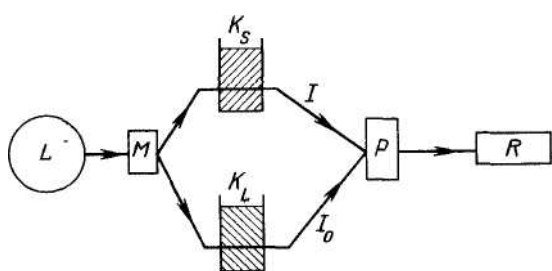


Рис. 1.2. Схема двухлучевого спектрометра.

L — источник излучения (штифт Нернста, глобар или ртутная лампа для инфракрасного излучения, лампа накаливания с вольфрамовой нитью для видимого излучения, водородная газоразрядная лампа для УФ-излучения); M — монохроматор (дифракционная решетка или призма) с целью для регулирования интенсивности излучения, генерирует монохроматический свет с длиной волны λ с интенсивностью I_0 , K_S — кювета с исследуемым раствором (поглощение энергии исследуемым раствором приводит к уменьшению интенсивности излучения I); K_L — кювета сравнения, заполненная чистым растворителем, P — фотоэлементы сравнения, R — блок регистрации (графической, оптической или цифровой)

Область применения

Области применения наиболее важных спектроскопических методов:
 инфракрасная спектроскопия (ИК) — исследование функциональных групп, структурные исследования основной цепи молекулы;
 ультрафиолетовая (УФ) и видимая спектроскопия — исследование соединений с ненасыщенными связями или поляризуемыми группами;
 спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) — исследование строения молекул, содержащих определенные атомы (H, C, P, F и т. д.);
 спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — исследование свободных радикалов и других парамагнитных частиц;
 дисперсия оптического вращения (ДОВ) и круговой дихроизм (КД) — стереохимические исследования молекул;
 масс-спектрометрия — структурные исследования, определение молекулярной массы.

Современные спектроскопические методы являются основными при установлении строения вещества. Преимуществом спектроскопии является возможность проведения анализа за относительно короткий промежуток времени на небольшом количестве вещества.

1.2 Инфракрасная (ИК) спектроскопия

Инфракрасной спектроскопией называется метод анализа химических соединений, при котором поглощается энергия в пределах инфракрасного излучения. Поглощаемая энергия обуславливает переходы между вращательными и колебательными уровнями молекул. ИК-спектроскопию применяют для определения практически любой функциональной группы, строения молекул и для идентификации соединений.

Физические основы метода

Когда электромагнитное излучение с волновыми числами от 13000 до 200 см^{-1} (инфракрасный свет, тепловое излучение) поглощается химическим соединением, происходят изменения колебательных и вращательных движений молекулы. Поглощенная энергия вызывает изменение длины связей и величины валентного угла молекулы при наличии в этой молекуле поляризованных связей. Поскольку молекулы состоят из атомов различной электроотрицательности, в них возникает неравномерность распределения электронной плотности, вследствие чего в отдельных структурных элементах молекулы возникают дипольные моменты. При поглощении ИК-излучения каждое возбужденное колебание ведет к периодическому изменению диполя.

Известно, что в молекуле с N атомами возможно $(3N-6)$ колебательных степеней свободы. Колебания молекулы, сопровождающиеся изменением длины связи, называются валентными колебаниями, а сопровождающиеся изменением величин валентных углов — деформационными (рис. 1.3).

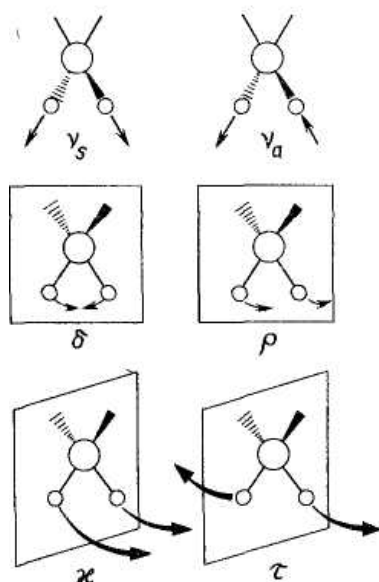


Рис. 1.3. Валентные колебания

(ν_s — симметричные,
 ν_a — антисимметричные) и деформационные
колебания метиленовой группы в плоскости
(in plane)
[δ — ножничные (scissoring),
 ρ — маятниковые (rocking)];
вне плоскости (out of plane)
[χ — веерные (wagging),
 τ — крутильные (twisting)].

Значения волновых чисел собственных или нормальных колебаний молекулы зависят главным образом от двух факторов, а именно — массы колеблющихся атомов и силы взаимодействия между ними. При определении строения вещества чаще всего исследуют поглощение излучения с волновыми числами от 4000 до 400 см^{-1} (длина волны $2,5-25\text{ мкм}$). Весь диапазон ИК-излучения подразделяют на три области: ближняя ИК-область лежит между 13000 и 4000 см^{-1} ; средняя ИК-область — между 4000 и 200 см^{-1} ; дальняя ИК-область — между 200 и 10 см^{-1} .

В ИК-спектроскопии, в отличие от других спектроскопических методов, при построении графика на оси ординат откладывают не степень поглощения, а степень пропускания в процентах. Следовательно, минимум на графике соответствует максимуму поглощения.

В современной органической химии часто используют сочетание ИК-спектроскопии с различными хроматографическими методами (подобно

хромато-масс-спектрометрии). В качестве примера можно привести применение ИК-спектроскопии в газовой, жидкостной и тонкослойной хроматографии.

Приборы

Из простых наиболее распространены двухлучевые спектрометры с дифракционным монохроматором. Прибор устроен так, что поглощение, общее для обоих каналов, не регистрируется в результате компенсации лучей.

Наряду с простыми спектрометрами используются также регистрирующие автоматизированные ИК-спектрометры с компьютерным управлением. Применение компьютерной техники в современных приборах значительно упрощает проведение анализов в ИК-спектроскопии.

В настоящее время все большее применение находят Фурье-спектрометры. Работа этих приборов основана на интерференционном принципе. Снятие спектра с помощью Фурье-спектрометра осуществляют в два приема: сначала регистрируют интерферограмму излучения, а затем после Фурье-преобразования интерферограммы вычисляют спектр.

Материалы, используемые для изготовления кювет, должны обладать высокой пропускающей способностью в ИК-области. Такими материалами являются неорганические соли: хлорид натрия, бромид калия, иодид цезия, фторид кальция, селенид цинка, KRS-5 (см. табл. 1.2).

Таблица 1.2. Оптические свойства некоторых материалов				
Материал	Длинноволновая граница прозрачности		Коротковолновая граница прозрачности, мкм	
	см ⁻¹	мкм	см ⁻¹	мкм
Кварц	2200	4,54	62 500	0,16
Стекло	3300	3,03	28 600	0,35
LiF	1400	7,14	95 200	0,105
CaF ₂	1140	8,77	77 000	0,13
NaCl	590	16,95	50 000	0,20
KBr	360	27,77	40 000	0,25
Si	670	14,93	8 300	1,20
Ge	435	22,99	5 500	1,8
ZnSe	454	22,03	16 700	≈0,6
KRS-5	250	40,00	50 000	0,20
Полиэтилен	30	333,3	625	16

Наиболее широко используется хлорид натрия. Ввиду высокой гигроскопичности указанных материалов (кроме ZnSe и KRS-5) кюветы

необходимо хранить в герметичных контейнерах. Ни в коем случае нельзя допускать попадания влаги на стенки кювет. Именно поэтому недопустимо дотрагиваться до поверхности стекол руками, а также использовать неосушенные растворители. Кристаллический кварц непрозрачен в области менее 2200 см^{-1} , поэтому его используют лишь для проведения специфических анализов, например при определении содержания нефтепродуктов в воде по методам ГОСТ Р 51797-2001, ASTM D3921, EPA 418.1, 413.2.

Приготовление образцов

В ИК-спектроскопии используют различные методики подготовки образцов для анализа, выбор которых в первую очередь зависит от агрегатного состояния и растворимости пробы. Необходимое для анализа количество вещества зависит от способа подготовки образца и составляет в среднем от 2 мг до 1 мкг. Концентрацию вещества в пробе выбирают таким образом, чтобы наиболее интенсивная полоса поглощения составляла 90% по шкале поглощения или 10% по шкале пропускания.

Твердые вещества

Матричный (стандартный) метод (спрессованные таблетки КВг). 1-2 мг вещества тщательно растирают в ступке с 100 мг бромида калия, помещают в пресс-форму; смесь эвакуируют для удаления абсорбированного воздуха и прессуют под высоким давлением. В результате получают равномерно прозрачную таблетку (в зависимости от пресс-формы диаметр изменяется от 2 до 12 мм, толщина от 0,5 до 1 мм). Полученная таким образом спрессованная таблетка КВг не искажает вид спектра. Для анализа микроколичеств вещества (до 10 мкг) готовят микротаблетку КВг диаметром 1 мм. В качестве стандарта применяют спрессованную таблетку КВг без исследуемого вещества. Следует обратить внимание на возможную термолабильность, реакционную способность вещества к КВг, а также на возможное испарение пробы в процессе приготовления таблетки. Испарения можно избежать, прессуя таблетки при более высоких давлениях. Следует также учитывать, что следовые количества воды из препаратов галогенидов щелочных металлов, в частности из бромида калия, практически невозможно удалить. Для уменьшения количества воды КВг прокаливают при 130°C не менее 1 часа до получения сыпучего порошка (некоторые авторы рекомендуют прокаливание при 600°C в течение не менее 6 часов). Наличие воды приводит к возникновению полосы поглощения при 3450 см^{-1} , характерной для валентных колебаний О-Н связи и при 1630 см^{-1} . Преимущество метода прессования заключается в отсутствии полос поглощения, соответствующих растворителю, в ИК-области.

Указанная методика прессования не позволяет получить прозрачные таблетки в тех случаях, когда вещество плохо измельчается или имеет высокую молекулярную массу. Для приготовления таблеток водорастворимых веществ

определенные количества вещества и бромида калия растворяют в 30 мл дистиллированной воды, и полученный раствор высушивают под вакуумом. Сухой остаток используют для изготовления спрессованных таблеток по указанной выше методике.

Метод растворов (необходимое для анализа количество раствора зависит от объема кюветы и составляет от 0.1 до нескольких мл). Для снятия спектра готовят 2-10%-ый раствор исследуемого вещества в определенном растворителе. Измерительную кювету (рис. 1.4) заполняют полученным раствором, а кювету сравнения — растворителем. Кювета сравнения должна быть такой же толщины как измерительная кювета или тоньше ее на 0,001 – 0,01 мм.

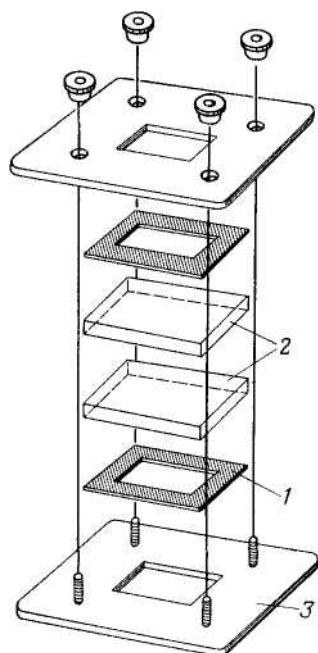


Рис. 1.4. Кювета для жидких проб в ИК-спектроскопии:
1 — резиновые прокладки,
2 — солевые окна,
3 — задняя пластина.

Для исследования в ИК-области чаще всего используют следующие растворители: четыреххлористый углерод, хлороформ без стабилизатора (этанол), сероуглерод с квалификацией «для спектрального анализа». Растворители предварительно осушают, так как даже следовые количества воды разрушают солевые окна кювет. Выбор растворителей для проведения анализа весьма ограничен. Это связано с тем, что во многих случаях наблюдается перекрытие полос поглощения исследуемого вещества и растворителя. Если анализируемое вещество не растворяется в указанных растворителях, то используют другие растворители: ацетон, ацетонитрил, циклогексан, дихлорметан, диоксан. При выборе растворителя необходимо учитывать области поглощения растворителей (рис. 1.5).

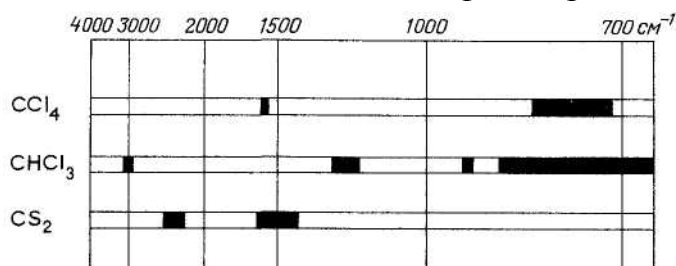


Рис. 1.5. Области поглощения ИК-излучения некоторыми растворителями.

Метод пленок (прежде всего, применяют для анализа полимеров). Твердое вещество растворяют в небольшом количестве органического растворителя (концентрация раствора определяет толщину пленки) и 1-2 капли полученного раствора наносят непосредственно на пластинку, изготовленную из NaCl (KBr, ZnSe и т.д.). Раствор равномерно распределяют на пластинке. После испарения растворителя на пластинке образуется пленка вещества. Для ускорения испарения высококипящего растворителя применяют вакуумный эксикатор или сушильный шкаф. Пластинку помещают в держатель прибора и снимают спектр поглощения. Для калибровки приборов по волновым числам используют полосы поглощения полистирола (прилагаемые к прибору стандартные пленки полистирола толщиной 25-50 мкм). О разрешающей способности прибора судят по степени разрешения двух полос полистирола в области 1603 см^{-1} .

Для веществ, для которых нет подходящего растворителя (плохо растворимых в большинстве растворителей), готовят *суспензию*. Для этого тщательно растирают 5-20 мг анализируемого вещества с 1-2 каплями высококипящего углеводорода (чаще всего используют вазелиновое масло (нуйол), для исследования углеводов применяют гексахлорбутадиен или перфторированное масло). Спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725 см^{-1} , эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, компенсировать их можно путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. Слой пасты помещают между двумя солевыми пластинами. При формировании слоя стараются не допустить образования в нем пузырьков воздуха.

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) широко применяется для непрозрачных, многослойных, сильно поглощающих объектов и является неразрушающим методом исследования. Использование МНПВО основано на том, что на границе раздела фаз образца и оптического материала (кристалла из галогенидов таллия или селенида цинка) возникает "затухающая волна" ИК-излучения, проникающая на некоторую глубину в оптически менее плотную среду (образец), при этом регистрируется спектр пропускания ультратонких верхних слоев образца. Меняя угол падения ИК излучения, можно последовательно получать спектры более глубоко лежащих слоев при исследовании многослойных пленочных материалов. Исследовать методом МНПВО можно порошки, жидкости, прозрачные и непрозрачные пленки (размер пленки не менее 0,5 кв. см).

Спектр пробы, полученный методом МНПВО, совпадает со спектром пропускания вещества, полученным обычными способами пробоподготовки (например, в таблетке с бромидом калия), по наличию, форме и относительной интенсивности полос поглощения. Поэтому по МНПВО спектрам идентификацию вещества можно проводить обычным способом по библиотекам ИК спектров веществ в конденсированном состоянии.

Исследование образца с предварительным, разделением компонентов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Исследование смеси веществ

методом ИК спектроскопии затруднено, так как в получаемом суммарном ИК спектре невозможно идентифицировать каждое вещество (исключение составляют объекты, групповой состав которых хорошо изучен, или если имеются библиотеки ИК спектров объектов сложного состава - лакокрасочных материалов, клеев, сополимеров и др.). Для исследования смеси веществ можно использовать препаративную ТСХ, нанося пробу на старт хроматографической пластины (без УФ индикатора) в виде полосы с последующим хроматографированием в подходящей системе растворителей, которая не содержит труднолетучих компонентов. Из пластины после ее высушивания вырезаются полосы, содержащие отдельные хроматографические зоны, с которых смываются метанолом полученные отдельные компоненты смеси. Далее после высушивания от метанола идентификацию веществ можно проводить методом ИК-Фурье спектроскопии, подготовив пробу в виде таблетки с KBr или тонкой пленки на окошке из оптического материала. Метод несложен, но требует тщательной, аккуратной работы и отличается хорошими результатами при исследовании неизвестных веществ и сложных смесей на наличие наркотических и сильнодействующих веществ.

Жидкости

Высококипящие жидкости анализируют в виде тонких пленок, которые получают, сжимая капли жидкости между двумя солевыми пластинами или заполняя специальные кюветы. Для снятия спектра в микрокюветах требуется относительно небольшое количество вещества (10-50 мкг). Если в анализируемом образце содержится более 1% воды, его необходимо тщательно высушить. В некоторых случаях выгоднее использовать кюветы с окнами из фторида кальция, характеризующегося меньшей гигроскопичностью по сравнению с хлоридом натрия и бромидом калия; к сожалению, он также характеризуется и меньшей шириной пропускания (табл. 1.2). В качестве окон для жидкостных кювет удобнее всего использовать селенид цинка, который не гигроскопичен и прозрачен до 500 см^{-1} .

Жидкости можно анализировать также в растворе, на приставке МНПВО и с предварительным разделением методом ТСХ (см. выше).

Газы

Для анализа газообразных веществ применяют специальные кюветы (стеклянный цилиндр с солевыми окнами; толщина слоя газа 5—10 см).

Анализ результатов

Качественную оценку спектра проводят по положению полос поглощения, а количественную — по их интенсивности. В спектре различают

две основные области: область функциональных групп ($4000-1500\text{ см}^{-1}$) и область «отпечатков пальцев» ($1500-625\text{ см}^{-1}$).

В области «отпечатков пальцев» проявляются многочисленные полосы поглощения «скелетных» колебаний. Как правило, полосы поглощения в этой области невозможно отнести к отдельным элементам структуры. Спектр в области «отпечатков пальцев» характеризует индивидуальные особенности структуры молекулы и применяется для идентификации веществ. Два вещества считаются идентичными, если их спектры в этой области полностью совпадают во всех деталях. Если в литературе отсутствуют данные о спектре известного вещества, то идентификацию проводят по полосам поглощения, приведенным в специальных таблицах (табл. 1.3). Следует учитывать, что полосы, являющиеся характеристическими для определенной функциональной группы, могут смещаться под влиянием различных факторов. Например, полоса поглощения карбонильной группы смещается в область более высоких волновых чисел с увеличением отрицательного индуктивного эффекта соседней группы.

Качественный анализ результатов

Полосы поглощения оценивают визуально и отмечают следующим образом: с.— сильная; ср.- средняя; сл. — слабая; п.— переменная.

Как правило, при анализе спектра обращают внимание на интенсивные полосы поглощения. При этом учитывают возможность перекрывания полос (рис. 1.6)

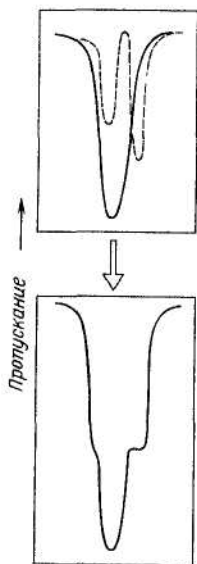


Рис. 1.6. Перекрывание полос поглощения в ИК спектрах [две слабые полосы (верхняя диаграмма, пунктирная линия) перекрываются с сильной полосой (сплошная линия), в результате такого перекрывания наблюдается суммарная полоса поглощения (нижняя диаграмма)]

Например, присутствие примесей вызывает появление дополнительных полос поглощения или перекрывание с основными полосами.

Рассмотрим пример расшифровки ИК-спектра поглощения неизвестного вещества.

Строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует. Последовательность рассуждения зависит во многом от объема дополнительной информации, которой обладает исследователь, и от характера

решаемой задачи (задача установления строения индивидуального соединения, определение в сложной смеси веществ, относящихся к узкому классу соединений, и др.).

Рассмотрим один из возможных вариантов подхода к расшифровке спектра органического соединения неизвестного состава, имеющего полосы в области $3600\text{—}700\text{ см}^{-1}$.

В первую очередь обращают внимание на хорошо разрешенные полосы, поглощение которых больше 10%, в областях $3600\text{—}3100$, $3100\text{—}2800$, $2800\text{—}1800$ и $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$. Пики меньшей интенсивности целесообразно рассматривать позже, при установлении частот колебаний связей основных функциональных групп.

Последовательность рассмотрения спектра может быть такой:

1. Наличие полос в области $3600\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ указывает на возможность присутствия в молекуле групп NH_2 , OH . Если в указанном спектральном интервале никаких полос поглощения нет, то в молекуле эти группы отсутствуют. Обратное утверждение не всегда верно, и если в какой-либо спектральной области имеется характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные данные в других спектральных областях.

2. Частоты колебаний в области $3100\text{—}2800\text{ см}^{-1}$ обычно рассматривают совместно с полосами поглощения в области $1650\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, а также $1000\text{—}900\text{ см}^{-1}$. Наличие поглощения в этих областях указывает на присутствие связей C—C в молекуле, причем совместное рассмотрение всех трех областей позволяет часто сделать вывод о наличии, расположении и состоянии связей C—C , поглощающих в этой области.

3. Полосы в области $2800\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям связей S—H , C=N , к карбоновым кислотам, аммониевым солям, алкинам, аминокислотам. Окончательное подтверждение существования в молекуле той или иной связи получают при рассмотрении других областей спектра.

4. В области $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ могут находиться частоты колебания бензольного кольца, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, нитро- и нитрозогрупп, колебания связи C=C , деформационные колебания CH , NH и др.

5. При отнесении частот в спектре необходимо учитывать условия регистрации спектра: физическое состояние образца, химическую природу растворителя, концентрацию, температуру и т. д. Все эти факторы могут привести к смещению частот колебаний, приведенных в таблицах характеристических частот из-за влияния внешних (ассоциация, сольватация) и внутренних (электрические, стерические и др.) факторов. Наблюдаемые отклонения составляют обычно $\pm 10\text{—}20\text{ см}^{-1}$, однако иногда достигают 50 см^{-1} и больше. Интенсивности полос должны иметь ожидаемую величину, и все другие доступные данные, как химические, так и спектральные (ЯМР, УФ и др.), должны согласовываться с предложенной структурой.

6. Если есть возможность, необходимо проводить прямое сравнение со

спектрами родственных соединений. Производные и продукты разложения данного соединения должны проявлять предсказанные спектральные свойства.

Количественный анализ

Если в спектре данного вещества присутствуют характеристические полосы поглощения, не перекрывающиеся с полосами других компонентов, то можно проводить количественный анализ — определение концентрации этого вещества в многокомпонентной смеси. Несмотря на то, что в большинстве случаев ИК-спектр характеризуется большим числом полос поглощения, как правило, можно выбрать непереключающуюся полосу. Необходимым условием успешного проведения количественного анализа является точная навеска вещества.

Зависимость интенсивности поглощения от концентрации выражается законом Бугера – Ламберта – Бера. Определение концентрации анализируемого вещества проводят на основании данных о значении мольного коэффициента поглощения, либо применяют стандартный раствор с определенной концентрацией. В последнем случае измеряют поглощение A_x вещества X с неизвестной концентрацией C_x и поглощение стандартной смеси A_s с известной концентрацией C_s . Оба измерения проводят в одинаковых кюветах при излучении с одним и тем же волновым числом. Концентрацию C_x рассчитывают по уравнению:

$$C_x = C_s A_x / A_s.$$

Строят калибровочную кривую — график зависимости интенсивности поглощения от концентрации вещества в процентах (рис. 1.7).

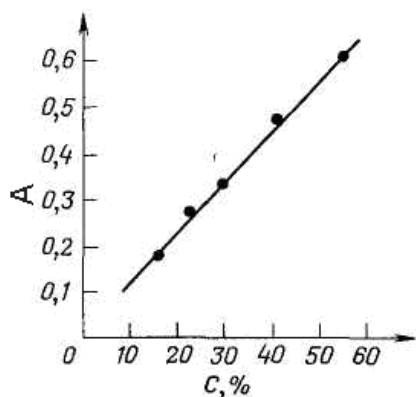


Рис. 1.7. Калибровочная кривая зависимости поглощения (ось ординат) от концентрации (ось абсцисс) при определенной длине волны

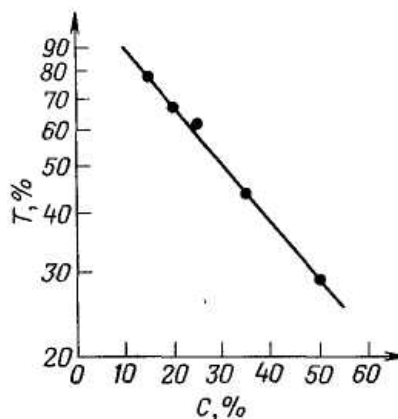


Рис. 1.8. Калибровочная кривая зависимости пропускания (логарифмическая ось) от концентрации

Аналогичную кривую также получают при нанесении на ось ординат значений логарифма пропускания (рис. 1.8). При определении интенсивности поглощения используют, как правило, максимум характеристической полосы поглощения. Для определения концентрации при недостаточно разделенных

или перекрывающихся полосах поглощения используют специальные методы.

Метод базисной (или базовой) линии. Базисной линией называется касательная, проведенная через два минимума поглощения (рис. 1.9).

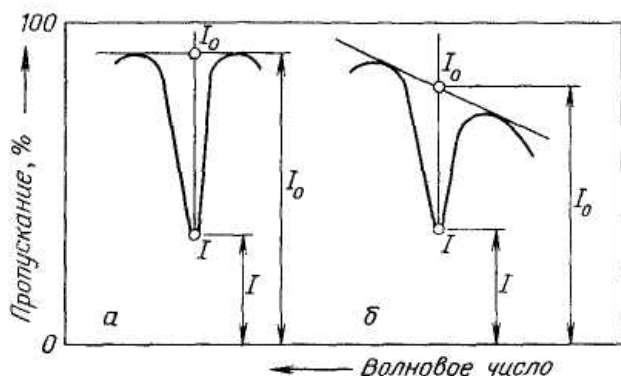


Рис. 1.9. Метод базисной линии (определение значений I_0 и I для расчета поглощения)

Если касательная параллельна оси абсцисс, то расчет интенсивности данной полосы поглощения достаточно прост (рис. 1.9, а). В том случае, если касательная не параллельна оси абсцисс, значение интенсивности равно расстоянию от точки пересечения базисной линии с прямой, проведенной из максимума полосы поглощения параллельно оси ординат, до линии, соответствующей 100%-му поглощению (рис. 1.9, б).

Интегральный метод. Строго говоря, при количественных расчетах учитывают интегральную интенсивность полосы поглощения спектра, определяемую как максимальное или интегральное поглощение. В связи с тем, что в большинстве случаев в ИК-спектроскопии измеряют процент пропускания, полученные результаты пересчитывают в единицы поглощения. В современных приборах учитывается необходимость такого преобразования.

Для повышения точности анализа проводят несколько измерений и рассчитывают среднее арифметическое значение.

Источники ошибок

- Образец влажный (ОН-полосы воды).
- Помутнение солевых окон. Происходит вследствие попадания на них влаги: прикосновений пальцами, дыхания, капель растворителя. Рекомендуется очистить и отполировать окна.
- Размер и распределение частиц в матрице (влияют на качество спектра, например, за счет межмолекулярного взаимодействия; при анализе вещества в растворе в некоторых случаях наблюдаются более отчетливые полосы в спектре).
- Изменение концентрации вещества или растворителя, например, за счет возникновения водородных связей. Рекомендуется разбавить раствор или сменить растворитель.
- Смещение и перекрывание полос поглощения. Рекомендуется сменить растворитель или способ снятия спектра.
- Спектры могут быть сняты на разных приборах и в различных условиях

(важно при идентификации веществ).

- При количественном анализе спектра принимают во внимание только те значения поглощения, которые находятся в интервале от 20 до 85%.
- Для получения воспроизводимых результатов необходимо периодически контролировать работу прибора с помощью стандартной пленки полистирола.

Оформление результатов

Результаты анализа спектра приводят в следующем порядке: способ приготовления образца для снятия спектра ИК (KBr), ИК (CCl₄), положение и интенсивность полос поглощения (в см⁻¹), приписываемые им структурные элементы. Сам спектр приводят только в исключительных случаях, например при описании синтеза нового соединения в качестве основного доказательства его строения.

Например: ИК (CCl₄) — 3300 (с; OH), 1606, 1582, 1500 (с; C—C_{аром}), 1380 (ср.; CH₃), 1185 (с; C—O), 780, 692 (с; мета-дизамещенный арен) см⁻¹.

Некоторые справочные сведения по ИК-спектроскопии органических соединений

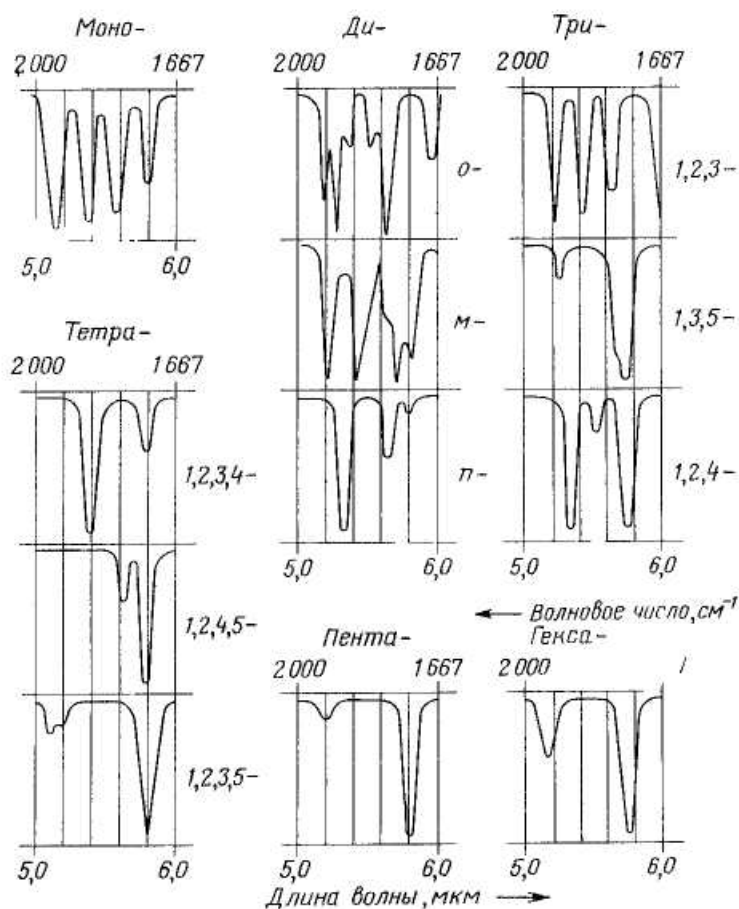


Рис. 1.10. Полосы поглощения для ароматических углеводородов различной степени замещения в диапазоне от 2000 до 1670 см⁻¹

Таблица 1.3. Некоторые характеристические частоты и их интенсивности для

ряда важнейших функциональных групп

Волновое число, см ⁻¹	Природа колебания	Тип соединения	Интенсивность, ед.
3640—3610	Валентные O—H	Разбавленные растворы спиртов в неполярных растворителях	40—70
3530	Асимм. валентные свободной NH ₂	Разбавленные растворы первичных амидов	130
3415	Симм. валентные свободной NH ₂	Тоже	120
3305—3270	Валентные C—H	Монозамещенные ацетилены	100
2963	Асимм. валентные -CH ₃	Предельные углеводороды	150 на каждую CH ₃
2872	Симм. валентные -CH ₃	Предельные углеводороды	90 на каждую CH ₃
1820—1650	Валентные C=O	Карбонильные соединения	250—1250
1678—1668	Валентные —C=C—	RHC=CHR' (<i>транс</i>)	2
1662—1652	Валентные —C=C—	RHC=CHR' (<i>цис</i>)	5—10
1658—1648	Валентные —C=C—	RR'C=CH ₂	30
1648—1638	Валентные —C=C—	RHC=CH ₂	25—45
1590—1588	Деформационные N—H	Разбавленные растворы первичных амидов в CHCl ₃	180—210
1560—1480	Колебания кольца	Арены	50—100
1470—1420	Асимм. деформационные —CH ₃	Производные алкилбензолов	20—50
1335—1310	Асимм. валентные —SO ₂	Алкилсульфоны	250—600
1280—1150	Асимм. валентные —C—O—C—	Сложные эфиры, лактоны	500—1200
1160—1130	Симм. валентные —SO ₂	Алкилсульфоны	500—900

1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР, Raman)

КР-спектроскопия — это метод исследования структуры молекул, основанный на изменении колебательного и вращательного движения молекул, сопровождающегося изменением поляризуемости молекул, в поле электромагнитного излучения. КР-спектроскопия находит широкое применение при анализе соединений с неполярными группами. При исследованиях веществ КР- и ИК-методы дополняют друг друга.

Физические основы метода

КР-спектроскопия является более сложным методом анализа по сравнению с ИК-спектроскопией. Колебательные и вращательные переходы молекул наблюдаются в двух типах спектров: КР- и ИК-спектрах. Появление полос поглощения в ИК-спектрах связано с поглощением излучения, а в КР-спектрах — с рассеиванием. При воздействии на молекулы электромагнитного излучения часть поглощенного света рассеивается веществом беспорядочно по отношению к направлению входящего луча. Если падающий луч является монохроматическим, то большая часть рассеянного света (упругое рэлеевское рассеяние) характеризуется частотой падающего света, а небольшая часть

излучения — частотами, отличными от первоначальной (Раман-эффект). Мерой энергии, необходимой для возникновения изменений колебательного и вращательного состояния молекул, является разность частот падающего излучения и линии КР-спектра. В отличие от ИК-спектров, в которых проявляются колебательные переходы, связанные с изменением дипольных моментов молекул, в КР-спектрах проявляются лишь те линии, которые соответствуют колебаниям, сопровождающимся изменением поляризуемости молекулы. Как правило, полосы интенсивные в ИК-спектре, не являются интенсивными в КР-спектре, и наоборот, т.е. оба метода дополняют друг друга. На рис. 1.11 сопоставлены ИК- и КР- спектры.

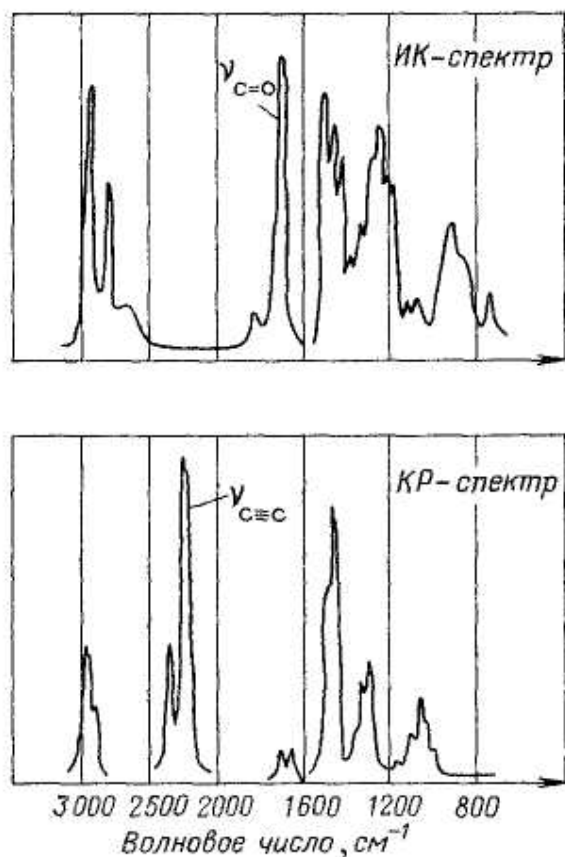
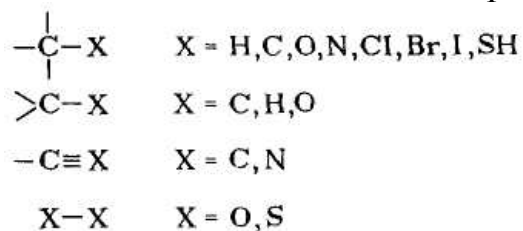


Рис. 1.11. Сравнение ИК- и КР-спектров стеароловой кислоты в жидкой фазе.

Активными в КР- спектрах являются группы:



Порядок выполнения операций

Метод характеризуется простотой подготовки образца, так как он может быть исследован во всех агрегатных состояниях. В качестве растворителей наряду с водой применяют сероуглерод, четыреххлористый углерод, ацетон, хлороформ и циклогексан. Вещества, влияющие на результаты анализа (флуоресцирующие соединения), перед снятием спектра удаляют (например, при помощи хроматографии).

Область применения

Исследование строения вещества.

Обнаружение слабополярных и неполярных групп.

Идентификация изомеров.

Исследование полимеров: длины цепи и стереорегулярности.

Применение лазерной техники существенно упрощает и сокращает время анализа. Следует подчеркнуть, что в отличие от ИК-в КР-спектроскопии можно применять воду в качестве растворителя. Количество вещества, необходимого для проведения анализа, составляет несколько миллиграммов.

1.4 Спектроскопия в ультрафиолетовом (УФ) и видимом свете

Спектроскопия в УФ и видимом свете — это раздел оптики, в котором исследуется зависимость интенсивности поглощения электромагнитного излучения, прошедшего через анализируемое вещество, от длины волны (в ультрафиолетовой и видимой областях) .

Физические основы метода

При поглощении света молекулой в видимой и ультрафиолетовой областях изменяется энергия определенных электронов, что приводит к их переходу на более высокий энергетический уровень.

Переход электрона из основного состояния S в возбужденное состояние S' сопровождается изменением колебательного и вращательного состояний (рис. 1.12).

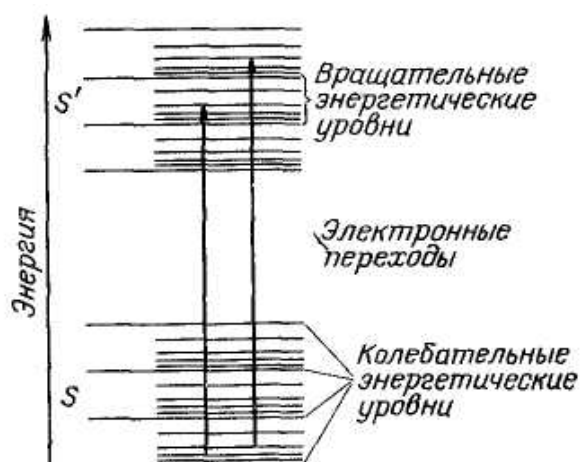


Рис. 1.12. Диаграмма энергетических уровней молекулы (ось ординат — в условном масштабе)

Минимальные различия в энергетических состояниях колебательных и вращательных уровней одного и того же энергетического уровня приводят к возникновению тонкой структуры полос спектра. Однако при обычных условиях из-за взаимодействия молекул друг с другом и с растворителем в спектре поглощения наблюдаются только сравнительно широкие полосы поглощения¹.

Энергия перехода с одного на другой вращательный энергетический уровень составляет от 0,4 до 40 Дж/моль, колебательный уровень — от 4 до 40 кДж/моль, электронный уровень — от 40 до 4000 кДж/моль.

Для многоатомных молекул обычно вместо вышеупомянутого понятия «энергетическое состояние» применяют понятие «молекулярная орбиталь». Это связано с тем, что для отдельных электронов невозможно определить точное положение в пространстве. Считают, что электроны встречаются в определенной области (на определенной орбитали) молекулы с определенной долей вероятности. В зависимости от вида связи в основном состоянии молекулы различают σ -, π - и n -орбитали. Электроны на σ - и π -орбиталях участвуют в образовании σ - и π -связей. Поэтому такие орбитали называют связывающими. На n -орбиталях находятся электроны, не принимающие участия в образовании связей (например, свободные электронные пары атома кислорода). Поэтому такие орбитали называются несвязывающими. Электроны в возбужденном состоянии находятся на разрыхляющих (антисвязывающих) молекулярных орбиталях.

На рис. 1.13 показаны энергетические уровни различных молекулярных орбиталей. В зависимости от вида связи, в которой участвуют электроны, и вида орбитали, на которую они переходят в процессе возбуждения, рассматривают следующие типы переходов:

$n \rightarrow \pi^*$, свободный n -электрон переходит на возбужденную, разрыхляющую орбиталь (π^* -орбиталь);

$n \rightarrow \sigma^*$, свободный n -электрон переходит на разрыхляющую орбиталь σ -связи (σ^* -орбиталь);

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, электрон σ -связи переходит на разрыхляющую орбиталь σ -связи

¹ Вращательно-колебательная структура электронного спектра наблюдается только в газовой фазе

(σ^* -орбиталь);

$\pi \rightarrow \pi^*$, электрон π -связи переходит на разрыхляющую орбиталь π -связи

(π^* -орбиталь).

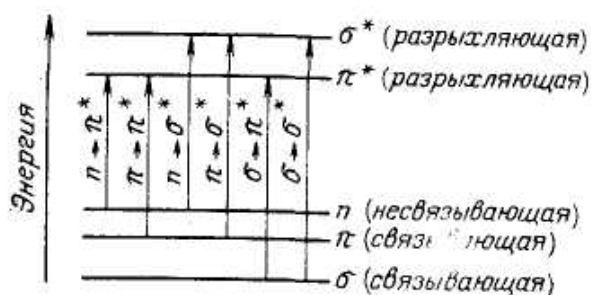


Рис. 1.13. Энергетическая диаграмма электронных переходов между различными уровнями

Вероятность перехода $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$, очень мала, и вследствие этого соответствующие полосы поглощения мало интенсивны и практически не наблюдаются в спектрах, снятых в обычных условиях. Как показано на рис. 1.13, для возбуждения σ -электронов ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) необходимо очень большое количество энергии, и в связи с этим полосы поглощения алканов лежат в коротковолновой (вакуумной) ультрафиолетовой области. Для перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ требуется небольшое количество энергии, и поэтому полосы поглощения, соответствующие этому переходу, расположены в близкой ультрафиолетовой или видимой областях спектра. Анализ спектра позволяет сделать вывод об электронном состоянии молекул. Кроме того, существует правило, по которому можно оценить вероятность перехода и на основании этого — интенсивность соответствующей полосы. Используя эту информацию, можно предсказать расположение полос поглощения в спектре для разрешенных электронных переходов. Основными величинами в спектроскопии являются поглощение T и мольный коэффициент поглощения ϵ . Зависимость между обеими величинами выражается законом Бугера-Ламберта-Бера.

Полосы поглощения, характерные для отдельного электронного перехода, наблюдаются в спектрах относительно редко. В молекулярных спектрах отдельные линии объединяются в достаточно широкие полосы поглощения. Такое же явление наблюдается при анализе смесей веществ, в спектрах которых максимумы полос находятся на небольшом расстоянии друг от друга.

Большой экспериментальный материал показывает, что появление поглощения в области 200—700 нм связано с наличием в органических молекулах кратных связей или функциональных групп, имеющих неподеленные пары электронов. Группы, вызывающие поглощение в УФ- и видимой области спектра, получили название *хромофорных*. Эти хромофорные группы в разных молекулах имеют довольно близкие спектральные характеристики λ_{\max} , ϵ и часто специфическую форму спектральной кривой, что позволяет в ряде случаев сразу делать однозначные выводы. Рассмотрим более подробно особенности электронных спектров некоторых классов органических соединений.

Ненасыщенные соединения

Непредельные углеводороды с изолированными двойными или тройными связями имеют интенсивную полосу поглощения, обусловленную переходом $\pi \rightarrow \pi^*$ в области 170—200 нм с коэффициентом экстинкции 6 000—12 000. Алкильные заместители приводят к незначительному смещению максимума полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехода в длинноволновую область (батохромный сдвиг) на несколько нанометров.

Сопряжение двойных связей вызывает батохромное смещение полос поглощения с одновременным увеличением интенсивности (не менее чем в два раза на каждую пару сопряженных кратных связей). Кроме того, для спектров большинства полиенов характерно появление дополнительных пиков на основной полосе поглощения (так называемая колебательная структура) (рис. 1.14).

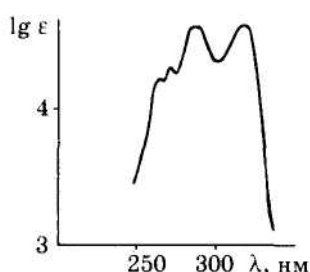


Рис. 1.14. Электронный спектр поглощения декатетраена-2,4,6,8 в гексане

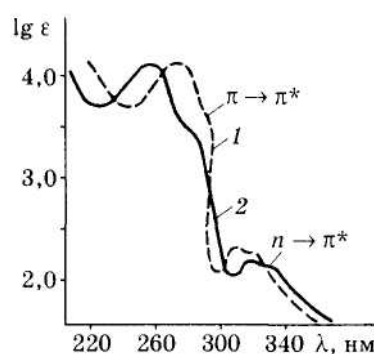


Рис. 1.15. Спектры поглощения бензофенона в этаноле (1) и в циклогексане (2)

Замена в полиеновой цепочке фрагмента $-\text{CH}=\text{CH}-$ на $-\text{C}\equiv\text{C}-$ практически не сказывается на положении полосы поглощения, но вызывает уменьшение интенсивности. Например, бутадиен-1,3 имеет $\lambda_{\text{max}} = 217$ нм и $\epsilon = 21\,000$, а винилацетилен $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ имеет $\lambda_{\text{max}} = 219$ нм и $\epsilon = 6500$.

Циклические диены поглощают при значительно больших длинах волн, чем линейные, но интенсивность поглощения у них меньше.

Соединения с карбонильной группой

К карбонильным соединениям принадлежат альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их эфиры, хлорангидриды, амиды и др. Все эти соединения содержат атом кислорода, связанный с атомом углерода кратной связью. В таких группах возможны три типа переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$.

В молекуле бензофенона $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$, например, можно выделить две независимо поглощающие системы — карбонильную группу и всю сопряженную систему в целом (рис. 1.15). Длинноволновая полоса поглощения в молекуле бензофенона, характеризующаяся низкой интенсивностью, обусловлена переходом $n \rightarrow \pi^*$, локализованным главным образом в карбонильной группе. Очень интенсивная полоса поглощения в

коротковолновой части спектра относится к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, возбужденный электрон в котором делокализован по всей молекуле.

Для того чтобы различать переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ в карбонильных соединениях, предложен ряд эмпирических критериев (они справедливы и для других хромофорных групп), перечисленных в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Сравнение характеристик $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ - переходов

Характеристика	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
Максимальное значение ϵ	< 100	> 1000
Структура электронно-колебательных полос	Отчетливая в неполярных растворителях, размазанная в полярных. Специфический набор колебательных полос (например, для $>C=O$)	Вполне заметная в большинстве растворителей. Специфический набор колебательных полос для $C=C$
Влияние увеличения полярности растворителя или введения электронодонорных заместителей	Переходы сдвигаются в коротковолновую сторону	Переходы сдвигаются в длинноволновую сторону
Кислая среда	Исчезает вследствие блокирования неподеленной пары гетероатома	Не влияет
Положение полосы в спектре	Обычно наиболее длинноволновая	

Приборы

В настоящее время спектроскопические методы совершенствуются вследствие применения новейших технических достижений (голографические решетки, компьютерная обработка результатов эксперимента с использованием микропроцессоров). Прибор, изображенный на рис. 1.16, существенно не отличается от более ранних конструкций. Применение голографических решеток позволяет уменьшить рассеяние и улучшить монохроматизацию света, что дает возможность более точно оценить измеряемый сигнал. После измерения сигнала осуществляются его преобразование при помощи электронной системы и запись в обычном виде.

Современные, управляемые микропроцессором спектрофотометры имеют существенные преимущества по сравнению с более ранними конструкциями:

широкий диапазон измерения поглощения (до четырех единиц поглощения), возможность логарифмирования величины поглощения, что

позволяет анализировать образцы любой концентрации без переключения чувствительности прибора во время измерения;

возможность записи дифференциальной спектральной кривой первого и второго порядка, что значительно повышает информативность спектра, особенно при анализе многокомпонентных смесей,

автоматический пересчет измеренных сигналов в любые единицы измерения (например, концентрации, поглощения или $\lg \epsilon$);

возможность автоматической смены образцов;

возможность периодической записи спектра (через определенные интервалы времени), что находит широкое применение при кинетических исследованиях.

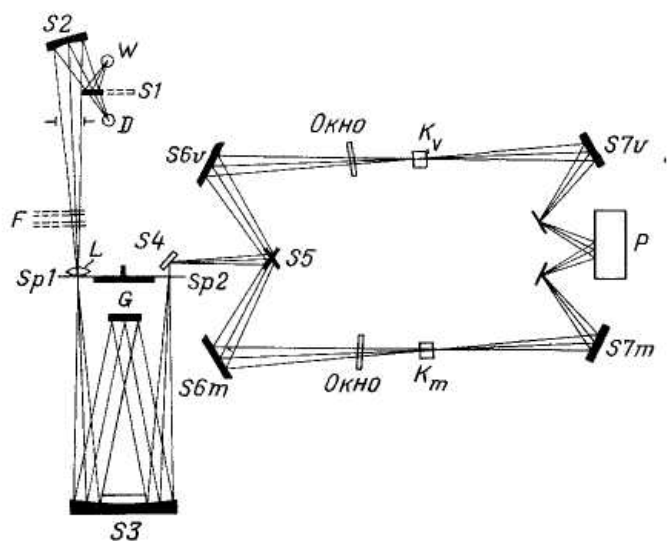


Рис. 1.16. Оптическая схема регистрирующего двухлучевого спектрофотометра.

W — лампа накаливания (видимый свет), D — дейтериевая лампа (УФ свет), S1—S7 — зеркала, F — фильтр, L — линза, Sp1, Sp2—щели, G — голографическая решетка, Kv — кювета сравнения, Km — измерительная кювета, P — фотоумножитель.

Подготовка образца

Взвешивают приблизительно 25 мг вещества с точностью $\pm 0,1$ мг и растворяют его в подходящем растворителе, который должен характеризоваться минимальным поглощением в исследуемой области в мерной колбе на 25 мл. Готовят раствор исследуемого вещества концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л путем последовательных разбавлений.

Измерительную кювету заполняют полученным раствором, а сравнительную — растворителем (толщина кювет составляет, например, 1 см). Для измерений в диапазоне от 180 до 400 нм используют кварцевые кюветы, в диапазоне от 400 до 800 нм применяют кварцевые или стеклянные кюветы.

Кюветы закрывают пробками или специальными крышками, так как при работе с открытыми кюветами происходит испарение растворителя, что приводит к появлению концентрационной неоднородности раствора и искажению спектра.

Применение кювет различной толщины, а также разбавление раствора не оказывают существенного влияния на положение максимума полосы поглощения.

Порядок проведения операций

Прибор настраивают при нулевом и 100%-м пропускании. Проверку правильной настройки осуществляют, снимая спектр стандартного вещества.

Устанавливают необходимый диапазон длин волн.

Выбирают соответствующий диапазон чувствительности: на некоторых устаревших моделях приборов существует три диапазона: от 0 до 1, от 0,5 до 1,5 и от 1 до 2.

Современные приборы работают в более широком диапазоне чувствительности, например: от 0 до 0,2 и от 0 до 4. Однако следует учитывать, что точность измерений существенно снижается выше двух единиц оптической плотности.

Область применения

- Идентификация вещества по известному спектру.
- Установление строения вещества (прежде всего, применяется для ненасыщенных алифатических и ароматических соединений, а также для соединений, содержащих карбонильные группы).
- Оценка степени чистоты вещества.
- Определение концентраций веществ в многокомпонентных смесях (запись дифференциальной спектральной кривой второго порядка).

1.5 Примеры типовых задач на качественный и количественный анализ

ПРИМЕР 1

Задача. Определите строение соединения C_7H_9N , если в его ИК-спектре имеются полосы при 3480 и 3390 cm^{-1} , а в УФ-спектре — полоса с колебательной структурой с $\lambda_{max} = 260$ нм и $\ln \epsilon = 2,3$ со сплошным поглощением короче 220 нм ($\lg \epsilon > 3$).

Решение. Сначала определим, в какой форме находится азот в исследуемом соединении. В ИК-спектре имеются две полосы поглощения при 3480 и 3490 cm^{-1} , где обычно проявляются валентные колебания связей N—H первичной аминогруппы NH_2 . Соотношение углерода и водорода в брутто-формуле и сплошное поглощение короче 220 нм указывают на наличие в соединении системы с сопряженными связями. Вероятнее всего, это бензольное кольцо. Небольшая интенсивность полосы с $\lambda_{max} = 260$ нм и ее коротковолновое положение свидетельствуют о том, что электроны неподеленной пары аминогруппы не находятся в сопряжении с бензольным кольцом. Следовательно, исследуемое соединение является бензиламином $C_6H_5CH_2NH_2$.

ПРИМЕР 2

Задача. Определите структуру соединения C_4H_8O по УФ-спектру ($\lambda_{\max} = 275$ нм, $\epsilon = 91$, в изооктане (рис. 1.17)) и ИК-спектру (рис. 1.18).

Решение. Полоса поглощения с $\lambda_{\max} = 275$ нм и $\epsilon = 91$ вызвана $n \rightarrow \pi^*$ - переходом карбонильной группы. Присутствие карбонильной группы подтверждается и наличием интенсивной полосы в ИК-спектре с $\nu_{C=O} = 1708$ cm^{-1} . Кроме того, в соединении присутствуют только алифатические протоны с $\nu_{C-H} = 2940, 1460$ и 1380 cm^{-1} . Следовательно, структура соединения $CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$

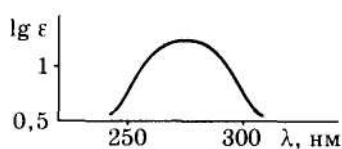


Рис. 1.17. УФ-спектр

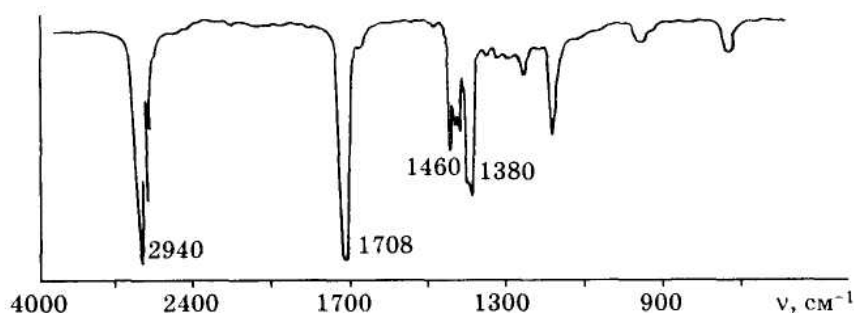


Рис. 1.18. ИК- спектр

ПРИМЕР 3

Задача. В УФ-спектре соединения $C_7H_{14}O$ наблюдается поглощение малой интенсивности при 292 нм в растворе циклогексана ($\epsilon = 23$). ИК-спектр дан на рис. 1.19. Определите структурную формулу соединения.

Решение. Полоса поглощения в УФ-спектре с $\epsilon = 23$ обусловлена $n \rightarrow \pi^*$ -переходом и может быть связана с поглощением карбонильной группы. В ИК-спектре довольно однозначно можно отнести полосу поглощения 1730 cm^{-1} к $\nu_{C=O}$ альдегида; 2730 cm^{-1} к ν_{C-H} альдегидной группы и полосы 2960 и 2940 cm^{-1} к колебаниям ν_{C-H} в метильной и метиленовой группах соответственно. Следовательно, данное соединение является гептаналем.

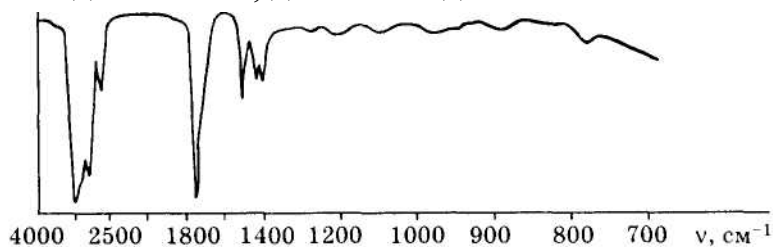


Рис. 1.19. ИК- спектр

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматографией называется процесс разделения веществ, основанный на распределении компонентов смеси между неподвижной (стационарной) и подвижной (мобильной) фазами. В зависимости от строения и свойств разделяемые вещества в различной степени удерживаются той и другой фазами и вследствие этого могут быть отделены друг от друга.

2.1 Физические основы метода

Под действием диффузии молекулы разделяемых веществ пересекают поверхность раздела фаз и в зависимости от свойств удерживаются той или иной фазой. При продвижении компонентов смеси в разделяющей среде такой процесс перехода между фазами осуществляется многократно, причем каждый раз достигается небольшой эффект разделения (или обогащения). Чем выше единичный эффект разделения (обогащения), тем лучше конечный результат. Чем чаще повторяется этот единичный процесс, тем выше эффект разделения, или, иными словами, выше «разрешающая способность» процесса.

В этой связи хроматографию сравнивают с фракционной перегонкой и пользуются понятием «теоретическая тарелка». Однако если при фракционной перегонке для оценки эффективности ректификационной колонки достаточно понятия «число теоретических тарелок», то в хроматографии для оценки эффективности системы предпочитают пользоваться понятием «высота, эквивалентная теоретической тарелке» (ВЭТТ). ВЭТТ соответствует расстоянию между двумя соседними теоретическими тарелками. Лабораторные установки для перегонки имеют обычно 10-50 теоретических тарелок. В ТСХ — наиболее простом варианте хроматографии — используются пластинки эффективностью несколько тысяч теоретических тарелок. Современная хроматография (в частности, ВЭЖХ, см. ниже) располагает высококачественными сорбентами, позволяющими готовить колонки эффективностью несколько десятков тысяч теоретических тарелок.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают жидкостную и газовую хроматографию. В хроматографии пользуются принятыми в англоязычной литературе названиями фаз — твердая и жидкая.

По механизму взаимодействия разделяемого вещества (элюата) с неподвижной фазой различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную, ион-парную, лигандообменную и аффинную хроматографии.

Адсорбционной хроматографией называется процесс разделения веществ, основанный на различной адсорбируемости компонентов исследуемой смеси на данном адсорбенте.

Пористые материалы обладают свойством более или менее прочно сорбировать различные вещества. Если колонку, заполненную пористым материалом, промывают растворителем, несущим анализируемую смесь, то компоненты смеси с различной прочностью удерживаются на поверхности адсорбента (например, обесцвечивание растворов с помощью активированного угля, или использование активированного угля в качестве фильтрующего материала в противогазе).

Адсорбция является результатом проявления дисперсионных сил и сил электростатического характера.

Адсорбенты подразделяются на полярные и неполярные. Полярные вещества сорбируются на полярных сорбентах. Затем они могут быть вытеснены с поверхности адсорбента — десорбированы — при повышении температуры (в газовой хроматографии) или с помощью полярного растворителя. В жидкостной хроматографии разделение на полярном адсорбенте называется *хроматографией с нормальными фазами* (НФХ). Разделение на неполярном адсорбенте называют *хроматографией с обращенными фазами* (ОФХ) (табл. 2.1).

Между полярной поверхностью адсорбента и полярными (или способными поляризоваться) группами или участками молекул возможно специфическое взаимодействие (диполь-дипольное или образование водородной связи). Достаточно часто высокоактивные адсорбенты обладают каталитическими свойствами и способны трансформировать вещества в процессе разделения (хемосорбция). Например, третичные спирты могут подвергаться дегидратации или изомеризации. Многие вещества, обычно нечувствительные к действию света, в адсорбированном состоянии разлагаются на свету. Поэтому многие адсорбенты рекомендуется использовать в частично инактивированном состоянии.

Таблица 2.1. Полярность сорбента, элюента и целевого вещества при различных вариантах хроматографии

Хроматография	С нормальными фазами	С обращенными фазами
Тип сорбента	Силикагель	Модифицированный силикагель, реже - производные агарозы и декстрана
	Оксид алюминия	
Поверхность сорбента	Полярная	Неполярная
Элюент	Малополярный	Полярный
	Неполярный	
Целевое вещество	Малополярное	Полярное
	Неполярное	

Распределительная хроматография. При распределительном варианте жидкостной хроматографии разделение смеси веществ осуществляется за счет различия их коэффициентов распределения между двумя несмешивающимися фазами - элюентом (подвижной фазой) и неподвижной фазой (сорбентом или его модифицированной поверхностью).

При нормально-фазовом варианте распределительной жидкостной хроматографии используются неполярный элюент и сорбент с привитыми к поверхности полярными группами (чаще всего силикагеля). В качестве модификаторов поверхности силикагеля (привитых фаз) используются замещенные алкилхлорсиланы, содержащие полярные группы, такие как нитрильная, аминогруппа и т. д. Применение привитых фаз позволяет тонко управлять сорбционными свойствами поверхности неподвижной фазы и добиваться высокой эффективности разделения.

Обращенно-фазовая жидкостная хроматография основана на распределении компонентов смеси между полярным элюентом и неполярными группами (длинными алкильными цепочками), привитыми к поверхности сорбента.

Эксклюзионная (гель-проникающая) хроматография представляет собой вариант жидкостной хроматографии, в котором разделение веществ происходит за счет распределения молекул между растворителем, находящимся в порах сорбента и растворителем, протекающим между его частицами.

Аффинная хроматография основана на специфических взаимодействиях разделяемых белков (антител) с привитыми на поверхности сорбента (синтетической смолы) веществами (антигенами), избирательно образующими с белками комплексы (конъюгаты).

Ионообменная, ион-парная, лигандообменная хроматографии применяются в основном в неорганическом анализе.

В плане экспериментальной практической реализации адсорбенты (носители) располагаются чаще всего в виде вертикального столба – колонки. В этом случае этот способ применения называют колоночной хроматографией.

2.2 Колоночная хроматография

Методом колоночной хроматографии (впервые предложенным Цветом в 1906 г.) можно разделять смеси веществ как на микроуровне, так и в препаративном масштабе. Неподвижную фазу помещают в колонку, затем вносят в нее анализируемую смесь и элюируют подходящим растворителем. При продвижении по колонке компоненты смеси удерживаются сорбентом в соответствии с их физико-химическими свойствами и, следовательно, мигрируют с разной скоростью. На выходе колонки разделяемые вещества появляются в определенной последовательности и могут быть собраны в виде отдельных фракций.

В колоночной хроматографии конечный результат зависит не только от того, насколько принцип разделения (адсорбция, распределение, ионообмен или молекулярно-ситовое распределение, гель-хроматография) соответствует свойствам анализируемых веществ, но и от множества других факторов, таких, например, как свойства системы сорбент — элюент; условия элюирования (скорость потока, температура, вязкость элюента), конструкция и размеры колонки; нагрузка колонки (количество пробы); размеры частиц; средний диаметр пор частиц сорбента; конструкция основных элементов хроматографической системы (блок ввода пробы, мертвый объем в соединительных шлангах и ячейке детектора), качество подготовки пробы. Качество разделения (эффективность колонки) зависит также от равномерности упаковки колонки и от скорости установления равновесия адсорбция -- десорбция вещества. На качество разделения решающее влияние оказывает так же селективность системы сорбент - элюент.

2.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)

Жидкостную хроматографию подразделяют на несколько видов в зависимости от типа носителя неподвижной фазы. Простое аппаратное оформление бумажной и тонкослойной хроматографий обусловили широкое использование этих методов в аналитической практике. Однако, большие возможности колоночной жидкостной хроматографии сопряжены в ряде случаев с ограничением по времени эксперимента и отсутствием достаточного (относительно большого) количества разделяемой смеси и растворителей. Для разрешения такого рода проблем используют разновидность колоночной хроматографии - так называемую **высокоэффективную жидкостную хроматографию**. Эксперимент с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии требует намного меньше времени, массы смеси в связи с небольшими размерами колонки, а эффективность разделения намного выше классической колонки. Это преимущество достигается применением мелкозернистых сорбентов с развитой поверхностью. Однако, при этом возникает огромное сопротивление, которое оказывает сорбент на пропускаемый через него элюент. Возникает «обратное» давление. Для его преодоления к колонке подключают насос, который под большим давлением продавливает элюент через колонку. Пропускание элюента через колонку под высоким давлением позволило резко увеличить скорость анализа.

Совокупность этих факторов стимулировали совершенствование оборудования для этого метода и привели к быстрому внедрению ВЭЖХ.

Таким образом, ВЭЖХ — метод хроматографического разделения веществ на мелкозернистых сорбентах (с размерами частиц менее 15 мкм) при повышенном давлении. Метод характеризуется высокой эффективностью разделения в сочетании с высокой скоростью процесса. Метод ВЭЖХ в

настоящее время позволяет идентифицировать, определять и даже выделять компоненты сложных смесей органических соединений.

Особенности применения сорбентов и растворителей ВЭЖХ

Вследствие небольших размеров частиц сорбента и их однородности разделяющая способность ВЭЖХ-колонок существенно выше. Из-за высокого рабочего давления (до $4 \cdot 10^7$ Па) приборы для ВЭЖХ отличаются от приборов для классической колоночной хроматографии.

Уравнение Ван-Деемтера отражает зависимость ВЭТТ от размеров частиц и скорости потока элюента. Наиболее важный вывод из этого уравнения заключается в следующем: чем меньше размеры частиц, тем меньше ВЭТТ и тем выше разрешение. Сорбент с частицами диаметром ~ 5 мкм обладает более высокой разделяющей способностью, чем сорбент с более крупными и менее однородными частицами.

Чем меньше размер частиц, тем слабее зависимость ВЭТТ от скорости потока элюента. Поэтому, в отличие от классической колоночной хроматографии, скорость элюирования в ВЭЖХ существенно выше. В случае применения сорбентов, у которых размер частиц минимален, увеличение скорости потока несущественно влияет на изменение значения ВЭТТ. Чем частицы крупнее, тем изменение значений ВЭТТ становится все более заметным.

Высокое разрешение, а, следовательно, возможность использования коротких колонок позволяют сократить продолжительность процесса и уменьшить расход растворителей. Высокой эффективности разделения достигают при применении высококачественной аппаратуры. Обязательными являются высокое качество устройства ввода пробы, минимальный «мертвый» объем в капиллярах и минимальный объем измерительной ячейки детектора.

К *растворителям* для ВЭЖХ также предъявляются высокие требования: качество очистки (особо чистые растворители); отсутствие взвешенных частиц (фильтрование на входе колонки на металлическом фильтре с диаметром пор менее 4 мкм); обеспечение максимальной селективности разделения; минимальная вязкость; учет условий работы детектора (растворитель не должен поглощать при рабочей длине волны); отсутствие комплексообразующих ионов (галогены или ацетат-ионы высокой концентрации), способных вызвать коррозию металлических частей насоса.

Основные параметры хроматографического разделения

На рис. 2.1 указаны основные параметры, необходимые для описания процесса жидкостной хроматографии (параметры удерживания). В ВЭЖХ и газовой хроматографии используют понятие *времени удерживания* $t_{уд}$, в жидкостной хроматографии низкого давления — понятие *объем элюции* V_x , однако между ними нет принципиальной разницы.

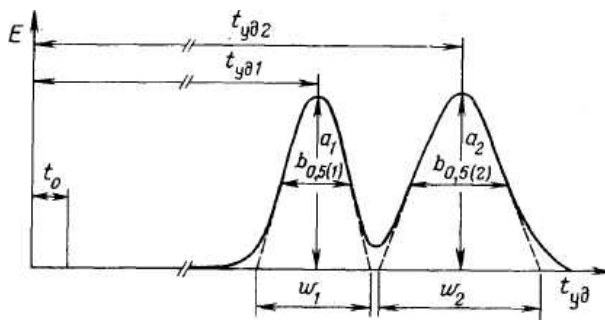


Рис. 2.1. Разрешение пиков и параметры удерживания:
 t_0 — время удерживания несорбируемого компонента; $t_{уд}$ — полное время удерживания;
 $t_{уд1}$ и $t_{уд2}$ - время удерживания компонентов 1 и 2; a - высота пика;
 $b_{0,5}$ — ширина пика на половине высоты; w - ширина пика у основания

Время удерживания $t_{уд}$ - это время, прошедшее от момента ввода пробы в колонку до выхода максимума соответствующего пика. Умножив время удерживания на объемную скорость элюента $F\omega$, получим удерживаемый объем V_R :

$$V_R = t_{уд} * F\omega ;$$

Исправленное время удерживания – время, прошедшее с момента появления максимума пика несорбируемого компонента t_0 до пика соответствующего соединения:

$$t'_{уд} = t_{уд} - t_0$$

Приведенный или исправленный объем удерживания - это объем удерживания с поправкой на мертвый объем колонки V_0 , т. е. на объем удерживания несорбируемого компонента:

$$V_R' = V_R - V_0;$$

Характеристикой удерживания является также коэффициент емкости k' , определяемый как отношение массы вещества в неподвижной фазе к массе вещества в подвижной фазе:

$$k' = m_n / m_p;$$

Величину k' легко определить по хроматограмме:

$$k_i' = (t_{уд} - t_0) / t_0$$

Мерой оценки качества разделения служит разрешение R между двумя соседними пиками. Обозначим символами w_1 и w_2 (см. рис. 1) отрезок между точками пересечения двух касательных каждого пика с осью абсцисс; тогда разрешение R определяется по формуле

$$R = R_{2,1} = 2(t_{уд2} - t_{уд1}) / (w_1 + w_2)$$

Разрешение R — величина безразмерная. Если два пика соприкасаются на базовой линии лишь в одной точке, то разрешение равно единице. Поскольку, как правило, зоны веществ размыты, разрешения, равного единице, недостаточно для удовлетворительного разделения. Однако этого вполне достаточно для определения площади пика F , если вместо базовой ширины пика использовать при расчете ширину пика на половине высоты $b_{0,5(i)}$

$$F_i = a_i b_{0,5(i)}$$

Разрешение $R=1$, т. е. почти полное разделение двух соседних пиков может быть достигнуто в зависимости от селективности системы при различном числе теоретических тарелок. При низкой селективности ($\alpha = 1,01$) необходима колонка на 165 тыс. теоретических тарелок.

Важнейшими параметрами хроматографического разделения являются его эффективность и селективность.

Селективность $r_{2,1}$, которую также называют относительным удерживанием (или фактором разделения), определяют по формуле:

$$\alpha = r_{2,1} = r'_{2,1} / t'_{уд1} = (t_{уд2} - t_0) / (t_{уд1} - t_0)$$

Эта величина характеризует относительное положение соседних пиков.

Факторами, определяющими селективность разделения, являются:

- 1) химическая природа неподвижной фазы;
- 2) состав растворителя и его модификаторов;
- 3) химическая структура и свойства компонентов разделяемой смеси;
- 4) температура колонки.

Эффективность колонки.

Мерой эффективности колонки служит *число теоретических тарелок* N . Эта величина удобна при сопоставлении колонок, заполненных одним типом сорбента, однако при помощи этой величины сопоставить разделяющую способность различных колонок не представляется возможным. Более удобным параметром, характеризующим «качество» колонки, является уже упоминавшаяся ранее *высота, эквивалентная теоретической тарелке* -ВЭТТ. Чем она меньше, тем выше эффективность колонки.

Колонки для ВЭЖХ имеют 10-40 тыс. теоретических тарелок, в то время как колонки для хроматографии низкого давления — несколько сотен теоретических тарелок.

Для каждого хроматографического процесса характерно явление размывания зон. По мере возрастания времени элюирования зоны уширяются. Главной причиной этого явления являются процессы диффузии в колонке. Масштабы диффузии зависят от скорости потока элюента и диаметра частиц сорбента. Мерой размывания зон в колонке также является ВЭТТ.

Эффективность, обратно пропорциональная *числу ВЭТТ* (N), тем выше, чем уже пик вещества, выходящего при том же времени удерживания. Значение

эффективности может быть вычислено по хроматограмме по следующей формуле:

$$N = 5.54 (t'_{y0} / b_{0.5})^2,$$

где t'_{y0} - истинное время удерживания, $b_{0.5}$ - ширина пика на половине высоты.

Зная число теоретических тарелок, приходящееся на колонку, длину колонки L и средний диаметр зерна сорбента d_c , легко получить значения высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ), и приведенной высоты (ПВЭТТ):

$$\begin{aligned} \text{ВЭТТ} &= L/N \\ \text{ПВЭТТ} &= \text{ВЭТТ}/d_c \end{aligned}$$

Эти характеристики позволяют сравнивать эффективности колонок различных типов, оценивать качество сорбента и качество заполнения колонок.

Аппаратура для жидкостной хроматографии

В современной жидкостной хроматографии используют приборы различной степени сложности - от наиболее простых систем, до хроматографов высокого класса, снабженных различными дополнительными устройствами.

Блок-схема современного жидкостного хроматографа приведена на рис. 2.2, а общая схема хроматографической установки - на рис. 2.3.

Часть узлов обязательна, и собственно они образуют минимальный рабочий комплект прибора. В их число входят насос для подачи подвижной фазы (H_1 -сокращения на рис. 2.2), дозатор для ввода исследуемого вещества в колонку (Д), хроматографическая колонка (К). Детектор ($ДТ_1$) предназначен для измерения какого-либо физико-химического свойства элюата и преобразования полученных значений в электрический сигнал. Система регистрации и обработки данных (РОД) в простейшем случае представляет собой самописец, регистрирующий хроматограмму в координатах время—сигнал детектора. Помимо самописца (или вместо него) могут использоваться специализированные вычислительные устройства различных классов либо даже универсальные мини-ЭВМ.

Другие узлы, изображенные на схеме пунктирными линиями, существенно повышают производительность оборудования, а иногда позволяют получить результаты, принципиально недостижимые на простейших системах.

Устройства подготовки растворителей (ПР) выполняют функции фильтрования и дегазации подвижной фазы. Градиентное устройство (ГУ) обеспечивает изменение состава подвижной фазы в ходе разделения по заданному закону. Автоматические дозаторы (АД) дают возможность организовать последовательный ввод и анализ больших серий однотипных образцов. Термостат (Т) обеспечивает в необходимых случаях поддержание строго постоянной температуры колонки. Для некоторых соединений

трудно подобрать подходящий способ прямого детектирования, в таких случаях подсистема, состоящая из насоса (Н₃) и реактора (Р), позволяет перевести разделяемые вещества в форму, детектирование которой не вызывает затруднений. При этом часто удается добиться высокой селективности и чувствительности: например, в системе ВЭЖХ-кислотного анализа таким способом можно детектировать до $5 \cdot 10^{-14}$ моль разделенных соединений.

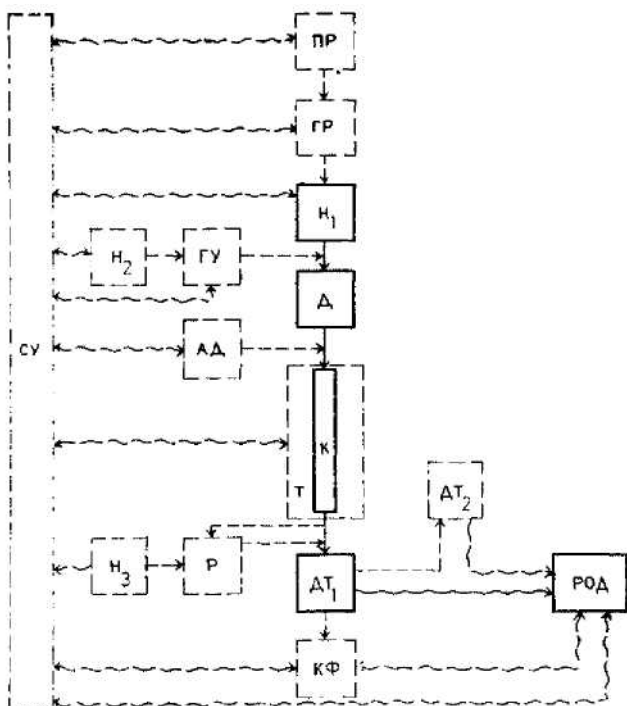


Рис. 2.2. Блок-схема современного хроматографа: ПР — узел подготовки растворителя; ГУ — узел формирования градиента; Н — насосы; Д — дозатор; АД — автоматический дозатор; К — колонка; Т — термостат; Р — реактор; ДТ — детекторы; КФ — коллектор фракций; РОД — система регистрации и обработки данных; СУ — система управления. Прямыми линиями обозначены гидравлические соединения узлов, волнистыми — электрические.

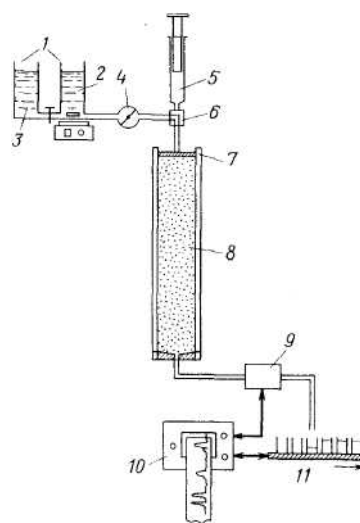


Рис. 2.3. Общая схема хроматографической установки: 1 - градиентный смеситель; 2 - смеситель; 3 - резервуар; 4 — насос; 5 - проба; 6 — кран для переключения потока; 7 - адаптер; 8 - сорбент; 9 - детектор; 10 — самописец; 11 - коллектор

При препаративном выделении веществ возможно соединение выхода детектора с коллектором фракций (КФ), обеспечивающее механизацию либо даже автоматизацию этой операции.

Рассмотрим каждый элемент системы подробнее.

Насос предназначен для создания постоянного потока растворителя. Его конструкция определяется, прежде всего, рабочим давлением в системе. Для

работы в диапазоне 10-500 МПа используются насосы плунжерного (шприцевого), либо поршневого типов. Недостатком первых является необходимость периодических остановок для заполнения элюентом, а вторых - большая сложность конструкции и, как следствие, высокая цена. Для простых систем с невысокими рабочими давлениями 1-5 МПа с успехом применяют недорогие перистальтические насосы, но так как при этом трудно добиться постоянства давления и скорости потока, их использование ограничено препаративными задачами.

К наиболее важным техническим характеристикам насосов для ВЭЖХ относятся: диапазон объемной подачи; максимальное рабочее давление; воспроизводимость объемной подачи; диапазон пульсаций подачи растворителя.

В настоящее время используются почти исключительно насосы трех типов: шприцевые; пневмоусилительные; плунжерные возвратно-поступательные. Хотя множество насосов первых двух типов все еще находится в эксплуатации, новые модели в подавляющем большинстве относятся к последней группе. По характеру подачи растворителя насосы могут быть постоянной подачи и постоянного давления. К первой группе относятся шприцевые и плунжерные насосы, ко второй — пневмоусилительные.

Шприцевые насосы. Принцип действия насосов этой группы заключается в следующем. Блок управления подает на шаговый либо прецизионный синхронный двигатель команды, определяющие скорость и направление его вращения. Вращение двигателя с помощью редуктора преобразуется в перемещение поршня внутри цилиндра. Работа насоса осуществляется в два цикла. В цикле заполнения клапан К2 запирается, а клапан К1 открывается. При этом растворитель поступает из резервуара в цилиндр. В режиме подачи клапан К1 закрыт, а через клапан К2 подвижная фаза поступает в дозирующее устройство.

Для насосов этого типа характерно практическое отсутствие пульсаций потока подвижной фазы в ходе работы. Диапазон объемной подачи, воспроизводимость и максимальное рабочее давление также удовлетворяют основным требованиям. Важно также и то, что принцип шприцевого насоса хорошо сочетается с требованиями, предъявляемыми микроколоночной хроматографией. Насосом такого типа снабжен, в частности, хроматограф «Милихром», выпускаемый ОАО «Медикант» в г. Орле. Объем резервуара насоса 2,5 мл, диапазон объемной подачи 2— 600 мкл/мин, максимальное рабочее давление 50 бар.

В то же время шприцевые насосы не лишены и серьезных недостатков. Главный из них — невозможность создания градиента растворителя с помощью одного насоса. Для этой цели необходимо использовать два насоса, подача которых регулируется специальным электронным блоком. Поэтому системы такого типа неизбежно относительно дороги.

При работах исследовательского характера, когда требуется

относительно частая смена растворителей в хроматографе, становится существенным другой недостаток шприцевых насосов — большой расход растворителей и времени на промывку.

Пневмоусилительные насосы. Насосы этого типа обеспечивают постоянное давление на входе в колонку. Следовательно, для получения воспроизводимых величин удерживания необходимо, чтобы гидравлическое сопротивление колонки, вязкость растворителя и температура были постоянными.

Насосы этого типа обеспечивают постоянную объемную подачу подвижной фазы, во многих случаях они имеют возможность компенсировать сжимаемость растворителя. Максимальное рабочее давление указанных насосов обычно несколько меньше, чем у рассмотренных выше. Оно составляет 300-500 атм, чего, как правило, вполне достаточно для работы на современных колонках. Воспроизводимость объемной подачи вполне удовлетворительна при надлежащей работе клапанов. Основной недостаток насосов состоит в том, что растворитель подается в систему в виде серии последовательных импульсов.

Пульсации потока элюента являются основной причиной повышенного шума и снижения чувствительности почти всех типов детекторов, применяемых в ВЭЖХ.

Дозаторы

Назначение дозаторов заключается в переносе пробы, находящейся при атмосферном давлении, на вход колонки, находящейся под давлением вплоть до нескольких сот атмосфер. Важно, чтобы в дозаторе отсутствовали непромываемые подвижной фазой «мертвые объемы» и размывание пробы в ходе дозирования. Поэтому создание устройств, отвечающих всем современным требованиям, — значительный шаг в развитии ВЭЖХ. Самым простым решением было бы воспользоваться общей конструктивной схемой дозаторов с мембраной, хорошо зарекомендовавших себя в газовой хроматографии. Такого рода дозаторы и шприцы к ним могут использоваться при давлениях до 100 бар, чего во многих случаях недостаточно. Кроме того, воспроизводимость ввода проб также относительно невелика.

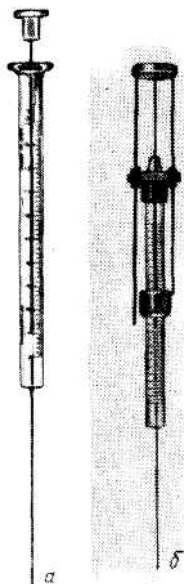


Рис. 2.4. Шприцы для ВЭЖХ : а - микрошприц с тефлоновым поршнем; б - микрошприц с адаптером

Гораздо меньшие по сравнению с газовой хроматографией скорости диффузии в жидкой подвижной фазе позволяют осуществить другой принцип дозирования — с остановкой потока. Специальный клапан или кран перекрывает на время ввода пробы подачу растворителя. Давление на входе в колонку быстро снижается, и уже через несколько секунд может быть открыт

доступ в дозирующую камеру, куда проба вводится обычным микрошприцем. Шприцем, изображенным на рис. 2.4, а, можно вводить пробу любого объема с хорошей воспроизводимостью в колонку, находящуюся под давлением до 1,5 МПа. После обратных переключений органов управления поток подвижной фазы по колонке восстанавливается и начинается процесс разделения. Принцип действия дозаторов такого типа изображен на рис. 2.5. Они могут использоваться при высоких давлениях — вплоть до 800 бар, не требуют применения специальных шприцев.

Недостаток дозаторов с остановкой потока в том, что в них почти неизбежно происходит дополнительное размывание, особенно сильно сказывающееся на пиках слабоудерживающихся соединений. Эти устройства получили некоторое распространение, однако применяются по большей части в комбинации с шприцевыми насосами, запуск которых после остановки осуществим практически мгновенно.

В некоторых случаях удается сконструировать вполне работоспособный хроматограф вообще без отдельного узла дозатора. Так, в хроматографе «Миличром», снабженном микрошприцевым насосом, в качестве дозатора используется отрезок подающего трубопровода. Анализируемый образец засасывается в него при обратном ходе поршня, включаемом на определенный промежуток времени.

Преимущества всех названных дозаторов заключаются в их относительной простоте изготовления и дешевизне. Однако наиболее совершенны петлевые дозаторы (рис. 2.5в), которые позволяют вводить пробу при рабочем давлении. Чаще всего, применяемые дозаторы фирмы

«Реодайн» (отмеряемый объем пробы от 1 до 2000 мкл) состоят из двух взаимно пришлифованных дисков с системой каналов в них. К каналам подключаются все необходимые коммуникации: подвода и отвода подвижной фазы, ввода проб и сброса растворителя, а также дозирующая петля Д.

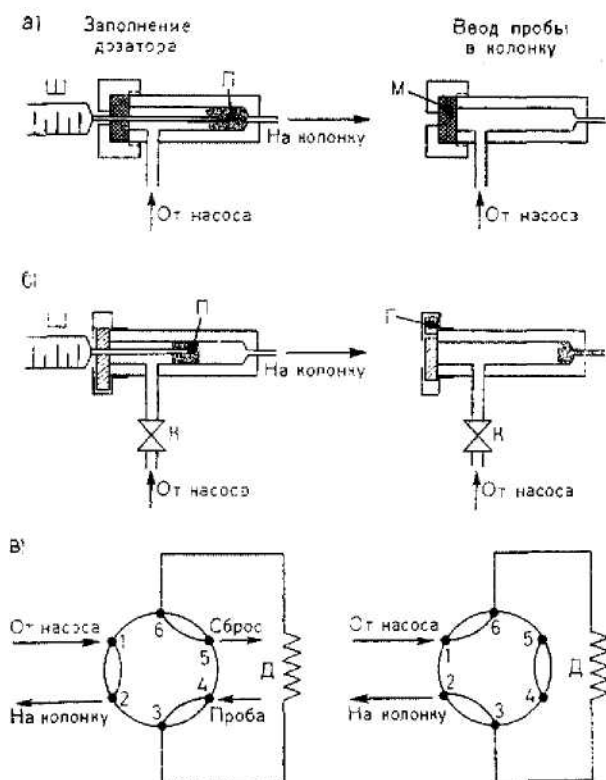


Рис. 2.5. Принципы работы дозаторов с мембраной (а), с остановкой потока (б), петлевого (в). М — самоуплотняющаяся мембрана; Ш — шприц; П — проба; К — клапан или кран; Г — герметизирующий узел; Д — дозирующая петля

Поворотом одного диска относительно другого можно изменять

взаимный порядок подключения коммуникаций. При заполнении дозатора под высоким давлением оказываются входы 1,2 и канал между ними. Входы 3-6, каналы между ними и дозирующая петля находятся при атмосферном давлении, что позволяет беспрепятственно заполнить дозирующую петлю с помощью шприца или любым другим способом.

При повороте диска поток подвижной фазы вытесняет содержимое дозирующей петли в колонку. При этом исключаются погрешности ввода пробы, связанные с неверным отсчетом объема в микрошприце, так как пропущенный через дозатор объем превышает объем дозирующей петли. Устройства этого типа могут работать при давлениях до 600 бар, их отличительной чертой является гибкость при решении различных задач. Так, при желании можно варьировать объем пробы, вводя в петлю не избыточное, а необходимое ее количество, отмеренное шприцем. Сама дозирующая петля может быть выполнена сменной, что позволяет одним и тем же дозатором вводить пробы от 10 мкл до 10 мл.

Соединительные шланги

В качестве соединительных шлангов между отдельными блоками хроматографической системы используют тефлоновые капилляры внешним диаметром 1,6 мм и внутренним диаметром 0,3-0,5 мм. Если соединительные шланги выбраны неудачно, отдельные фракции вновь перемешиваются на выходе из колонки. На рис. 2.6 изображены различные способы соединения шлангов. Они устойчивы при давлении до 4 МПа и широко применяются в ВЭЖХ. Высокой надежностью отличается соединение тефлоновых капилляров *а*. Для поддержания герметичности тефлоновый капилляр *Т* развальцовывают на конце (при помощи нагретой отвертки *Г*). Современный способ соединения осуществляется посредством конической муфты (см. рис. 2.6 *б*).

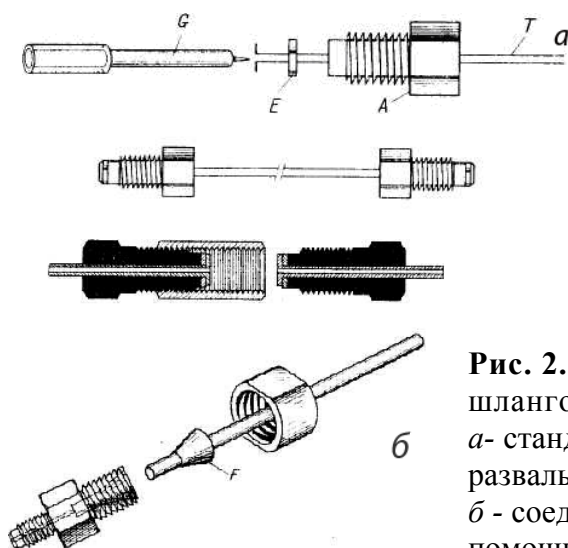


Рис. 2.6. Различные способы соединения шлангов.

а- стандартное соединение шлангов с развальцовкой (*Е* - стальное кольцо, *А* - шайба);
б - соединение толстостенных капилляров при помощи конической муфты *Г*

Для изменения состава подвижной фазы в ходе анализа применяются **градиентные устройства**. При этом возможно три основных способа генерирования градиента: в области низкого и высокого давления, а также в

шприцевом насосе. Принципы формирования градиента представлены на рис. 2.7, а некоторые характеристики данных систем сопоставлены в табл. 2.2.

В первом случае (рис. 2.7а) два или большее число растворителей подаются каждый из своего отдельного резервуара в клапанное устройство, которое управляется электронным программатором либо микропроцессором. С его помощью на входе в смеситель генерируются периодические импульсы каждого из компонентов подвижной фазы. Относительная продолжительность импульсов соответствует относительной концентрации компонентов подвижной фазы. Смеситель обычно представляет собой камеру из нержавеющей стали, внутри которой располагается мешалка, приводимая во вращение расположенным снаружи магнитом. После смесителя подвижная фаза поступает на вход насоса и далее в систему.

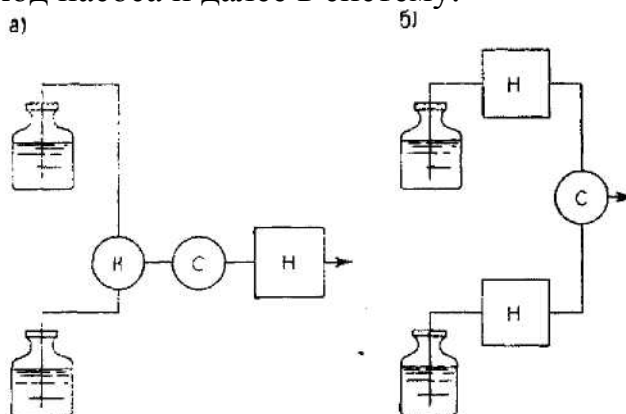


Рис. 2.7. Принципы формирования градиента: *а* — в области низкого давления; *б* в области высокого давления. К — клапан; С — смеситель; Н — насосы.

Таблица 2.2. Сравнительные характеристики систем формирования градиента

Тип градиентного устройства	Точность формирования смеси растворителей в начале и конце градиента	Пригодность для работы с микроколонками	Стоимость	Точность поддержания постоянства потока
Устройства низкого давления	Высокая	Плохая	Умеренная	Высокая
Устройства высокого давления	Хорошая с шприцевыми насосами; плохая с плунжерными	Удовлетворительная	Высокая	Удовлетворительная
Формирование градиента в шприцевом насосе	Плохая	Хорошая	Низкая	Высокая

При создании градиента в области высокого давления (рис. 2.7 б) хроматограф должен содержать два или более насосов. Каждый из компонентов поступает в свой насос. Скорость объемной подачи растворителей каждым из насосов в течение цикла изменяется с помощью электронного программатора или микропроцессорного устройства таким образом, чтобы: а) суммарная подача оставалась все время постоянной; б) относительное содержание

компонентов подвижной фазы в смеси изменялось по заданному закону. Далее потоки от насосов поступают в смеситель и дозирующее устройство.

Формирование градиента в камере шприцевого насоса является, пожалуй, простейшим, хотя и наименее точным способом. К тому же он пригоден лишь для создания ступенчатых градиентов. Принцип его в том, что в режиме заполнения в насос подаются порции растворителя последовательно изменяющегося состава. При соответствующих предосторожностях можно избежать их смешения; когда насос начинает работать в режиме подачи, слои растворителя вытесняются в колонку в обратной последовательности.

Колонки представляют собой толстостенные трубки из нержавеющей стали. Большую роль играет плотность и равномерность набивки колонки сорбентом.

Общая конструктивная схема колонки для ВЭЖХ включает в себя корпус, фильтры и наконечники (рис. 2.8). Корпус представляет собой цилиндрическую трубку из нержавеющей стали с хорошо отполированной внутренней поверхностью и способную выдержать высокое давление; она служит емкостью для слоя сорбента. Верхний и нижний концы корпуса закрывают фильтры. Чаще всего это диски из пористой нержавеющей стали, по диаметру соответствующие наружному диаметру колонки. Диаметр пор фильтров 0,5-2 мкм, их назначение — удерживать слой сорбента в колонке. Кроме того, фильтр на входе в колонку задерживает механические примеси из подвижной фазы и образцов. Наконечники герметизируют всю колонку и служат для подключения капиллярных трубок, соединяющих колонку с дозатором и детектором.

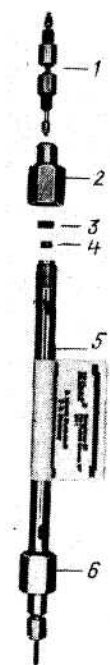


Рис. 2.8. Колонка для ВЭЖХ: 1 — капилляр на входе (нержавеющая сталь 1/16 in.); 2 — переходник (нержавеющая сталь); 3 — уплотнительное кольцо (тефлон); 4 — пористый фильтр; 5 — трубка (нержавеющая сталь, внутренний диаметр 4 мм) с внешней резьбой; 6 — выход колонки (детали 1—5 в сборе)

Конструкция наконечников должна быть такой, чтобы свести к минимуму внеколоночное размывание пробы и разделенных компонентов. Наконечник хорошей конструкции так формирует поток на входе в колонку, что поперечное размывание и отрицательное влияние стеночного эффекта сводятся к минимуму. Фактически в колонке работает при этом только центральная часть сорбента. Такие колонки характеризуются высокой эффективностью. Однако при указанной конструкции колонки сорбент будет легко перегружаться по мере увеличения массы вводимой пробы, и поэтому наконечники препаративных колонок призваны решать прямо противоположную задачу — распределять пробу по возможно большей части поперечного сечения.

Наиболее распространенными являются колонки следующих типов:

колонки для аналитического разделения (рис. 2.8) размером 4x250 или 4x125 мм; применение коротких колонок и новых сорбентов (с диаметром

частиц 5 мкм и менее) позволяет достигнуть очень высокого разрешения при небольших затратах;

колонки для препаративного разделения с внутренним диаметром 8, 10, 16 мм и длиной 250 и 500 мм

Обязательным условием применения готовых колонок является тщательная подготовка пробы. Анализируемый образец предварительно фильтруют или центрифугируют для того, чтобы отделить коллоидные частицы и механические примеси, поскольку фильтр на входе в колонку может забиваться уже при вводе образца. В случае увеличения сопротивления колонки заменяют фильтр на входе в колонку. Для этого разбирают концевое уплотнение и заменяют засорившийся фильтр новым. Это приводит к нормализации работы системы. Однако, нередко заметного загрязнения фильтра нет, а верхняя часть сорбента покрыта плотным слоем смолообразного осадка. В этих случаях замена верхних 0,5-1 мм слоя может помочь решить проблему.

Иногда с течением времени на входе в колонку могут образовываться пустоты, отрицательно влияющие на ее эффективность (рис. 2.9 а). Признаком нарушения формы слоя служит появление вторых вершин у всех пиков на хроматограмме или резкое снижение эффективности. Пустоты можно устранить, добавив дополнительное количество данного сорбента, нанеся его шпателем в виде «кашицы».

Предколонки (форколонки) — одно из средств профилактики нарушений работы колонок, связанных с загрязнением входного фильтра колонки. Они могут располагаться в двух точках хроматографической системы (рис. 2.9 б). Предколонки (ПК1) между насосом и инжектором заполняются обычно сорбентами, родственными по химическому типу тем материалам, которыми заполняется основная колонка (К).

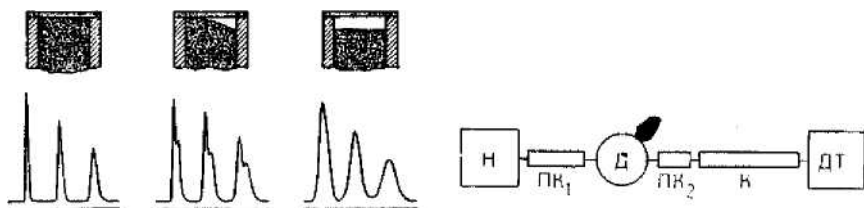


Рис. 2.9. а (слева). Форма слоя сорбента на входе в колонку и соответствующие характерные хроматограммы: слева - нормальный слой; в центре - несимметричная полость; справа - симметричная полость.

б (справа). Варианты расположения защитных форколонок ПК₁ и ПК₂: Н — насос; Д — дозатор; К — колонка; ДТ — детектор

Предколонки (ПК2), расположенные между дозатором и основной колонкой (защитные колонки), участвуют в разделении, поэтому часто их конструкция и технология заполнения в общем, повторяют таковые высокоэффективных колонок. Вместе с тем в них можно использовать и более крупнозернистые и пелликулярные материалы. Если предколонки упакованы тщательно, они не вызывают сколько-нибудь серьезного снижения

эффективности системы, но зато позволяют защитить основную колонку от разрушающего и засоряющего воздействия подвижной фазы и разделяемых смесей.

Материалы колонок и предколонок

Силикагель. Получают из золь кремневой кислоты. В зависимости от условий проведения реакции образуются нерегулярные или сферические частицы различной величины и пористости. Хроматографию при нормальном давлении обычно проводят на сорбентах с размерами частиц 40—60 мкм, хроматографию при высоком давлении проводят на сорбентах с размерами частиц 3, 5, 7, 10 мкм. Важной характеристикой сорбента наряду с размерами частиц является средний диаметр пор частиц. Обычно этот показатель включают в название сорбента, например у сорбентов Si40 и кизельгель 4000 средний диаметр пор составляет 40 и 4000 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). На кизельгеле 60 преимущественно разделяют вещества с молекулярной массой до 1000 г/моль. На сорбентах с большими диаметрами пор разделяют биополимеры или синтетические полимеры, или же их используют в том случае, когда необходим сорбент средней активности. Наиболее известными торговыми марками сорбентов, получаемых размолом более крупных частиц силикагеля, являются лихросорб (LiChrosorb), лихропреп (LiChroprep, Merck) и полигосил (Polygosil, Macherey-Nagel). Макропористые микросферические кремнеземы применяются главным образом для аналитических целей. Чаще всего применяют следующие марки кремнеземов: лихросфер Si (LiChrospher Si, Merck), нуклеосил (Nukleosil, Macherey-Nagel), порасил (Porasil, Waters), перисорб (Perisorb, Merck), корасил (Corasil, Waters), видак (Vydac, Riedel de Haen). Три последние из перечисленных сорбентов представляют собой частицы сферической формы диоксида кремния, покрытого слоем пористого силикагеля.

Оксид алюминия. Характеристикой сорбента являются не только размеры частиц, но и его кислотнo-основнoе свойства. Водная суспензия сорбента может показывать кислую, нейтральную или основную реакцию. Кроме того, сорбент может обладать различной степенью активности. Как правило, выпускаются сорбенты максимальной активности, а перед употреблением их доводят до необходимой активности согласно рекомендациям фирм-изготовителей. Частичная инактивация позволяет исключить необратимую сорбцию, а также возможность каталитических превращений разделяемых веществ.

Поверхностно-модифицированный силикагель. К находящимся на поверхности частиц диоксида кремния атомам Si могут быть привиты различные группы (образование ковалентной связи Si—C): углеводородные цепи с различным числом углеродных атомов — 2 (RP2), 8 (RP8), 18 (RP 18 или OD), причем RP означает, что речь идет о материале для хроматографии с обращенными фазами (Reverse phase), а OD означает октадецил; фенильные группы. Вследствие того, что привитые группы полностью покрывают поверхность силикагеля, полярный сорбент приобретает гидрофобные свойства. Наиболее прочная адсорбция неполярных и умеренно полярных

соединений наблюдается в водной среде. Десорбция происходит в присутствии органических растворителей (главным образом метанола, ацетонитрила). В последнее время ОФХ широко применяется для аналитических целей.

Определенные недостатки препятствуют применению ОФХ для препаративных целей. Так, разделяемые вещества бывают недостаточно хорошо растворимы в воде, а при использовании органических растворителей сорбируются недостаточно прочно. Кроме того, емкость колонок невелика, а стоимость сорбента выше по сравнению с обычным силикагелем.

Детекторы для жидкостной хроматографии представляют собой приборы с проточной кюветой, позволяющие выявлять целевые вещества в потоке элюента благодаря непрерывному измерению какого-либо свойства протекающего элюента.

Детекторы для жидкостной хроматографии обладают ячейками небольшого объема (в ВЭЖХ не более 8 мкл), а работа их характеризуется высокой чувствительностью при незначительном шуме, широким диапазоном измерения при сохранении по возможности линейного ответа, нечувствительностью к колебаниям давления, скорости потока, температуры в измерительной ячейке, стабильностью во времени.

Таблица 2.3. Детекторы для ВЭЖХ

Детектор	Измеряемое свойство элюата	Ориентировочная чувствительность, мг в однократно вводимой пробе	Селективность
Фотометр (УФ и видимой области)	Оптическая плотность при фиксированной длине волны	10^{-10}	Высокая
Спектрофотометр (УФ и видимой области)	Оптическая плотность при избираемой оператором длине (длинах) волн	10^{-9}	Высокая
Рефрактометр	Разность показателей преломления растворителя в сравнительной и измерительной ячейках	10^{-6}	Малая
Флуориметр	Интенсивность флуоресценции молекул сорбатов в подвижной фазе	10^{-11}	Очень высокая
Амперометрический	Ток окисления или восстановления электрохимически активных соединений	$10^{-9}-10^{-11}$	Очень высокая

В препаративной хроматографии высокая чувствительность детектора не обязательна.

Наиболее популярными типами детекторов общего назначения являются

рефрактометры и спектрофотометрические детекторы.

Рефрактометрический (дифференциальный рефрактометр) - измеряет разность показателей преломления в сравнительной (подвижная фаза) и рабочей (подвижная фаза с анализируемым веществом) кюветах.

Спектрофотометрический – определяют оптическую плотность раствора на фиксированной длине волны (как правило, в ультрафиолетовой области).

К достоинствам рефрактометров (и недостаткам спектрофотометров) следует отнести низкую чувствительность к типу определяемого соединения, которое может и не содержать хромофорных групп. С другой стороны, применение рефрактометров ограничено изократическими системами (с постоянным составом элюента), так что использование градиента растворителей в этом случае невозможно (см. ниже).

Гораздо реже применяются другие типы детекторов.

Флуориметр -- регистрирует флуоресценцию веществ. В целом этот детектор характеризуется более высокой чувствительностью по сравнению со спектрофотометрическим детектором.

Разнообразные *электрохимические* детекторы, например: проточные рН-детекторы; ион-селективные электроды для обнаружения некоторых видов ионов; проточные детекторы по электропроводности; вольтамперметрические детекторы, амперметрические детекторы, иногда их называют электрохимическими. В последнее время эти недорогие детекторы находят все более широкое применение.

Радиоактивационные детекторы регистрируют интенсивность β - и γ -излучения радиоактивных изотопов.

Разнообразные детекторы (обычно *фотометры*) для обнаружения продуктов реакции анализируемых веществ со специфическими реагентами. В этом случае элюат смешивают с раствором реагента и затем подают в реактор - свернутый в спираль тефлоновый капилляр определенной длины. Окрашенный или флуоресцирующий продукт реакции регистрируется количественно в расположенном вслед за реактором УФ-детекторе или фотометре. Остановимся более подробно на самых распространенных типах детекторов.

Спектрофотометрические детекторы бывают одно- и двухлучевые.

УФ-фотометры с оптическими фильтрами или с дифракционной решеткой позволяют вести регистрацию при 254 или 280 нм, а при подборе соответствующих фильтров можно вести измерения и при других длинах волн.

Спектрофотометр с переменной длиной волны (200—600 нм) используют для количественного анализа. Регистрация ведется при длине волны, соответствующей максимуму поглощения анализируемых веществ, или же при длине волны, при которой не поглощают сопутствующие примеси.

Детекторы с автоматически регулируемой чувствительностью применяют в препаративной жидкостной хроматографии низкого давления.

Сканирующий спектрофотометр применяют для снятия полного спектра поглощения веществ в потоке элюата и проведения количественного анализа даже при весьма условном разделении анализируемой смеси. Для обработки получаемого при этом огромного объема информации требуется применение вычислительной техники.

Принцип действия дифференциального рефрактометра основан на том, что при прохождении луча света через две кюветы, заполненные жидкостями с различными показателями преломления (обыкновенно измерительная кювета заполнена элюатом из колонки, а сравнительная кювета — чистым растворителем), луч отклоняется на угол, пропорциональный разности показателей преломления. Отраженный луч фокусируется на фотосопротивлении, которое вырабатывает электрический сигнал, регистрируемый самописцем.

Преимущества в их использовании заключаются в том, что эти детекторы можно применять для обнаружения веществ, не поглощающих свет в видимой и УФ-области спектра. Они очень удобны и просты в эксплуатации.

Ограничения в применении рефрактометров возникают при градиентном элюировании (см. ниже), так как растворители для хроматографии, как правило, имеют различные показатели преломления. В этом случае стараются использовать растворители с близкими показателями преломления. Существенным недостатком рефрактометрических детекторов является недостаточно высокая чувствительность по сравнению с УФ-детекторами.

Фракционный коллектор

При проведении хроматографии с препаративными целями элюат после прохождения детектора собирают по фракциям на фракционном коллекторе, причем смена фракций может происходить по истечении заданного промежутка времени, при достижении заданного объема фракции или сбора заданного числа капель. Коллекторы все время совершенствуют и в настоящее время в лабораториях можно встретить образцы трех поколений этого прибора.

К первому поколению относятся довольно громоздкие коллекторы с круглым штативом. Смена фракций осуществляется по кругу или зигзагообразно (по меандру) и происходит «по времени» или «по объему».

Коллекторы второго поколения более компактны, они имеют прямоугольный штатив, составленный из отдельных блоков на 10 пробирок каждый. По мере заполнения пробирок штативы с пробирками могут заменяться. Смена фракций происходит «по времени», «по объему», «по числу капель». После заполнения заданного количества штативов коллектор отключается автоматически. Многие коллекторы этого поколения имеют блок управления периферийными устройствами: насосами, магнитными переключателями и т. п.

К третьему поколению относятся коллекторы, снабженные микропроцессорами. Такие коллекторы можно запрограммировать на сбор фракций разного объема и в разные приемники. Кроме того, при переполнении

пробирок избыток элюата направляется либо в пустой приемник, следующий за данным приемником, либо в поддон и не загрязняет управляющее устройство. Система имеет также магнитный переключатель — прерыватель (между выходом колонки и ячейкой детектора), который при каждой смене фракции прерывает поток элюата. Благодаря такому устройству практически исключаются потери вещества.

Порядок выполнения анализа

Подготовка пробы

Подготовка проб для анализа преследует цели:

- перевод образца в растворитель, совместимый с используемой хроматографической системой;
- удаление компонентов и механических примесей, отрицательно влияющих на работу хроматографа и колонки;
- предварительное отделение таких компонентов, которые не представляют интереса либо затрудняют анализ;
- обогащение пробы определяемыми компонентами;
- перевод компонентов пробы в форму, способствующую селективному разделению;
- перевод компонентов пробы в форму, способствующую чувствительному и селективному детектированию.

Избираемый способ подготовки проб должен соответствовать характеру аналитической задачи. При исследовании реакционных смесей, готовых продуктов или лекарственных форм подготовка проб обычно сравнительно проста. Как правило, навеску исследуемого образца растворяют в определенном количестве растворителя и отфильтровывают от механических примесей на фильтре с диаметром пор менее 4 мкм или центрифугируют для удаления механических примесей. Если этой операцией пренебречь, колонка быстро забивается и выходит из строя. В качестве растворителя лучше всего использовать подвижную фазу. Это обеспечивает наилучшую воспроизводимость результатов и форму хроматографических пиков. В отдельных случаях возникает необходимость растворения образца в подвижной фазе меньшей элюирующей силы, что допустимо, хотя воспроизводимость анализа может быть несколько хуже. Для растворения проб не используют растворители, обладающие большей элюирующей силой, чем подвижная фаза. В результате смешения такого растворителя с элюентом в колонке форма хроматографического пика окажется искаженной, возможно также выпадение компонентов пробы в осадок и засорение фильтра на входе в колонку. Силикагель и химически модифицированные силикагели неустойчивы при $pH > 8$, поэтому растворы, имеющие хотя бы слабощелочную реакцию, необходимо подкислить перед введением в колонку.

При работе с образцами особо сложного состава (например,

биологическими жидкостями) подготовка к анализу, как правило, многостадийная. Она может включать операции по осаждению, центрифугированию, фильтрованию, экстракции. При этом успех анализа в большей степени зависит от качества подготовки проб, чем от выбора условий хроматографирования. В последние годы ряд фирм освоили выпуск пластмассовых хроматографических патронов для очистки и концентрирования образцов. Эти патроны (объем 1-20 мл) заполняются крупнозернистыми сорбентами, по химии поверхности совершенно аналогичными тем сорбентам, которые используются в ВЭЖХ. Принцип их использования следующий. Изучаемый объект растворяют в растворителе, обладающем незначительной элюирующей силой по отношению к анализируемым веществам. Полученный раствор пропускают через патрон, при этом более подвижные компоненты пробы в нем не задерживаются, а определяемые соединения накапливаются в верхней части слоя сорбента. Таким образом, через патрон можно пропустить довольно большой объем образца, во много раз превышающий объем сорбента в нем. По окончании этой операции колонку промывают небольшим объемом растворителя, обладающего значительной элюирующей силой по отношению к определяемым соединениям. В результате такой процедуры из образца вымываются сконцентрированные определяемые вещества, которые далее подвергаются анализу.

Состав подвижной фазы

Полярность элюентов оказывает существенное влияние на качество разделения. Используя смесь растворителей одинаковой полярности, иногда удается еще более повысить качество разделения. В НФХ высокое разрешение достигается при элюировании смесью слабополярных растворителей с добавкой 1-2% сильнополярного компонента. Хроматография в элюенте постоянного состава называется *изократической*. Если образец состоит из компонентов различной полярности, элюирование проводят в условиях возрастания полярности растворителя (НФХ), или в условиях снижения полярности растворителя (ОФХ).

На практике, особенно при аналитическом приложении хроматографии к органическому синтезу или нефтехимии, часто приходится иметь дело со сложными смесями, состоящими из десятков, а порой из сотен различных веществ. Работа усложняется, если необходимо разделение всех компонентов смеси, удерживание которых в используемой хроматографической системе сильно отличается. В этом случае, применив элюент с низкой растворяющей способностью, можно добиться хорошего разделения наиболее слабо удерживаемых компонентов пробы, а более прочно сорбированные вещества будут выходить из колонки слишком поздно в виде сильно размытых пиков или вообще останутся в колонке. Если же применить «мягкий» элюент с большей растворяющей способностью, способный обеспечить приемлемые значения фактора удерживания для прочно сорбирующихся компонентов, то

слишком рано выйдут плохо удерживаемые вещества, а первые из них могут выйти из колонки вовсе неразделенными.

В этом случае выйти из положения позволяет *градиентное элюирование*. Суть его заключается в создании градиента концентрации сильного компонента во время хроматографического разделения (рис.2.10).

В начале разделения используется слабый элюент, но, как только из колонки вышли наиболее слабо сорбирующиеся компоненты, концентрацию в элюенте компонента с большой элюирующей силой начинают плавно повышать и к концу разделения она достигает некоторого максимального значения, достаточного, чтобы быстро вымыть из колонки наиболее прочно удерживаемые вещества. Таким образом, достигается их полное и качественное разделение за гораздо меньшее время, чем при изократическом режиме.

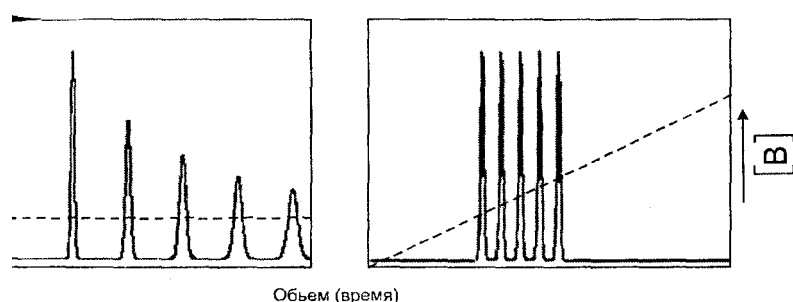


Рис. 2.10. Вид хроматограммы при изократическом и градиентном элюировании.

Начальную и конечную концентрацию одного из компонентов элюента, а также скорость повышения его концентрации (крутизну градиента) определяют экспериментально. К примеру, можно начать разделение при 10%-ном содержании сокомпонента в элюенте, а закончить при его содержании, равном 60%.

Несмотря на свои преимущества, градиентное элюирование таит в себе ряд проблем и сложностей. В частности, требуется время для перехода от конечного к стартовому составу элюента для проведения следующего анализа. При градиентном элюировании присутствие в растворителях незначительных примесей ведет к появлению на графике фантомных пиков: примеси сорбируются на входе в колонку, а затем десорбируются по мере изменения состава элюента; получаемые пики могут быть ошибочно приняты за компоненты анализируемой смеси. Рекомендуется использовать только тщательно очищенные растворители.

В ходе разработки методики разделения многокомпонентной смеси необходимо решить вопрос о целесообразности применения изократического либо градиентного элюирования. Анализ современной практики жидкостной хроматографии показывает, что градиентное элюирование довольно редко применяется при рутинном анализе, но становится необходимым при разделении сложных смесей продуктов органического синтеза (особенно многостадийного, в результате которого в конечной смеси накапливаются

реагенты с промежуточных стадий). Сравнивая возможности градиентного и изократического элюирования, продолжительность приведения колонки в исходное состояние следует суммировать с продолжительностью градиентного разделения. При таком подходе часто оказывается, что лучше провести длительное изократическое разделение, чем незначительно уступающее ему по продолжительности градиентное.

Благодаря большой гибкости ВЭЖХ одна и та же проблема разделения может быть решена множеством способов, отличающихся характером используемых неподвижных фаз, и в особенности — составом подвижных фаз. Какие же из возможных составов следует признать наиболее подходящими? Разумеется, те, которые обеспечивают необходимое (но не избыточное!) разделение за минимальное время. При выборе соотношения сильного компонента подвижной фазы и разбавителя необходимо иметь в виду, что селективность разделения пары веществ часто несколько уменьшается с увеличением концентрации сильного компонента в подвижной фазе. Однако этот эффект не очень сильно выражен. Уменьшение коэффициентов емкости разделяемой пары соединений также приводит к ухудшению их разделения.

Следовательно, в общем случае разделение данной пары будет лучше, если пользоваться относительно слабым элюентом, однако при этом продолжительность разделения будет больше.

В градиентных условиях (при градиентном элюировании либо при подготовке подвижных фаз для изократического разделения) может начаться выделение газов, даже если каждый из компонентов в отдельности был тщательно дегазирован. Это явление наблюдается обычно при работе в обращенно-фазовом режиме и объясняется, по-видимому, тем, что растворимость остаточных газов в смесях меньше, чем в индивидуальных жидкостях. В связи с этим там, где возможно, рекомендуется заполнять резервуары градиентных систем не индивидуальными растворителями, а составами, соответствующими предельным режимам предстоящей работы. Например, если предстоит разделение в градиенте от 20 до 70% метанола в воде, не следует заполнять резервуары водой и метанолом и программировать смешение от 20 до 70%. Предпочтительнее заполнить один резервуар смесью 20% метанола в воде, а второй — раствором с 70% метанола. Естественно, программировать градиент в этом случае нужно в пределах 0-100%.

Фильтрация растворителей. С течением времени фильтры засоряются, их сопротивление увеличивается, возрастает вероятность нарушений работы насоса. Чтобы продлить срок непрерывной службы встроенного в прибор фильтра, необходимо предварительно фильтровать все растворители, помещаемые в резервуар, через материалы с размером пор 2-5 мкм.

Фосфатные буферные растворы могут служить средой для размножения микроорганизмов, потому их рекомендуется хранить в холодильнике. По этой же причине не следует оставлять неработающие колонки в контакте с этими растворами.

Температура колонки. Температура, при которой проводится разделение,

как правило, не оказывает решающего влияния на селективность, но определяет абсолютные величины удерживания. Повышение температуры разделения приводит к уменьшению времен удерживания, однако того же эффекта при необходимости проще можно добиться, несколько изменив состав подвижной фазы. В связи с этим большинство ВЭЖХ-разделений выполняется при комнатной температуре.

Объем и концентрация пробы. Массу вещества, которую надлежит ввести в колонку, выбирают исходя из стоящих задач. Так, если необходимо препаративное выделение очищенных фракций либо определение примесей, стремятся ввести в колонку возможно большее количество пробы, в то время как при анализе реакционных смесей этого не требуется. Одно и то же количество исследуемого образца можно ввести в колонку в виде относительно большого объема (однако при использовании петлевых дозаторов ограниченного объемом петли) менее концентрированного раствора либо в виде концентрированной пробы малого объема. При выборе объема и концентрации пробы руководствуются требуемой точностью дозирования, предельно допустимыми режимами разделения и детектирования.

Погрешность дозирования проб, как правило, снижается с увеличением их объема. Следовательно, когда этот показатель важен (например, при количественной обработке хроматограмм методом абсолютной калибровки), целесообразно выбирать объем, максимально допустимый для данных условий. Использование проб слишком большого объема может привести к заметному снижению эффективности разделения, особенно при работе с колонками эффективностью 10000—20000 теоретических тарелок. Чтобы реализовать всю эффективность, присущую данной колонке, объем пробы не должен превышать 1/10 части объема, соответствующего ширине хроматографического пика на половине его высоты. Предельный объем проб возрастает прямо пропорционально площади поперечного сечения слоя сорбента. Для колонок с внутренним диаметром 4,6 мм и эффективностью свыше 10000 теоретических тарелок он составляет примерно 25 мкл.

Если предстоит измерение и обработка основных пиков на хроматограмме, масса соответствующих компонентов, вводимых в колонку, не должна выходить за пределы линейности детектора. Максимальное с этой точки зрения количество вещества при детектировании по УФ-поглощению зависит в первую очередь от молярного коэффициента светопоглощения сорбата и его удерживания. В качестве ориентировочных пределов для соединений с молярным коэффициентом экстинкции порядка 10^4 можно назвать массу 10-50 мкг для колонок с внутренним диаметром 4,6 мм. Диапазон линейности малочувствительных детекторов, например рефрактометра, соответствует значительно большему количеству вещества. Поэтому при работе с ними (а также при препаративной хроматографии с УФ-детектором) приходится считаться уже не столько с перегрузкой детектора, сколько с перегрузкой слоя сорбента. Симметричная форма пиков, изначально присущая хорошей колонке, остается таковой лишь до тех пор, пока сорбция протекает в

линейной части изотермы. При увеличении концентрации вещества в пробе выше некоторого предела процесс на первых теоретических тарелках выходит из линейного режима, что приводит к нарастанию асимметрии, в особенности сильно проявляющемуся для сорбатов с большими k' . Предельная с этой точки зрения концентрация также сильно зависит от режима хроматографирования. Вероятность явлений подобного рода следует учитывать, если концентрация вещества в пробе превышает 2 мг/мл, хотя во многих случаях серьезные искажения хроматограммы не наступают и при 5-10 мг/мл.

Итак, выбор концентрации и объема анализируемой пробы — в каждом случае результат определенного компромисса. Такие компромиссные условия в современной ВЭЖХ найти, как правило, нетрудно. В качестве ориентировочных значений параметров, пригодных для первой попытки при разработке метода разделения на колонках диаметром 4,6 мм, укажем объем пробы 10—25 мкл, концентрацию 0,1-1 мг/мл для УФ-детекторов и 1-5 мг/мл для рефрактометра.

Оптимизация условий хроматографического разделения

Перед проведением хроматографического анализа необходимо ясно очертить круг решаемых проблем:

- 1) необходим единичный эксперимент или серия экспериментов;
- 2) достаточно получить хроматограмму или необходимо выделить вещества для последующего изучения;
- 3) предстоит препаративное разделение или анализ;
- 4) предстоит выделять лишь один компонент или все компоненты анализируемой смеси;
- 5) насколько глубоко различия в свойствах разделяемых веществ (молекулярная масса, наличие функциональных групп, структурной изомерии и др.).

Выбор принципа разделения

Чем полнее информация о свойствах анализируемых веществ, тем проще решается проблема разделения. Так, например, только данные о растворимости целевых веществ позволяют сделать достаточно серьезные выводы о возможной схеме проведения эксперимента. Если имеется какая-либо предварительная информация о свойствах анализируемых веществ, то можно выбрать подходящий принцип разделения.

Неполярные вещества разделяют при помощи нормально-фазовой хроматографии. Соединения, содержащие функциональные группы (простые эфиры, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, амиды), разделяют методом ОФХ.

Выбор системы элюентов

Выбрать систему для хроматографии на неполярных сорбентах (ОФХ) в целом проще, чем для хроматографии на полярных сорбентах (НФХ). Во многих случаях вполне подходят системы метанол-вода или ацетонитрил-вода.

Вторая система является предпочтительной, так как вязкость элюента по мере возрастания концентрации ацетонитрила убывает, тогда как в системе метанол — вода вязкость выше, чем в чистых растворителях. Сопротивление колонки для системы метанол — вода выше, чем для системы ацетонитрил — вода. В НФХ можно увеличить селективность процесса и скорректировать форму пика, если использовать не очень полярный растворитель, содержащий 1-2% полярного растворителя (например, метанола, уксусной кислоты и др.). Важно использовать тщательно очищенные растворители. Наличие влаги существенно влияет на селективность неполярной системы растворителей. На рис. 2.11 проиллюстрирована зависимость качества разделения от содержания в элюенте воды.

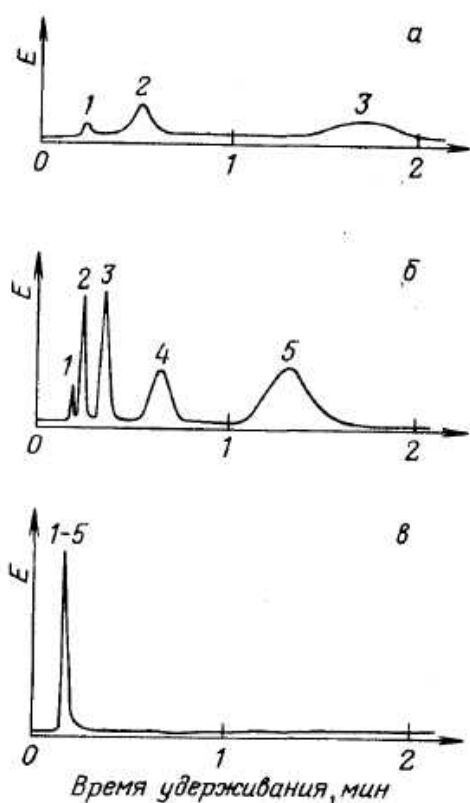


Рис. 2.11. Зависимость качества разделения смеси от содержания воды в элюенте — н-гептане:
 а - н-гептан обезвожен; б — н-гептан на 30% насыщен водой; в — н-гептан сильно насыщен водой; 1 — бензол; 2 — бифенил; 3 — м-трифенил; 4 — м-тетрафенил; 5 — м-пентафенил
 Условия: колонка 2x500 мм; давление 5,6 МПа; скорость потока 300 мл · ч⁻¹; сорбент Перисорб А; элюент — н-гептан.

В случае б и в чувствительность детектора выше, соответственно выше и пики. В целом хроматография в абсолютированных растворителях не обеспечивает наилучшего разделения. Следует напомнить, что товарный хлороформ содержит в качестве стабилизатора 1% этанола, что оказывает заметное влияние на качество разделения. Органические растворители вначале очищают на оксиде алюминия и (или) силикагеле (см. выше). Не следует использовать в качестве осушителей молекулярные сита, так как в них всегда присутствуют механические примеси (пыль), забивающие колонку. Элюенты необходимой степени влажности готовят смешиванием с насыщенными водой растворителями.

Выбор размеров частиц сорбента

В этом вопросе руководствуются следующими правилами:

- чем меньше размеры частиц сорбента, тем выше разрешение (рис.2.12), однако тем выше и рабочее давление (сопротивление колонки).

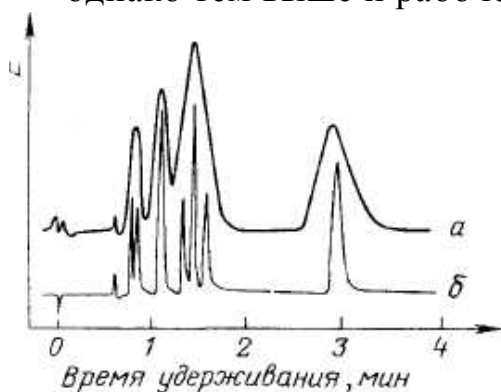


Рис. 2.12. Зависимость качества разделения от размеров частиц сорбента при высокой линейной скорости потока элюента:
 а - диаметр частиц 30 мкм; б — диаметр частиц 5

мкм (колонка размером 3x190 мм; сорбент Лихросорб Si-100; элюент — н-гептан; скорость потока 2 мл/мин)

- чем однороднее частицы, тем выше качество упаковки колонки, тем выше разрешение.

Выбор условий разделения

После того как определен принцип разделения, подобраны элюент и размеры частиц сорбента, необходимо дать ответ на следующие вопросы:

- какое разрешение должно быть достигнуто;
- какое количество вещества необходимо разделить;
- насколько важен фактор времени.

На практике все параметры взаимосвязаны, и условия хроматографического разделения могут быть оптимизированы только по одному из трех параметров.

В общем случае предельное разрешение оказывается необязательным. В аналитике достаточно умеренного разрешения ($R < 1$, сигнал самописца не достигает базовой линии) между пиками. На рис. 2.11 представлена хроматограмма разделения полифенилов в различных условиях. Вариант б иллюстрирует наиболее удачное сочетание высокого разрешения и времени, затрачиваемого на анализ. Пики узкие и достаточно высокие. При постоянной чувствительности детектора объем пробы можно уменьшить, что несколько повышает степень разрешения. Более того, можно вдвое уменьшить объем колонки (при этом уменьшается объем пробы и расход растворителей), но хроматограмма все еще будет пригодна для количественной оценки. Однако при слишком короткой колонке на качество разделения все большее влияние будет оказывать общий мертвый объем системы, в особенности объем ячейки детектора.

Препаративная хроматография

В аналитической лаборатории препаративная хроматография чаще всего применяется для выделения образцов индивидуальных соединений с целью дальнейшего их исследования, установления структуры другими физико-химическими методами. Необходимое для этих целей количество вещества редко превышает 100 мг, а работы такого рода являются не систематическими, а эпизодическими. Поэтому препаративная хроматография подобных масштабов основана на тех же принципах, что и хроматография аналитическая.

Рассмотрим особенности масштабирования ВЭЖХ от обычной аналитической до препаративной хроматографии производительностью 10—1000 мг в одном цикле разделения.

Пути увеличения производительности хроматографического процесса рассмотрим на примере гипотетического разделения бинарной смеси X1, X2. Ее хроматограмма на аналитической колонке приведена на рис. 2.13а, условия

разделения — в табл. 2.4. Простейший прием масштабирования — воспроизведение аналитической методики на колонке большего диаметра, заполненной идентичным сорбентом. Этот прямолинейный подход не требует никаких дополнительных экспериментов. В настоящее время рядом фирм выпускаются препаративные ВЭЖХ-колонки с внутренним диаметром свыше 20 мм. Следовательно, воспроизведя процесс на такой колонке, можно увеличить массу разделяемой смеси примерно в 20 раз (рис. 2.13,б) и получить за один цикл по 0,4 мг очищенных веществ. Однако, если учесть объем растворителей и время, затраченное на разделение, станет ясно, что такой результат совершенно неудовлетворителен. Дальнейшего увеличения производительности можно достичь следующим образом:

- увеличить концентрацию разделяемой смеси;
- увеличить объем вводимой пробы (если он не ограничен объемом петли);
- применить подвижную фазу большей растворяющей способности;
- применить подвижную фазу большей селективности.

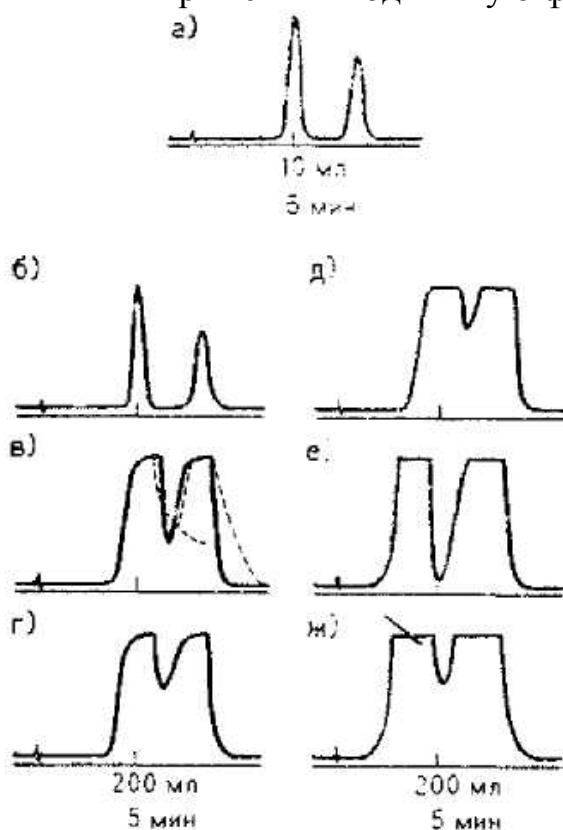


Рис. 2.13. Масштабирование разделения. Условия см. в табл. 2.4.

Увеличение концентрации разделяемой смеси при сохранении прежних условий хроматографирования приводит к нарушению линейности сигнала детектора и перегрузке сорбента. В данном случае линейность сигнала большого значения не имеет. Разумеется, при интерпретации препаративных хроматограмм этот эффект следует иметь в виду. На рис. 2.13в представлена хроматограмма, детектирование которой осуществлялось за пределами линейной области. Минимальная высота впадины между пиками составляет около половины высоты пиков. Однако истинное качество

разделения выше, чем это показывает хроматограмма в таком нелинейном режиме детектирования. Картина, подобная приведенной, не должна обескураживать оператора: получение чистых фракций даже в этом случае вполне вероятно. В приведенном примере пики хотя и имеют плоские вершины, но еще симметричны; следовательно, перегрузка касается пока только работы детектора. При дальнейшем увеличении концентрации образца возможна перегрузка сорбента, что приведет к образованию «хвостов» и снижению чистоты

фракций (пунктирная линия на рис. 2.13в). Перегрузку сорбента иногда удается уменьшить, взяв подвижную фазу лучшей растворяющей способности (рис. 2.13г).

Таблица 2.4. Условия экспериментов по масштабированию ВЭЖХ-разделения

Хроматограмма на рис. 2.13	Размер колонки, мм	Подвижная фаза	Селективность	Объем пробы, мкл	Концентрация, мг/мл	Масса пробы, мг	Производительность, мг	
							за 1 мин	на 1 мл подвижной фазы
а	4,6x250	АБ ₁	1,5	10	2	0,02	0,002	0,001
б	21,2x250	АБ ₁	1,5	2•10 ²	2	0,4	0,04	0,001
в	21,2x250	АБ ₁	1,5	2•10 ²	40	8	0,8	0,02
г	21,2x250	АБ ₂	1,5	2•10 ²	100	20	2	0,05
д	21,2x250	АБ ₂	1,5	2•10 ³	100	200	20	0,5
е	21,2x250	АБ ₃	2,0	2•10 ³	100	200	20	0,5
ж	21,2x250	АБ ₃	2,0	2•10 ⁴	100	2000	200	5,0

Далее, поскольку размеры пиков на хроматограмме рис. 2.13г и так уже велики, разделение ухудшится лишь незначительно, если увеличить объем вводимой пробы, например, до 2000 мкл (рис. 2.13д).

Наконец, наиболее мощное средство повышения производительности — оптимизация селективности системы. Представим, что при сохранении прежней элюирующей силы удалось подобрать подвижную фазу с большей селективностью по отношению к разделяемой паре веществ. На хроматограмме (рис. 2.13е) между зонами X1 и X2 появилось свободное пространство, которое позволяет еще в 10 раз увеличить объем разделяемой смеси при сохранении удовлетворительного разделения и чистоты фракций. Производительность процесса достигает вполне удовлетворительной величины как по отношению к затраченному времени, так и по отношению к количеству израсходованного растворителя (рис. 2.13ж).

Оптимизация условий препаративного разделения

Предварительно оптимизируют условия разделения на аналитическом уровне, растворимость пробы при этом должна быть достаточно высокой. Это условие, несущественное при аналитическом разделении, облегчает переход к препаративному разделению. Все варианты препаративного разделения можно свести к трем типовым случаям (рис. 2.14-2.16), по Снайдеру и Киркланду.

1. *Целевому веществу соответствует основной пик на хроматограмме.* В этом случае переход от аналитического разделения к препаративному осуществляют в соответствии со схемой, представленной на рис. 2.14:

- проводят аналитическое разделение;
- повышают качество разделения за счет увеличения селективности;
- увеличивают пределы нагрузки колонки (ведут разделение до начала перекрывания соседних пиков);
- перегрузка колонки приводит к проскоку вещества, при этом колонка теряет

разделяющую способность.

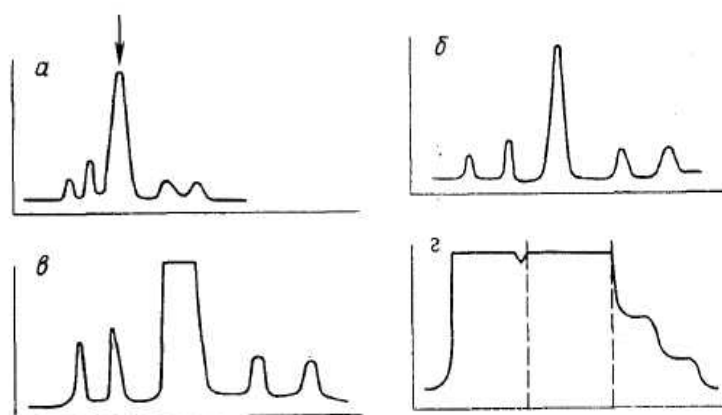


Рис. 2.14. Схема переноса условий аналитического разделения на препаративный уровень:

a — разделение на аналитическом уровне (целевое вещество содержится в главном пике); *б* — оптимизация условий разделения - увеличение селективности; *в* - увеличение пределов нагрузки; *г* — колонка перегружена

2. *Два целевых вещества плохо разделяются.* Если исчерпаны все возможности повышения качества разделения, прибегают к рециркуляционной хроматографии (рис. 2.15):

вносят пробу в колонку и отделяют целевые вещества от примесей (рис. 2.15а);

чистые целевые вещества (соответствуют крайним областям пиков компонентов А и Б) собирают отдельно;

смесь целевых веществ А и Б (соответствует внутренней области сдвоенных пиков) концентрируют и хроматографируют вторично, т.е. при помощи переключателя непосредственно направляют на вход колонки и продолжают работу в непрерывном режиме.

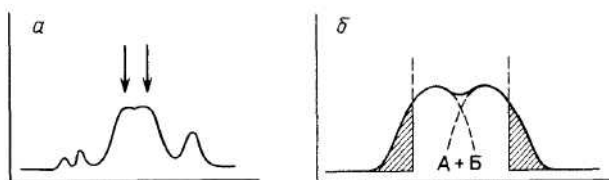


Рис. 2.15. Preparative separation of two poorly separating target substances using recycling chromatography:

a — отделение примесей; *б* — получение части компонентов А и Б в очищенном виде

На колонку наносят большую порцию пробы, что предпочтительнее, чем многократная загрузка колонки небольшими порциями. После отделения сопутствующих примесей на первой стадии главной целью является разделение двух целевых веществ. Рабочий цикл сокращают, нанося последующую порцию разделяемой смеси, содержащую целевые компоненты, очищенные от сопутствующих примесей уже при появлении на выходе колонки второго компонента.

3. *Целевое вещество составляет небольшую часть исходной смеси на фоне большого количества сопутствующих примесей* (рис. 2.16а):

колонку перегружают, но не за счет повышения концентрации вещества в пробе (рис. 2.16б);

в области выхода целевого вещества элюат собирают в виде отдельных

фракций (рис. 2.16в);

фракции, содержащие целевое вещество, объединяют и вновь наносят на колонку (рис. 2.16г), после чего разделение ведется как в первом из трех типовых вариантов.

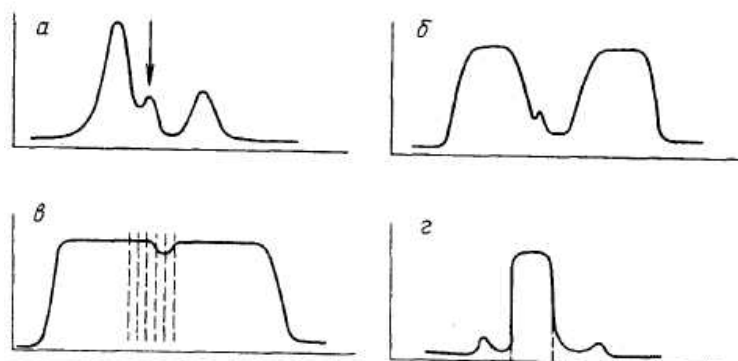


Рис. 2.16. Preparative separation of a small amount of target substance from a high concentration of impurities:

a — analytical separation; *б* — determination of the column load limit; *в* — overload of the column and selection of small fractions in the zone corresponding to the target component; *г* — chromatography of combined fractions containing the target substance

The sample being applied should not be too concentrated. As seen from Fig. 2.17, up to a certain concentration the efficiency of the column remains constant, but upon reaching the limit concentration the resolution drops sharply. There are two types of column overload: due to a large volume of sample at an optimal concentration and due to a high concentration of the substance in the sample.

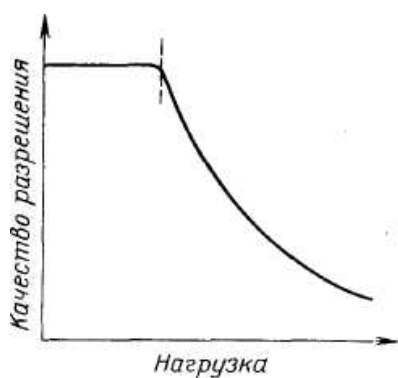


Рис. 2.17. Influence of column load on the efficiency of separation (dotted line indicates the load limit)

In the first case, the resolving power of the column remains unchanged (on the chromatogram, steep peaks are observed) or peak broadening occurs. In the second case, the resolution decreases, as all components are smeared in a wide area (peaks on the chromatogram are not observed). Therefore, it is preferred to apply the sample at an optimal concentration in a large volume, rather than a sample of high concentration in a small volume.

Registration and processing of data

Простейшее устройство для регистрации сигнала детектора состоит из дифференциального усилителя и обычного потенциометрического самописца, с помощью которого хроматограмма изображается в координатах «время — сигнал детектора». Она содержит, хотя и в неявной форме, всю новую информацию об изученном объекте, однако ее необходимо перевести в форму, пригодную для использования.

Обработка данных может выполняться вручную либо с помощью различных средств автоматизации. Ручная и автоматизированная обработки данных содержат много общих операций, однако отличаются по способу измерения площади пика. Последняя при ручной обработке измеряется как произведение высоты пика на ширину на половине высоты, а при автоматизированной — методом численного интегрирования. Операции, выполняемые при обработке хроматограмм:

- проведение базовой линии (рис. 2.18);
- выявление моментов начала (b) и конца (c) пиков
- выявление максимумов (m) пиков;
- идентификация пиков по временам удерживания и их функциям;
- измерение площади (или высоты) пиков (S, h);
- расчет состава анализируемой смеси.

К основным классам средств автоматизации относятся следующие.

Интеграторы первых поколений позволяли автоматически проводить базовую линию, измерять времена удерживания и площади пиков. Расчет состава смеси и идентификацию осуществлял в этом случае оператор.

Вычислительные интеграторы выполняют указанные функции и содержат определенный объем памяти и программируемое вычислительное устройство. Времена удерживания сравниваются с данными в памяти, на основании чего проводятся идентификация пика и выбор значений калибровочных коэффициентов. Измеренные площади пиков и взятые из базы данных коэффициенты служат для расчета состава исследуемой смеси. В современных хроматографических системах используется блок интерфейса, соединяющий хроматограф с персональным компьютером, который осуществляет не только сбор и обработку информации, но и управляет прибором.

Вычислительные машины позволяют практически беспредельно расширять круг операций с полученными данными. На их базе можно организовывать большие банки данных, проводить изощренный статистический анализ результатов множества определений, автоматический поиск оптимальных условий. Одна и та же хроматограмма может обрабатываться многократно, появляется возможность эффективного диалога с оператором, учета его опыта и интуиции. Кроме того, универсальные мини-ЭВМ способны взять на себя функции управления всеми узлами хроматографа.

Несмотря на широкое развитие средств автоматизированной обработки

хроматографических данных, не менее половины измерений по-прежнему выполняются вручную. В связи с этим уместно остановиться на некоторых правилах записи хроматограмм на самопишущих потенциометрах и измерения хроматографических величин.

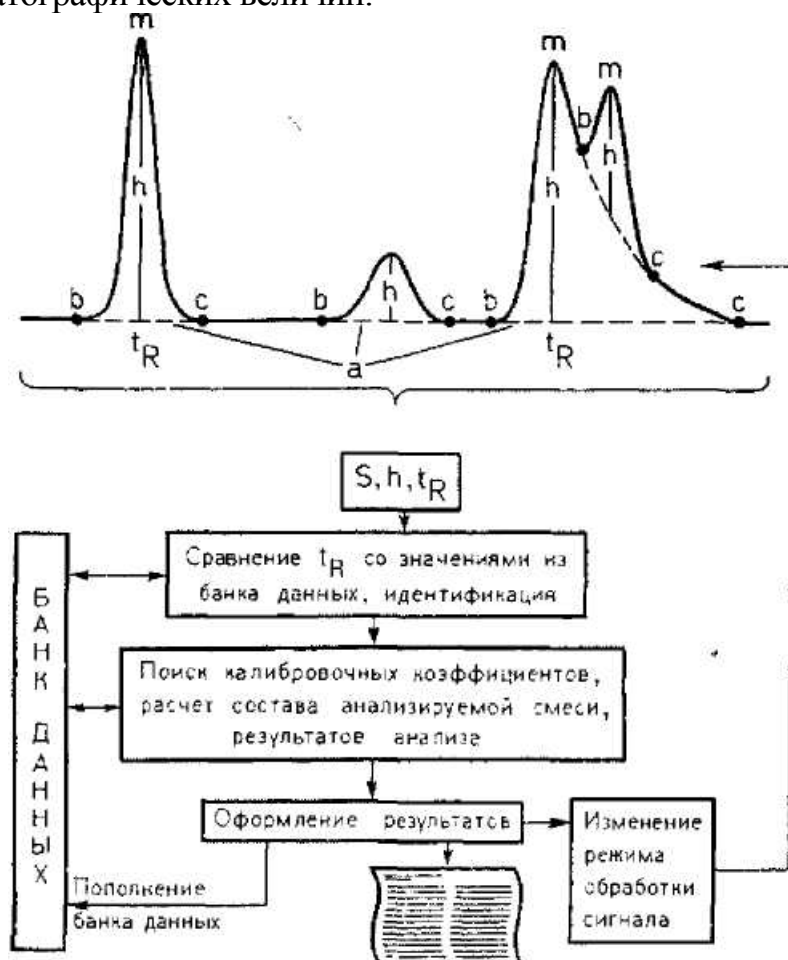


Рис. 2.18. Принципиальная схема обработки хроматограмм.

Время удерживания. Наибольшая точность измерения времени удерживания достигается при пользовании секундомером с ценой деления 0,2 с и менее. Однако этот прием не слишком удобен, так как «привязывает» оператора к хроматографу, к тому же точность фиксации момента максимума пика оператором невелика, и это обстоятельство частично сводит на нет усилия по максимально точному измерению времени удерживания с помощью секундомера. В связи с этим многие авторы измеряют время удерживания как расстояние на диаграммной ленте от момента ввода пробы до максимума пика. По нашему мнению, если точность лентопротяжного механизма самописца проверена, такой прием вполне допустим.

Масштаб записи хроматограммы. Выбор масштаба записи хроматограммы определяется характером решаемой аналитической задачи. Общее правило при этом: масштаб следует выбирать таким, чтобы измеряемые пики на хроматограмме имели высоту 50-80% шкалы. Это требование обычно легко выполнить при анализе основных компонентов изучаемой смеси, однако оно может быть трудновыполнимым при анализе примесей, изучении

биологических смесей на предельных чувствительностях детектирования. Ненадежно с метрологической точки зрения измерение пиков высотой 1-2% шкалы.

Площадь или высота пика. Обе эти величины используются при количественной обработке хроматограмм, выбор той или иной из них диктуется отчасти методом количественного расчета. Так, при использовании метода нормализации допустимо только измерение площадей, в то время как методы внутреннего стандарта и абсолютной калибровки допускают пользование и высотами, и площадями пиков. С физической точки зрения, конечно, более обоснованно измерение площади пиков. Однако при использовании современного оборудования и методических приемов во многих случаях ширина данного пика есть постоянная величина, и, значит, площадь пика определяется лишь его высотой. В то же время измеренная вручную ширина пика, по-видимому, служит основным источником суммарной погрешности анализа. Поэтому во всех случаях, где это возможно, после соответствующей проверки необходимо рекомендовать ручное измерение высоты пика вместо его площади как более простое и не менее точное.

Скорость протяжки ленты самописца выбирается таким образом, чтобы обеспечить необходимую точность измерений времени удерживания и ширины пика. Один из критериев приведен выше: измеряемое расстояние, соответствующее времени удерживания, должно быть не менее 20 мм. С другой стороны, если предстоит измерение площадей пиков, развертка должна быть такой, чтобы ширина пиков на половине высоты была не менее 5 мм.

Оформление результатов

В рабочем журнале необходимо указать следующие сведения: тип сорбента; размеры колонки (диаметр, высота); элюенты (при градиентной элюции — объем в мл в смесителе и резервуаре); можно также привести хроматограмму; температуру, если анализ велся не при комнатной температуре; скорость элюции в мл/мин; способ детектирования; объем фракций

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ К АНАЛИЗУ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Анализ сложных органических смесей приходится проводить в трех различных случаях: при проведении поисковой научно-исследовательской работы, при отработке технологии производства и при контроле качества получаемой продукции. По своим задачам все эти случаи кардинально отличаются и для решения каждой из них нужны особые знания и навыки. Однако во всех случаях задачу можно подвести к двум базам – качественному и количественному анализу.

3.1. Принципы качественного хроматографического анализа

Анализ по величинам удерживания

В хроматографии идентификацию компонентов обычно ведут по времени удерживания. Временем удерживания $t_{уд}$ считается время, прошедшее от момента ввода анализируемого продукта в колонку до момента образования максимума на хроматографической кривой (вершина пика). Совпадение времени удерживания неизвестного и стандартного соединений на хроматограммах, снятых в одинаковых условиях, свидетельствует о том, что эти соединения, скорее всего, идентичны. Однако это необходимое, но не достаточное условие.

Прямое сравнение величин удерживания осуществимо в том случае, когда в распоряжении исследователя имеется набор эталонов соединений, присутствие которых предполагается в данной смеси. В хроматограф вводят изучаемую смесь и затем последовательно все необходимые эталоны, измеряют времена удерживания. Для получения адекватного результата необходимо соблюдать определенные правила – количества идентифицируемого вещества и добавки эталона при этом должны быть приблизительно равны и не должно происходить перегрузки колонки и/или детектора. Различие времени удерживания эталона и идентифицируемого пика, снятых последовательно, однозначно не свидетельствует о неидентичности двух соединений, так как при проведении двух последовательных анализов сложно добиться полного совпадения условий (температуры, состава элюента, скорости потока элюента и пр). Поэтому для того, чтобы с большой надежностью убедиться в совпадении времен удерживания, эталон можно ввести в хроматограф вместе с изучаемой смесью.

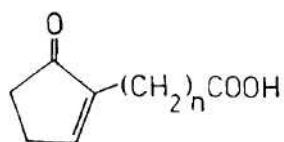
Если вещества действительно одинаковы, относительная высота идентифицируемого пика возрастет вдвое, а ширина (если колонка не перегружена образцом) не изменится. Увеличение высоты пика менее чем в два раза и возрастание ширины свидетельствует о неидентичности двух соединений.

Качественный анализ по спектральным характеристикам

При анализе сложных смесей к вышеописанному приему для надежной идентификации веществ можно подключать и другие физико-химические методы. Спектральные методы — УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропия в настоящее время составляют основной арсенал средств изучения структуры органических соединений. Современные детекторы для ВЭЖХ построены на основе этих методов, что расширяет возможности анализа.

Наиболее используемыми для хроматографии детекторами являются спектрофотометры. Информация, получаемая непосредственно при хроматографировании и детектировании поглощенного света в УФ- и видимой областях, может оказаться весьма полезной. Удобнее всего для этого пользоваться быстросканирующими спектрофотометрами или детекторами с диодной линейкой, позволяющими снять за один цикл разделения спектры всех компонентов пробы. Некоторые конструкции хроматографов предусматривают возможность остановки потока в момент выхода пика и непосредственной регистрации спектра с помощью детектора. При несколько больших затратах труда и времени почти такую же информацию можно получить с помощью обычного спектрофотометрического детектора. На рис. 3.1а представлен УФ-спектр о-ксилола, сопоставленный с относительной высотой пика этого препарата, при его детектировании на разных длинах волн. Эта зависимость также по существу является УФ-спектром. Для его получения в представленной форме необходимо было снять хроматограмму 10 раз, что заняло бы около 2 ч. Прибор, снабженный УФ-детектором с диодной матрицей (рис. 3.1б), позволяет получать весь УФ-спектр за «один проход», т.е. за 12-15 мин. Его качество не уступает спектру, полученному на обычном УФ-спектрометре (рис. 3.1в).

Сопоставление хроматограмм смесей, снятых при различных длинах волн, позволяет судить о степени сходства строения изучаемых соединений. На рис. 3.2а представлен ряд хроматограмм реакционной смеси. По мере увеличения длины волны детектирования высоты всех пиков изменяются симбатно и максимум поглощения наблюдается при 240 нм. Следовательно, система хромофоров и ауксохромов всех компонентов этой смеси одинакова. Дальнейшее исследование показало, что все они содержат общий структурный фрагмент:



(3.1)

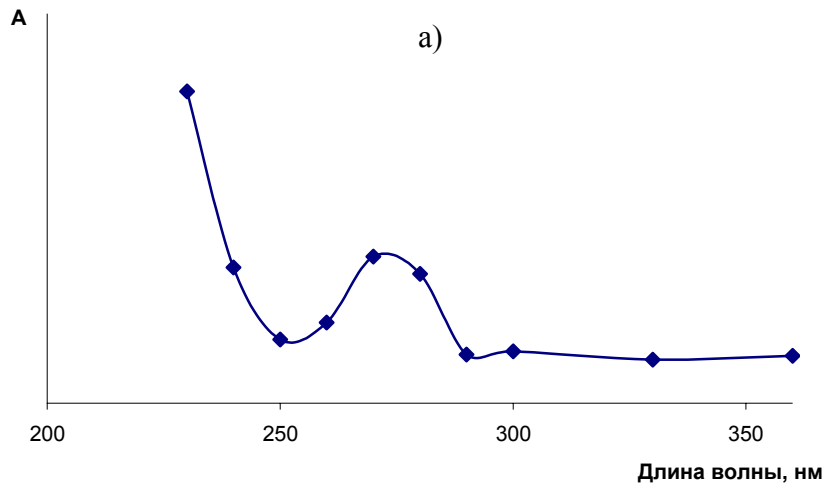
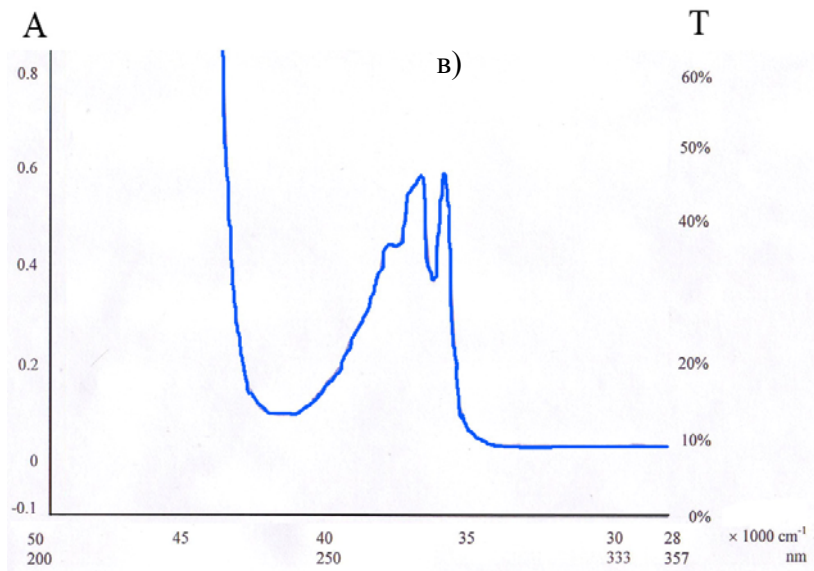
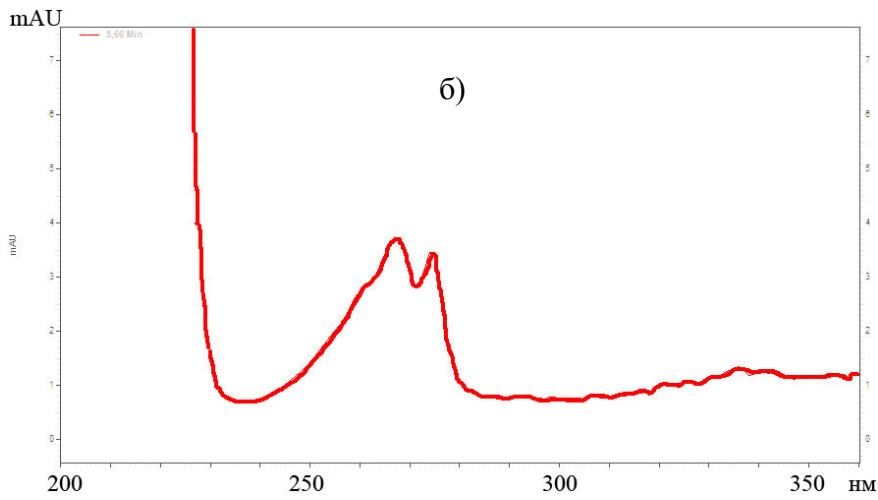


Рис. 3.1. Сопоставление УФ-спектров о-ксилола, полученных на спектрофотометрическом детекторе хроматографа Милихром-1 (а), Knauer Smartline S2600 (б) и спектрофотометре Specord UV/VIS (в).



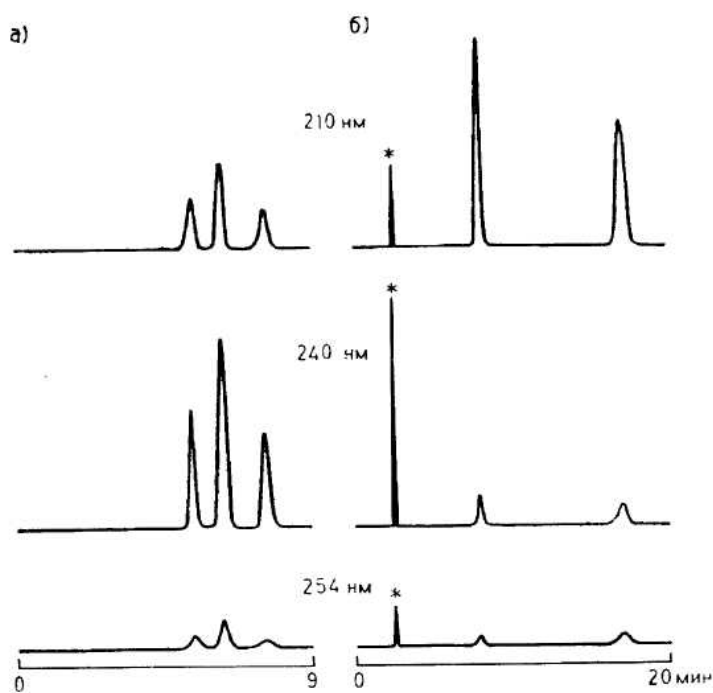
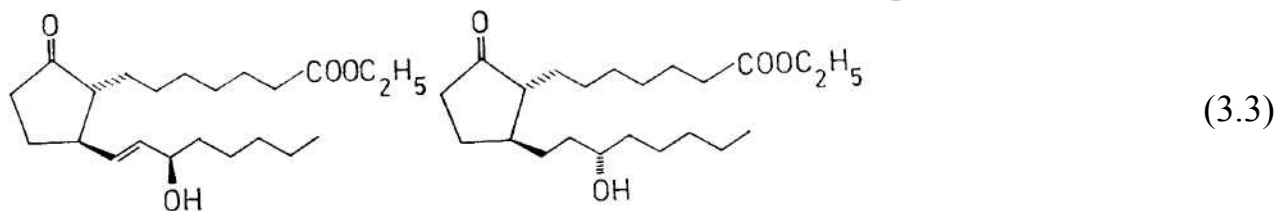


Рис. 3.2. Хроматограммы смесей простаноидов. Детектирование равных количеств образцов а и б при различных длинах волн

Наблюдаемый спектр отвечает циклопентеновой системе. В другом случае (рис. 3.2б) обнаружено, что высоты пиков изменяются в различной степени, поэтому логично предположить разный характер ауксохромов и хромофоров. Действительно, с помощью других спектральных методов удалось показать, что пику, обозначенному звездочкой, отвечает структура:



в то время как остальным двум соединениям — структуры:



Согласно приведенным примерам, уже простейшие испытания непосредственно в хроматографе могут дать некоторое представление о качественном составе смеси и служить отправной точкой при более детальном изучении строения.

Для более детального изучения компонентов пробы *ex amnis* (от лат. «вне потока») необходимо проводить приготовление (выделение в индивидуальном состоянии и концентрирование) проб с помощью ВЭЖХ. Как правило, для анализа требуются довольно чистые образцы. Если идентифицируемое соединение присутствует в изучаемой смеси в концентрации 5% и выше, необходимое количество очищенных веществ можно получить на обычной аналитической или полупрепаративной колонке. При этом не требуется специальный препаративный хроматограф. Проблема выделения примесей,

естественно, значительно сложнее, и в этом случае необходимо предварительное их концентрирование одним из доступных методов.

3.2 Принципы количественного анализа

Все приемы количественного анализа основаны на том, что сигнал детектора (т. е. высота либо площадь пика S) связан определенной функциональной зависимостью с массой вещества, прошедшей через ячейку детектора:

$$S = f(m) \quad (3.4)$$

Параметры этой функции априори неизвестны ни для одного детектора и анализируемого вещества, поэтому, как правило, первым этапом количественного анализа служит калибровка, т. е. установление вида и параметров уравнения (3.4), отвечающих данному сорбату, условиям анализа, детектору и способу количественной обработки хроматограммы. Обычно конструкции детекторов и условия анализа подбираются таким образом, чтобы в максимально возможном диапазоне соблюдалась простейшая линейная зависимость

$$S = km, \quad (3.5)$$

где k — калибровочный коэффициент.

Зависимость (3.5) выполняется в ВЭЖХ очень часто, особенно если в колонку введено не слишком большое количество вещества, т. е. отсутствует перегрузка сорбента и детектора.

Перегрузка УФ-детектора может стать заметной при оптической плотности элюата (A) в максимуме пика более 0.5. Последовательное увеличение концентрации образца в этом случае не будет вызывать пропорционального увеличения сигнала, и калибровочный график, изображающий зависимость (3.5), приобретает заметную кривизну (рис. 3.3). Предельный размер пробы с этой точки зрения определяется молярным коэффициентом светопоглощения сорбата.

Перегрузка сорбента связана с переходом процесса на первых теоретических тарелках в область нелинейности изотермы сорбции. Ее можно наблюдать (для колонок с внутренним диаметром около 4 мм) при массе образца 20-100 мкг и выше, в зависимости от типа сорбента и состава подвижной фазы. Обнаруживается такое явление легко: при перегрузке сорбента ширина пика увеличивается и (или) форма его ухудшается по сравнению с той, которая характерна для малых доз образца. Если обстоятельства все же вынуждают работать в области перегрузки сорбента, для количественной оценки допустимо применять площадь пика, но ни в коем случае не его высоту.

При отсутствии указанных осложнений выбор способа измерения пиков (т. е. в виде площадей или высот) диктуется требованиями конкретной методики анализа и наличием средств автоматизации. Современные приборы для сбора данных, как правило, оснащаются компьютерами, которые выполняют не только накопление и хранение данных хроматографического анализа, но также позволяют проводить количественный анализ, в частности вычислять высоты и площади пиков, то есть проводить их интегрирование. Таким образом, компьютер – это интегратор, заменивший громоздкие дополнительные устройства, прилагавшиеся к ранним версиям хроматографов.

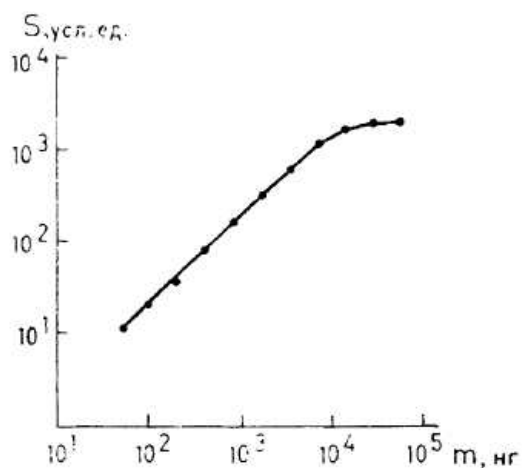


Рис. 3.3. Калибровочный график. Сорбат — фторидон; условия анализа: колонка Силасорб С18, подвижная фаза – ацетонитрил- вода (1:1)

Все интеграторы, вне зависимости от вариаций, измеряют площади пиков, а некоторые модели по желанию оператора могут использоваться и для измерения высот. При работе с интегратором необходимо строго следить, правильно ли выбраны условия интегрирования, параметры, по которым это устройство отфильтровывает шумы и малые пики, обнаруживает начало и конец пика, устанавливает положение базовой линии. Выбор параметров интегрирования требует от оператора определенных навыков и времени.

На примере рассмотрим, как правильно проводить интегрирование хроматографических пиков. Измерение площади пика иллюстрирует рис. 3.4а. Обычно проводят линию, соединяющую края пика в продолжение нулевой линии – базовую линию. Площадь полученного треугольника составляет 96% от истинной. Для ручного расчета площади симметричных пиков находят произведение высоты пика h , измеренной от базовой линии до вершины пика на его полуширину a (ширину пика, измеренную на середине его высоты). Это произведение составляет 84% площади пика. Точность измерения зависит от отношения высоты пика к его ширине (оптимальное отношение – от 2 до 10).

Устойчивость работы современных хроматографов, высокое качество колонок позволяют утверждать, что во многих случаях измерение высот пиков приводит к более точным результатам, чем измерение площадей. Это связано с тем, что исключается погрешность определения ширины пиков при ручной обработке и погрешность определения начала и конца пика – при автоматизированной.

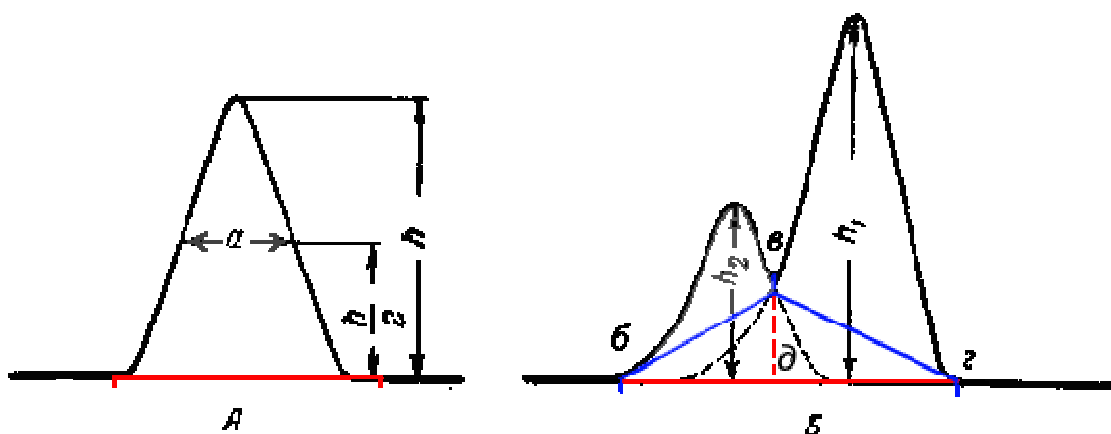


Рис. 3.4. Вычисление площади пика: *A* — измерение площади пика; *B* — неполное разделение пиков;

В случае, если имеется наложение пиков, истинная площадь каждого пика неизвестна. Поэтому базовую линию можно провести по-разному (рис. 3.4б). В первом варианте пики разбиваются по прямой, соединяющей точку их пересечения с базовой линией (*в-д*). При этом не учитывается площадь каждого из пиков (под пунктирной линией). При компьютерном интегрировании появляется возможность описать каждый пик математической функцией и учесть перекрывающиеся области. При ручной обработке данных рациональней использовать высоты пиков, так как в этом случае ошибка будет минимальной. Для точных вычислений желательно подобрать условия хроматографирования так, чтобы пики разрешались.

Однако часто наблюдаемая картина (рис. 3.4б) связана с дрейфом нулевой линии, а пики являются разрешенными. В этом случае нужно соединить точки *б-в* и *в-г* и считать площадь пиков независимо.

Вследствие неодинаковой чувствительности детектора к различным соединениям отсутствует строгая зависимость высоты хроматографического пика от концентрации вещества в анализируемой смеси. Поэтому разработаны различные методы количественной обработки хроматограмм.

Метод нормализации площадей — самый простой и наглядный, первый способ ориентировочной оценки хроматограмм. Он основан **на допущении**, что все компоненты пробы в данном режиме хроматографирования выходят из колонки и регистрируются детектором. Основное уравнение метода, следовательно, может быть записано так:

$$\sum_i^n S_i k_i = 100\% , \quad (3.6)$$

Содержание i -го компонента в процентах можно рассчитать по формуле:

$$X_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i^n S_i k_i} \times 100\% \quad (3.7)$$

При анализе близких по природе соединений считается, что калибровочные коэффициенты k_i одинаковы. В этом случае пользуются еще более простой формулой

$$X_i = \frac{S_i}{\sum_i^n S_i} \times 100\% \quad (3.8)$$

В аналитической практике условия, при которых метод нормализации применим, почти никогда не соблюдаются, и поэтому к получаемым таким образом результатам следует относиться с большой осторожностью. В то же время нередко складывается ситуация, в которой именно этот метод единственно приемлем. Воспроизводимость результатов, полученных методом нормализации, как правило, неплохая, поэтому он может быть использован тогда, когда необходимо в первую очередь сравнение ряда образцов, а правильность численных результатов не играет первостепенной роли. Подобного рода задачи иногда возникают при оптимизации тех или иных процессов, когда нецелесообразно проводить идентификацию всех примесей в изучаемых смесях и нарабатывать эталонные вещества для калибровки. В таких случаях применение метода нормализации вполне оправдано, позволяет достичь цели, поставленной перед данным анализом.

Метод абсолютной калибровки основан на использовании уравнения (3.4) или (3.5). Для его реализации необходим эталон определяемого вещества. Приготавливают растворы эталона различных концентраций, выбранных таким образом, чтобы они охватывали ожидаемый диапазон концентраций определяемого соединения. Снимают хроматограммы и строят график, подобный приведенному на рис. 3.3. Этот метод требует строгой воспроизводимости объема образца, дозируемого в колонку. Если хроматограф снабжен качественным дозатором, относительная погрешность результата обычно не превышает 2-3%. Чаще всего, при работе в среднем диапазоне масс определяемых соединений (0,1-10 мкг), явления необратимой сорбции или нелинейности детектора не осложняют работу, калибровочный график представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Тогда допустимо снизить трудоемкость анализа, используя всего один калибровочный раствор, по концентрации определяемого вещества близкой к его концентрации в анализируемой смеси. Для достижения максимальной точности калибровку необходимо проверять не реже, чем через каждые 4-5 ч работы.

Метод условной калибровки. Эта разновидность метода абсолютной калибровки основана на предположении, что примеси имеют те же значения калибровочных коэффициентов (для УФ-детектора — молярных коэффициентов погашения), что и основное вещество. Метод условной калибровки особенно удобен для определения примесей, содержание которых не превышает 1%. Он характеризуется хорошей воспроизводимостью, достоверность получаемых результатов не зависит от того, все ли компоненты пробы зарегистрированы детектором. Суть метода сводится к следующему. Приготавливают раствор анализируемого образца в подвижной фазе такой концентрации, чтобы основной пик на хроматограмме далеко выходил за пределы шкалы. Снимают хроматограмму и измеряют площади пиков примесей. Затем анализируемый раствор разбавляют подвижной фазой в n раз и хроматографируют разбавленный раствор. Содержание примеси в процентах (X) находят, сравнивая площадь пика примеси на первой хроматограмме S_n с площадью пика основного вещества на хроматограмме разбавленного раствора S_K .

Для этого используют формулу:

$$X = \frac{S_n}{S_K \cdot n} \times 100\% \quad (3.9)$$

Метод внутреннего стандарта позволяет исключить погрешность ввода пробы и некоторые другие ошибки, связанные с подготовкой образца. При работе по этому методу необходимо выбрать постороннее соединение (внутренний стандарт), отсутствующее в анализируемой смеси и хорошо отделяющееся от всех пиков. Из этого соединения и определяемого вещества готовят серию искусственных калибровочных смесей. Концентрация определяемого вещества в таких смесях должна примерно соответствовать концентрации его в анализируемых смесях. В избранном для анализа режиме хроматографируют калибровочные смеси и измеряют площади пиков S_x (определяемый компонент) и S_{CT} (внутренний стандарт), m_x и m_{CT} — навески определяемого вещества и стандарта, и находят калибровочный коэффициент k_x по формуле:

$$k_x = \frac{m_x S_{CT}}{S_x m_{CT}} \quad (3.10)$$

В идеальном случае он не должен зависеть от отношения m_x/m_{CT} , и тогда значения, найденные для разных смесей, можно усреднить. В противном случае строят график в координатах m_x/m_{CT} — S_x/S_{CT} . Затем взвешивают анализируемую пробу, содержащую искомое вещество, и на весах добавляют к нему внутренний стандарт. После соответствующего разбавления подвижной фазой получают хроматограмму, измеряют величины S_x и S_{CT} и находят содержание определяемого вещества во взятой навеске.

Для достижения максимальной точности процедуру калибровки рекомендуется повторять по возможности чаще.

Из приведенных методов количественной интерпретации метод нормализации площадей наименее трудоемок, а метод внутреннего стандарта – наиболее. Обычно принято считать, что последний обеспечивает также наивысшую точность, достижимую в хроматографии. Такое мнение сформировалось в основном на опыте газовой хроматографии, так как метод внутреннего стандарта позволял компенсировать весьма значительную в ГЖХ погрешность объема вводимой пробы. Однако в ВЭЖХ применение метода внутреннего стандарта оправдано лишь в одном случае – когда необходимо компенсировать погрешности, связанные с подготовкой пробы. Эти погрешности действительно велики при работе с биологическим материалом, органическими реакционными смесями и лекарственными формами. Погрешности незначительны, если образец не требует специальной подготовки и имеется в достаточном количестве, так как эксперимент можно повторить большое число раз. Для сравнительной оценки двух методов применительно к современным характеристикам ВЭЖХ систем можно использовать известные приемы суммирования парциальных погрешностей. Результат анализа представлен на рис. 3.5. Видно, что применение метода внутреннего стандарта предпочтительно только при очень высокой, труднодостижимой точности измерения площадей пиков либо при значительной погрешности объема вводимой пробы.

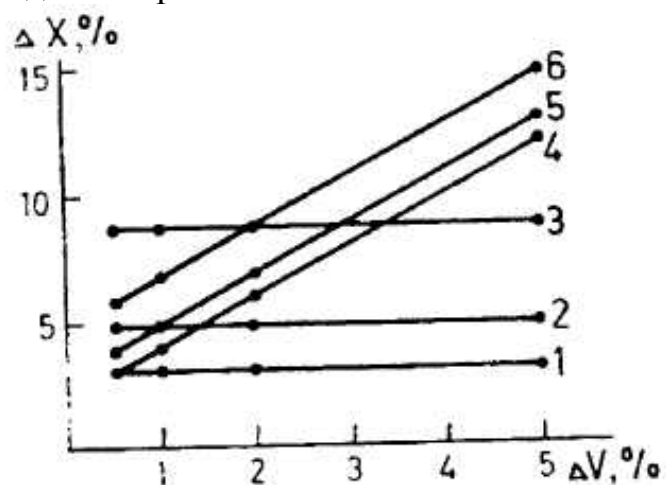


Рис 3.5. Зависимость погрешности анализа ΔX от погрешностей определения объема вводимой пробы ΔV и площади пика ΔS . 1-3 — метод внутреннего стандарта, $\Delta S=1, 2, 3\%$ соответственно; 4-6 — метод абсолютной калибровки, $\Delta S=1, 2, 3\%$ соответственно

3.3 Стратегия и тактика анализа органических смесей

Анализ может быть направлен на разные цели, и соответственно, имеет различные приемы. Можно выделить три цели анализа:

1. Установление полного качественного состава смеси,
2. Определение количественного содержания в смеси целевого компонента (компонентов),
3. Определение примесей.

Первая цель очень обширна и может включать в себя две последних. Она ставится, как правило, при проведении поисковых научно-исследовательских работ. Иногда в этих случаях состав смеси очень сложен, в ней содержится слишком много примесей, поэтому ограничиваются лишь определением основных компонентов.

Вторая цель актуальна при анализе качества производимой продукции. Целевой компонент может быть основным, если работа направлена на его получение, или одним из компонентов смеси при компаундировании его в композицию.

Определение примесей ставится, в основном, целью экологических задач. При этом часто проводится большая пробоподготовка и отсечение основных компонентов анализируемой смеси.

При проведении потоковых анализов, как правило, имеется методика, которой нужно придерживаться. Если же к исследователю попадает неизвестный образец, методику приходится разрабатывать самостоятельно. В наличии у него есть только определенный набор инструментов, и зачастую разработка методики является эмпирическим процессом. Результат при этом может быть неоптимальным, однако нужно стремиться к максимально возможному разрешению и сокращению времени и трудоемкости анализа.

Анализ, направленный на определение целевых компонентов

Типичные реакционные смеси тонкого органического синтеза содержат значительные количества целевого продукта (20-90%) и, кроме того, некоторое число побочных продуктов или балластных соединений.

Как правило, особенно при контроле производства, задача анализа сводится к отделению целевого продукта от других компонентов смеси и его количественному определению. Элюирование из колонки всех компонентов смеси и разделение побочных продуктов требуются не всегда. Эталон целевого продукта для калибровки обычно доступен. Следовательно, имеется возможность применения метода абсолютной калибровки.

Анализ технических продуктов

Под техническими продуктами будем понимать вещества с чистотой более 90% либо простые смеси родственных соединений, по своему составу пригодные для непосредственной дальнейшей переработки. Анализ таких продуктов выполняют с целью отработки способов очистки, а также при постадийном контроле производства. Задача может ставиться как определение содержания целевого продукта, либо суммарного содержания примесей, либо соотношения компонентов. При определении содержания целевого продукта можно использовать описанные выше приемы. Следует, однако, учитывать, что по мере приближения содержания основного вещества к 100% требования, предъявляемые к точности анализа, возрастают, поэтому метод абсолютной

калибровки не может быть рекомендован для определения содержания основного вещества в чистых продуктах.

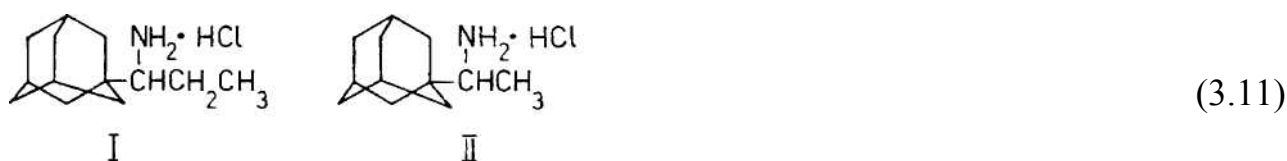
При анализе технических продуктов можно определять не основное вещество, а примеси. Если число последних невелико (например, одна или две) и эталоны доступны, можно рекомендовать метод абсолютной калибровки. Если эталонных образцов всех примесей нет, допустимо применение метода нормализации площадей. Хотя метод нормализации и не может быть рекомендован как общий прием, иногда характер анализируемого объекта позволяет получить вполне надежные результаты.

Для безэталонной количественной оценки примесей может быть использован также «метод условной калибровки».

Доказательство подлинности

Определение подлинности веществ или готовых композиций методом ВЭЖХ основано на сопоставлении хроматографической подвижности испытуемого образца с подвижностью эталона. В качестве эталона может использоваться стандарт данного вещества (композиции) либо другое похожее вещество. Данное испытание обеспечивает значительно большую достоверность, чем аналогичный эксперимент, выполняемый методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Статистический анализ значений R_f и k' в ТСХ и ВЭЖХ соответственно показывает, что в последнем случае воспроизводимость параметра идентификации на порядок лучше, чем в ТСХ.

Использование ВЭЖХ для доказательства подлинности особенно целесообразно, если необходимо идентифицировать один препарат из группы близкородственных, для которых не удастся подобрать отличительные химические реакции, что является актуальным в медицинской и био-химии. Так, например, адапромин (I) и ремантадин (II):



Эти соединения, будучи гомологами, неразличимы по химическим свойствам. Обращенно-фазовая хроматография позволяет различить их и однозначно идентифицировать адапромин. Поскольку испытания подлинности применяются к готовой продукции и включаются в статьи, патенты и отчеты, приведем в качестве примера методику испытания, изложенную в соответствии с требованиями, принятыми в научной и технической литературе.

Для приготовления подвижной фазы в коническую колбу вместимостью 1,0 л смешивают 2,72 г (0,01 моль) натриевой соли додецилсульфонокислоты, 375 мл воды, 25 мл уксусной кислоты, 600 мл ацетонитрила. Полученный раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр. Для испытания применяют

жидкостный хроматограф, снабженный рефрактометрическим детектором и колонкой, заполненной октадецилсиликагелем, эффективностью не менее 1000 теоретических тарелок. Линейная скорость подвижной фазы 0,2—0,4 см/с. Прибор выводят на рабочий режим в соответствии с инструкцией. В устройство ввода жидкостного хроматографа вносят 0,005 мл 1%-ного раствора испытуемого образца в подвижной фазе. Записывают хроматограмму и измеряют время удерживания. Такие же операции выполняют с 1%-ным раствором ремантадина в подвижной фазе. Время удерживания адапромина, отнесенное к времени удерживания ремантадина, равно $1,30 \pm 0,05$.

Условия проведения испытания представлены в этом примере в несколько необычной форме, не характерной для литературы по ВЭЖХ (например, не указаны размеры колонки и частиц сорбента, расход подвижной фазы). Научная статья должна содержать всю информацию, необходимую для однозначного воспроизведения методики, вместе с тем она адресована персоналу, обладающему определенной квалификацией. Поэтому не следует чрезмерно ограничивать те параметры режима, которые не существенны для воспроизведения эксперимента. Например, в данном случае геометрические характеристики колонки не ограничиваются каким-либо одним типоразмером, что сразу создало бы трудности при воспроизведении на приборах различных марок. Возможность проведения такого испытания определяется фактически только эффективностью колонки, и включение этого параметра в методику представляется обязательным. Оно позволяет исключить менее информативные характеристики. Далее, поскольку не регламентируется диаметр колонки, более целесообразно указывать линейную скорость подвижной фазы. Именно этот параметр определяет скорость процесса. Анализ протекает быстро и без существенного снижения эффективности разделения при линейных скоростях до 0,4 см/с. Однако, если колонка имеет плохую проницаемость и (или) предельно допустимое давление в хроматографе не очень велико, эта скорость может быть недостижима, поэтому в качестве нижнего предела указана 0,2 см/с.

Определение примесей

Возможны несколько подходов к оценке чистоты, например, лекарственных препаратов. Иногда анализ преследует цель контроля определенной примеси, существенно ухудшающей качество продукта. Ее содержание нормируется конкретным показателем, и именно эту примесь необходимо оценить количественно по возможности более строгим методом. В таких случаях наиболее приемлем метод абсолютной калибровки. Можно применять один калибровочный раствор, по концентрации отвечающий максимально допустимому содержанию примеси. В анализах такого рода коэффициент емкости определяемого соединения должен быть в пределах 1—3. Иногда в избранных для определения примеси условиях основное вещество не элюируется либо, наоборот, выходит из колонки очень быстро. Конечно,

хроматограмма значительно нагляднее, если на ней видна не только примесь, но и основное вещество. Однако в данном случае никакие измерения основного пика не проводятся, поэтому его присутствие на хроматограмме совершенно необязательно.

Если основной компонент в процессе анализа активно сорбируется колонкой, то после каждого анализа необходимо принимать меры по регенерации колонки. Иначе ее характеристики будут меняться от опыта к опыту из-за выведения из строя части сорбента, и время удержания определяемых веществ будет непрерывно меняться.

Далеко не всегда имеется возможность и необходимость специфического определения какой-либо конкретной примеси. Часто достаточно определить суммарное содержание некоторой группы примесей. Испытания такого рода носят условный характер, однако достигают поставленной цели — оценки общей степени загрязненности образца. Например, при испытании методом ТСХ нередко критерием служит отсутствие пятен примесей либо их суммарная интенсивность. При этом условия испытания подбираются так, чтобы гарантировать, например, обнаружение 1% наиболее вероятной примеси. Даже весьма невысокой точности метода ТСХ достаточно для решения задачи, поставленной таким образом. Недостатком ТСХ является невысокая эффективность, часто препятствующая определению близких по строению веществ. Высокое число теоретических тарелок, характерное для современных колонок, позволяет определять близкородственные примеси. Часто нецелесообразно или даже невозможно иметь полный набор эталонов для корректного количественного анализа. В таких случаях оптимальным способом количественной оценки может стать условная калибровка.

Предварительное концентрирование пробы

Зачастую при определении примесей их концентрация в смеси находится ниже чувствительности детектора, поэтому пробу необходимо сконцентрировать. Многие годы основными методами выделения, очистки и концентрирования вещества являлись экстракция, осаждение, центрифугирование, колоночная и тонкослойная хроматография. Мы рассмотрим малоизвестный, но активно развивающийся метод твердофазной экстракции с использованием концентрирующих патронов. Патрон – емкость, наполненная сорбентом, селективным для определенного класса соединений. Вымыванию сорбента препятствуют фильтры, установленные на входе и выходе в патрон. Патрон можно назвать концентрирующей предколонкой, т.к. он также основан на процессах сорбции-десорбции. Экстракция производится в четыре стадии (рис. 3.6) и позволяет значительно сократить время пробоподготовки.

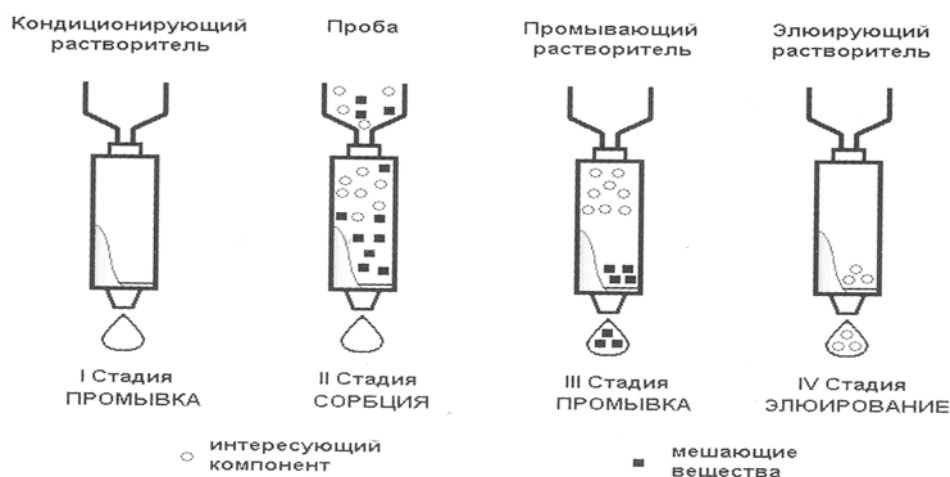


Рис. 3.6. Разделение компонентов смеси с помощью твердофазной экстракции

Дериватизация пробы

Дериватизация – это химический процесс пробоподготовки для достижения следующих целей:

- перевод пробы в «видимую» для детектора форму,
- перевод пробы в инертную для сорбента форму,
- изменения химической природы сорбата для изменения силы его сорбции.

Рассмотрим далеко не гипотетический случай, когда методом ВЭЖХ необходимо проанализировать несколько соединений одного класса, неэлектропроводных, электрохимически неактивных, нефлюоресцирующих и не поглощающих в УФ-диапазоне спектра. Такими свойствами обладает довольно обширный круг веществ. К ним можно отнести большинство алифатических карбоновых кислот, аминов, спиртов, аминокислот и углеводов. Соединения этих классов при их прямом определении вынуждают отказаться от использования основных и наиболее распространенных методов детектирования в ВЭЖХ. Масс-спектрометрия как способ детектирования не рассматривается в силу дороговизны и малодоступности. Рефрактометрические детекторы неселективны и могут применяться лишь при изократическом элюировании.

Так как в распоряжении оператора имеется ограниченный набор колонок, подобрать оптимальные условия разделения конкретной смеси достаточно сложно. При этом повышения эффективности можно добиться изменением химической природы пробы. Например, при анализе смесей органических кислот С1-С3 сложно добиться их разделения, используя обращенно-фазовую хроматографию (ОФХ) с привитой неполярной фазой С18, поэтому предварительно проводят реакцию этерификации этих кислот с фенолом, что позволяет добиться не только их разделения, но и сделать видимыми компоненты пробы для обычного УФ-детектора.

Иногда применяют поточную дериватизацию, когда на выходе хроматографической колонки расположен поточный реактор, в котором компоненты пробы реагируют с дериватом, вводимом параллельно.

К дериватам предъявляют определенные требования:

- количественно реагировали с субстратами.
- не детектировались в свободном состоянии, так как вводятся в избытке по отношению к субстратам (однако это выполняется редко вследствие того, что дериваты содержат хромофорную группу).
- были инертными к сорбенту.

Точность количественного определения в ВЭЖХ

Высокие требования, предъявляемые к качеству реагентов (исходных соединений), нашли, в частности, свое отражение в том, что содержание основного вещества чаще всего нормируется на уровне не ниже 98%. Погрешность количественного ВЭЖХ-анализа обычно составляет 2—3%, и поэтому данный метод не позволяет достоверно различить продукты с истинным содержанием основного вещества, например, 97 и 99%. Следовательно, для количественного определения основного вещества в технически чистых соединениях метод ВЭЖХ рекомендован быть не может.

Несколько иная ситуация возникает при анализе смесей. Содержание действующего вещества нормируется в более широких пределах, и точность ВЭЖХ уже позволяет сделать заключение о соответствии образца требованиям. Во многих случаях решающим обстоятельством при выборе метода анализа может стать высокая чувствительность ВЭЖХ. По мере прогресса в химии наблюдается тенденция к применению более активных препаратов в меньших дозировках, поэтому классические методы, используемые при количественном анализе веществ, могут оказаться малопригодными для анализа, например, лекарственных форм. Так, например, одна доза 11-дезоксипростагландина E_{1a} содержит 2,5 мг активного начала, и для однократного определения его титриметрическим методом пришлось бы израсходовать 20 доз, не говоря уже о дополнительных трудностях при подготовке к анализу. Совершенно нереальна в этом случае и оценка однородности дозирования. Именно на лекарственных формах такого типа преимущества ВЭЖХ проявляются наиболее ярко. Появляется даже возможность в одном эксперименте испытать однородность дозирования и количественное содержание.

3.3 Практическая часть

3.3.1 Определение полициклических ароматических соединений в дизельном топливе с помощью нормально-фазовой хроматографии (НФХ) на основе методики ИП-391/95

В России вслед за Европой принимаются меры по ужесточению требований к качеству моторных и дизельных топлив, реализуемых на

территории страны. Одним из направлений является уменьшение концентрации ароматических углеводородов в топливах. В 2001 г в России был введен стандарт на дизельные топлива ЕВРО-3, который ограничивает содержание полициклических ароматических углеводородов на уровне 11 масс. %. На данный момент в системе ГОСТ РФ не предусмотрено методики количественного определения этой величины, поэтому на предприятиях для контроля используют европейскую методику ИП-391/95.

Суть метода построена на использовании ВЭЖХ в варианте НФХ и разделении ароматических веществ на классы – моноциклические (МАУ), дициклические (ДАУ) и полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) без разделения смеси на индивидуальные соединения.

Оборудование и материалы:

- Жидкостной хроматограф, снабженный насосом, инжектором, УФ-детектором (с длиной волны 200-400 нм) или рефрактометрическим детектором,
- Хроматографическая колонка с модифицированной привитой NH₂- NH₂/CN- фазой,
- Элюент – пентан, гексан или гептан марки "для ВЭЖХ",
- Стандарты: о-ксилол, 1-метилнафталин, фенантрен с чистотой ≥ 99%,
- Циклогексан,
- Весы технические и аналитические,
- Мерная колба на 10 мл.

Пробоподготовка: взвесить 1 г исследуемого образца в мерную колбу на 10 мл, наполнить ее гексаном до метки. Тщательно перемешать содержимое колбы и дать выстояться в течение 10 мин. Профильтровать для удаления нерастворимых компонентов.

Подготовка градуировочных растворов. Для градуировки используют набор калибровочных растворов, готовящихся самостоятельно (табл. 1). В мерную колбу на 10 мл поместить взвешенные вещества и добавить 0.5 мл циклогексана. После полного растворения пробы довести объем до метки элюентом. Растворы хранить не более 6 месяцев.

Таблица 3.1. Концентрации компонентов калибровочных растворов

№ пп	Индекс	о-Ксилол, г/10 мл	1-Метилнафталин, г/10 мл	Фенантрен, г/10 мл
1	А	0.4	0.08	0.005
2	Б	0.3	0.06	0.004
3	В	0.2	0.04	0.003
4	Г	0.1	0.02	0.002

Проведение хроматографического анализа. Режим работы хроматографа: длина волны – 254 нм при использовании УФ-детектора, скорость подачи – 1 мл/мин (100 мкл/мин при использовании колонок диаметром < 4 мм, и длиной < 100 мм), объем пробы – 20 мкл (8 мкл), состав элюента – чистый пентан, гексан или гептан.

При использовании рефрактометрического детектора на хроматограмме первый пик соответствует циклогексану (рис. 3.7, а), УФ-детектор не

фиксирует данное соединение (рис. 3.7, б).

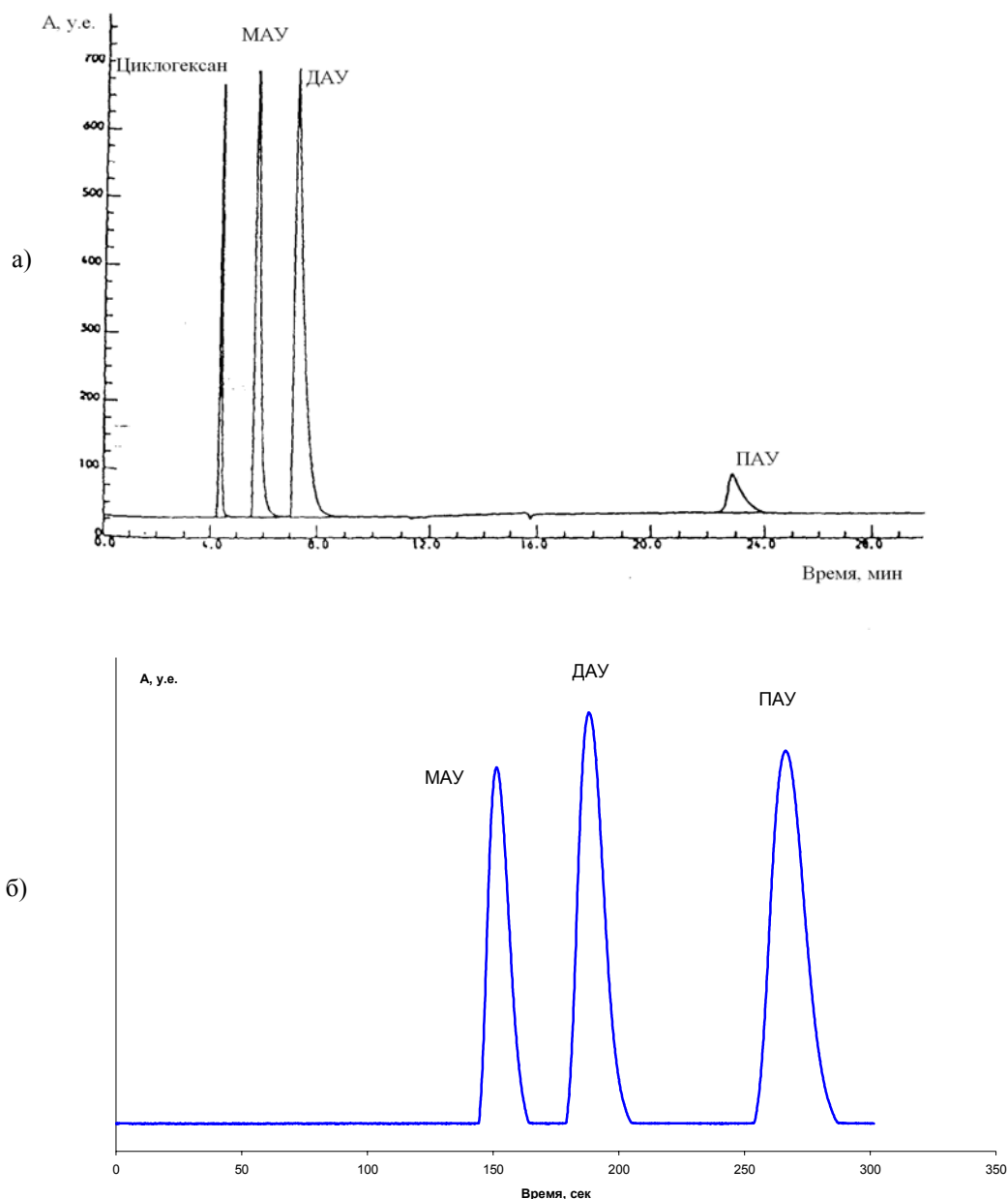


Рис. 3.7. Хроматограммы калибровочного раствора «А»: а – при использовании рефрактометрического детектора, б – при использовании УФ-детектора

Вычисления концентрации производится напрямую по калибровочной зависимости. Для анализа образца, у которого один или несколько компонентов выходит за калибровочный график, необходимо использовать более концентрированный (2 г/10 мл) или разбавленный раствор (0.5 г/10 мл) в элюенте.

Параллельно проводят два измерения, находят среднее значение по каждому компоненту и суммарное содержание ароматических углеводов, а

также статистическую ошибку.

3.3.2 Определение содержания производных фурана в электроизоляционных маслах с помощью обращенно-фазовой хроматографии (ОФХ)

Основой твердой изоляции маслonaполненного оборудования (силовых и измерительных трансформаторов, реакторов) является целлюлоза. В процессе эксплуатации оборудования твердая изоляция подвергается процессам старения. При этом накапливаются вещества, характерные для процессов разрушения целлюлозы – пятичленные гетероциклические производные фурана: фурфурол, 2-ацетилфуран, 5-метилфурфурол, 5-гидроксиметилфурфурол. Общее содержание фурановых производных в эксплуатационном трансформаторном масле должна быть не более 0.0010-0.0015 масс. %. Использование данной методики позволяет проводить анализ содержания фурановых соединений без остановки оборудования.

Суть метода. Метод построен на экстракции определяемых соединений из масла водно-ацетонитрильным раствором с дальнейшим хроматографированием аликвоты и количественным определением фурановых производных.

Оборудование и материалы:

- Жидкостной хроматограф, снабженный насосом, инжектором, УФ-детектором (с длиной волны 200-400 нм),
- Хроматографическая колонка с модифицированной привитой фазой C18,
- Элюенты: ацетонитрил для хроматографии (0-го, 1-го, 2-го, 3-го сорта) и вода (бидистиллят, последняя перегонка с KMnO_4),
- Стандартные растворы фурфурола, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола в толуоле (1 г/л, НПО «Электрум», г. Санкт-Петербург),
- Вазелиновое масло,
- Делительная воронка на 25 мл,
- Весы технические и аналитические,
- Пипетка на 2 мл.

Пробоподготовка. 5 г исследуемого масла экстрагируют 2 мл водно-ацетонитрильного раствора (85:15 об. %) в делительной воронке на 25 мл в течение 10 мин. После разделения фаз водную дважды отфильтровывают через фильтровальную бумагу (белая лента) для отделения неотстоявшихся частиц масла. В результате получают пробу объемом 2 мл.

Подготовка градуировочного раствора. В 5 г минерального масла (вазелинового) растворяют по 5 мкл стандартных растворов фурфурола, 2-ацетилфурана, 5-метилфурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола в толуоле (концентрация 1г/л). Концентрация каждого соединения равна 1 мг/кг, общая концентрация 4 мг/кг. Затем полученный раствор экстрагируют по описанной выше методике.

Проведение хроматографического анализа. Режим работы хроматографа: длина волны УФ-детектора – 280 нм, скорость подачи – 1 мл/мин (100 мкл/мин при использовании колонок диаметром < 4 мм, и длиной < 100 мм), объем пробы – 20 мкл (8 мкл), состав элюента – вода: ацетонитрил = 85:15 об. %. После каждого анализа промыть колонку чистым ацетонитрилом объемом, равным половине объема, пошедшего на элюирование пробы для удаления примесей неполярных веществ (остатков масла). Хроматограмма градуировочной пробы приведена на рис. 3.8.

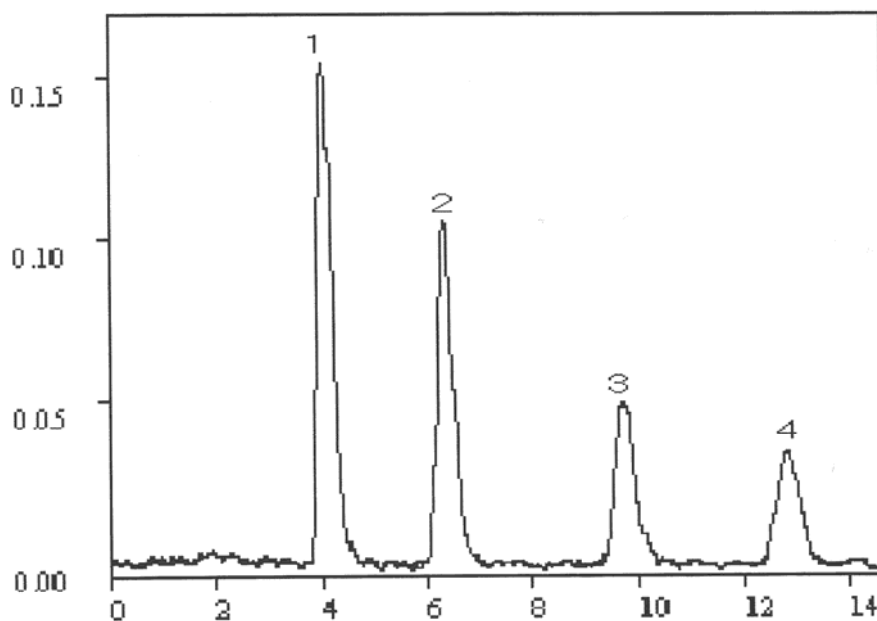


Рис. 3.8. Хроматограмма внесенных в минеральное масло и проэкстрагированных фурановых производных: 1- оксиэтилфурфурол, 2 – фурфурол, 3 – ацетилфурфурол, 4- метилфурфурол.

Вычисление концентрации производится напрямую по калибровочной зависимости. Параллельно проводят два измерения, находят среднее значение по каждому компоненту и суммарное содержание фурановых производных, а также статистическую ошибку.

4. СТАНДАРТИЗИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефть и нефтепродукты (за исключением растворителей, являющихся индивидуальными соединениями), представляют собой смесь насыщенных алифатических, ароматических и нафтеновых углеводородов, содержащих примеси минеральных, ненасыщенных и гетероциклических соединений, которую нельзя охарактеризовать четкими физико-химическими параметрами. В связи с этим, с одной стороны, все характеристики нефти и нефтепродуктов, имеющие численные значения (плотность, содержание двойных связей и т.п.), как правило, имеют определенный интервал значений («от и до»). С другой стороны, этим объясняется разработка таких методов анализа, которые охарактеризовали бы свойства этих веществ параметрами, близкими к физическим константам. Например, если для индивидуальных соединений существует температура кипения, то для нефти и нефтепродуктов определяют «давление насыщенных паров» и т.п.

Все методы анализа нефти и нефтепродуктов, которые реализуются в соответствии с существующими ГОСТами, можно разделить на 3 большие группы.

1 группа - общие методы анализа, используемые для всех нефтепродуктов. К ним относятся методы определения примесей, как минеральных, так и гетероатомных органических соединений, содержание которых строго контролируются как в нефти, так и практически во всех нефтепродуктах. Наряду с этим нефть и нефтепродукты характеризуются некоторыми физическими параметрами, например: плотностью, вязкостью, которые связаны с фазовыми переходами, воспламеняемостью и др. К этой группе относится также стабильность. Обычно одновременно испытывается термическая и химическая стабильность нефтепродуктов.

2 группа - обязательные методы анализа для отдельных больших групп нефтепродуктов, например, топлива и масла, такие как фракционный и углеводородный состав, октановое или цетановое число и др.

3 группа - методы анализа, которые применяются для отдельных нефтепродуктов.

4.1 Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах

Вода – обычный спутник сырой нефти, в то же время содержание ее в продуктах переработки нефти обычно мало и часто нежелательно.

Определение содержания воды особенно важно для расчета истинного веса или объема нефтепродукта, т.к., например, в мазутах и битумах ее содержание может быть более 20%. Содержание воды в нефтепродуктах необходимо знать при переработке, покупке, продаже и транспортировании

нефтепродуктов, и должно быть оговорено в контракте между поставщиком и покупателем.

В нефти и нефтепродуктах вода может находиться в различных состояниях: растворенная, суспензированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры.

В техническом анализе нефтепродуктов под отсутствием воды обычно понимают отсутствие суспензированной или эмульсионной воды, но иногда при этом приходится определять и растворенную воду, в особенности в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах. В этом случае растворенная влага начинает выпадать в виде кристалликов льда, что может вызвать серьезные осложнения при применении данных нефтепродуктов.

Методы определения воды в нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные испытания на “присутствие/отсутствие” воды и количественные методы определения содержания воды, которое выражают обычно в процентах.

Качественные испытания, как правило, позволяют определять наличие воды не только суспензированной и эмульсионной, но и растворенной. Как известно, предельные алифатические, нафтеновые углеводороды, входящие в состав нефтепродуктов, плохо смешиваются с водой, поэтому растворенная вода не может быть в нефтепродуктах в больших количествах. Тем не менее, незначительные количества воды они растворяют. Из соединений, входящих в состав нефти, лучше всего с водой смешиваются ароматические углеводороды. Для сравнения в табл. 4.1 приведены данные о растворимости воды в некоторых нефтепродуктах. Как видно из таблицы, больше всего воды растворяет бензол, причем с ростом температуры растворимость воды увеличивается. Однако даже небольшие количества воды, захваченные нефтепродуктом в растворенном состоянии, в пересчете на тонны нефтепродуктов приведут к значительным поправкам на объем или массу нефтепродукта.

Таблица 4.1. Растворимость воды в некоторых нефтепродуктах (масс.%).

№ п/п	Температура, °С	Нефтепродукты		
		Бензол	Бензин	Трансформаторное масло
1	5	0.034	0.003	0.011
2	25	0.072	0.007	0.024
3	50	0.161	0.025	0.054
4	75	0.318	0.057	0.105

Количественными методами в большинстве случаев растворенная вода не определяется. Существуют специальные методы для определения растворенной воды.

4.1.1 Качественные методы определения содержания воды

Существует несколько методов качественного определения содержания воды, основанных на различных изменениях нефтепродуктов в условиях анализа. Конкретный метод качественного анализа нефтепродукта указан в его нормативном документе.

Приведем некоторые из них:

а) Проба Клиффорда (для светлых нефтепродуктов).

Пробу встряхивают с кристаллами $KMnO_4$ - при наличии воды появляется слабо розовое окрашивание.

б) Проба на «потрескивание». (ГОСТ 1547-84 Масла и смазки. Методы определения воды).

Испытуемое масло нагревают в пробирке до температуры $130^{\circ}C$ - наличие влаги в масле считается установленным, если при вспенивании или без него слышно потрескивание не менее двух раз.

в) Проба на прозрачность (для масел, дизельных топлив и др.) (доп. ТУ 6-06-11-88)

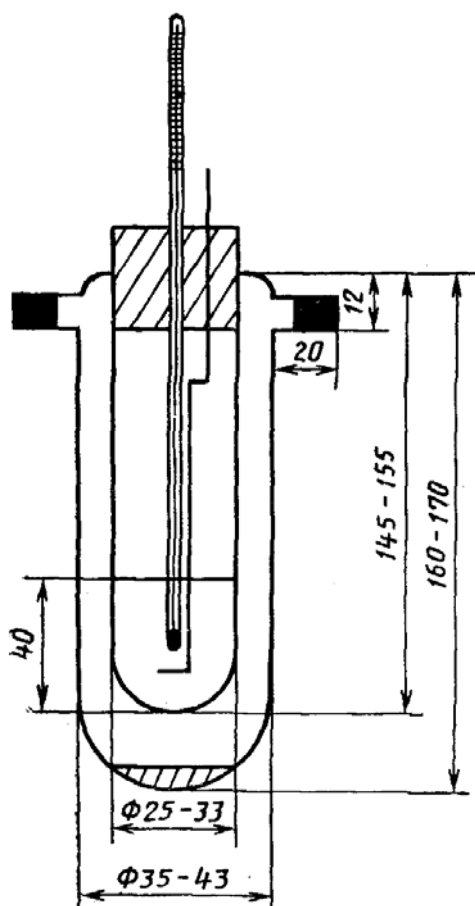


Рис. 4.1. Прибор для определения воды пробой на прозрачность.

Метод предназначен для определения микроколичеств воды, если содержание воды установлено пробой на потрескивание, то данное определение не проводят.

Пробу помещают в пробирку с двойными стенками и мешалкой (см. рис. 4.1, размеры указаны в мм). Пробирку охлаждают в сосуде, заполненном хладагентом, до определенной температуры, указанной в нормативных документах на нефтепродукт, и в рассеянном свете смотрят на появление помутнения. В качестве сосуда для охлаждающей смеси рекомендуется применять сосуд Дьюара соответствующих размеров. Сосуд покрыт слоем тепловой изоляции. Крышка сосуда (деревянная или из пенопласта) снабжена отверстиями для пробирки с двойными стенками, термометра и подачи хладагента. Существует способ визуального определения, а также с помощью оптического прибора.

г) Проба на реактивную бумажку: в пробирку помещают нефтепродукт, на верхний край пробирки – полоску фильтровальной бумаги, смоченной в растворе цианида железа с солью закиси железа – появляется темно-голубое окрашивание.

4.1.2 Количественные методы определения содержания воды

Заметные количества воды присутствуют в нефти и в нефтепродуктах на базе тяжелых фракций нефти: мазутах, битумах и др. Метод их определения зависит от количеств воды. Наиболее распространенные способы перечислены ниже.

Метод азеотропной перегонки. (ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды» и ГОСТ Р 51946-2002 «Нефтепродукты и битумные материалы. Метод определения воды дистилляцией»).

Данный стандарт устанавливает метод определения объемной доли воды от

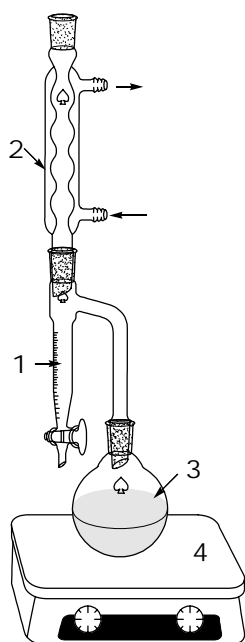


Рис. 4.2. Прибор для определения содержания воды азеотропной перегонкой

1 – ловушка – насадка Дина – Старка;
2 – обратный холодильник;
3 – круглодонная колба;
4 – нагреватель – плитка.

0 % до 25 % в нефтепродуктах, гудронах и битуминозных материалах (далее — нефтепродуктах), его сущность состоит в нагревании испытуемого нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем-носителем (см. рис. 4.2). Сконденсированный растворитель и воду непрерывно разделяют с помощью ловушки 1; вода собирается в градуированной части ловушки, а растворитель возвращается в перегонный аппарат.

Для сырой нефти применяют метод ASTM Д 4006-81 «Метод определения содержания воды в нефти с помощью перегонки».

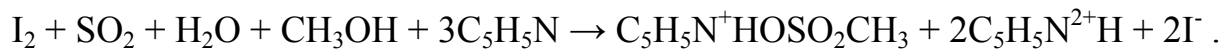
Определение содержания воды по методу Карла Фишера (ГОСТ 24614-81) (ASTM D 4928-00, ASTM D 4377)

В основе стандарта лежат методы кулонометрического и волюмометрического титрования, которые позволяют получать несравненно более быстрый и точный результат, чем метод Дина-Старка.

В 1935 году Карл Фишер (Karl Fischer) опубликовал свой "Новый метод определения воды...", инициировав тем самым его широкое применение. С тех пор титрование по Карлу Фишеру развилось в аналитический метод, применяемый во всем мире для решения различных исследовательских и прикладных задач. С помощью этого метода содержание воды в различных материалах может быть с высокой точностью определено в широком диапазоне концентраций.

Значение титрования по Карлу Фишеру подчеркивается тем фактом, что этот метод включен в ГОСТ, в наиболее важные Фармакопеи, а также в руководства SOP, ASTM, ISO и DIN.

Суть метода определения воды в органических растворителях состоит в титровании образцов специальным титрантом, носящим название реактива Фишера. Реактив представляет собой раствор йода и сернистого ангидрида в смеси пиридина и метанола. В присутствии воды происходит окисление йода до йодида, причем в реакции роль восстановителя играет сернистый ангидрид:



Процесс титрования сопровождается обесцвечиванием йода, содержащегося в добавках реактива Фишера. В точке эквивалентности йод перестает обесцвечиваться. Переход окраски: от желтой к красно-коричневой.

Несмотря на то, что реактив Фишера выпускается промышленностью, его можно приготовить самостоятельно: 85 г I_2 растворить в 270 мл пиридина. К раствору добавить 670 мл метилового спирта. Затем к охлажденному раствору добавить 45 мл сухого сжиженного SO_2 . Приготовленный реактив можно употреблять для анализа через несколько дней. (Не надо говорить о том, что метанол и пиридин должны быть предварительно осушены.)

Точку эквивалентности в методе Фишера можно определять еще и амперометрически на платиновых электродах. При потенциале в 30 мВ, после точки эквивалентности, рост тока на платиновых электродах определяет реакция восстановления йодида до йода.

Методы, основанные на определении продуктов взаимодействия с водой

При взаимодействии воды с рядом веществ образуются соединения, которые можно определить количественно. Например, в результате реакции с карбидом кальция выделяется ацетилен, который пропускают через аммиачный раствор одновалентной меди - образовавшийся ацетиленид меди выделяют и взвешивают.

Определение объема выделившегося газа при взаимодействии с водой

В данном случае используют реакции взаимодействия воды с различными веществами (например, с металлическим натрием и др.), в результате которых выделяется газ, улавливаемый газометрами, и по объему газа рассчитывают содержание воды. Например, ГОСТ 7822-75 «Масла нефтяные. Метод определения растворенной воды» заключается во взаимодействии гидрида кальция с растворенной водой, измерении объема выделившегося при этом газа, вычислении объема водорода, соответствующего окончанию реакции и массовой доли растворенной воды. Данный метод определения массовой доли растворенной воды применяется для контроля качества электроизоляционных масел и масел специального назначения в процессе их осушки, заливки и эксплуатации.

Определение тепла, выделившегося при гидратации веществ

В основе этой группы методов лежит калориметрическое определение тепла, которое выделяется при взаимодействии воды, например, с солями, пятиокисью фосфора и др. В частности, в методе «**Нефтепродукты отработанные. Метод определения воды (ГОСТ 26378.1-78)**» фиксируется изменение температуры при гидратации сульфата меди. Измерение температуры проводят с точностью $0,1^\circ$. Определяется от 0,03 масс. % воды, содержащейся в нефтепродукте.

При количественном определении воды, завышенные результаты могут иметь место, если в ней растворены кислоты, заниженные - за счет растворения газов в нефтепродуктах.

4.1.3 Практическая часть

Проба на потрескивание

Пробирку с испытуемым маслом устанавливают вертикально в нагретую до $150-170^\circ\text{C}$ баню (см. рис. 4.3) и ведут наблюдение за поведением масла до достижения его температуры в пробирке 130°C .

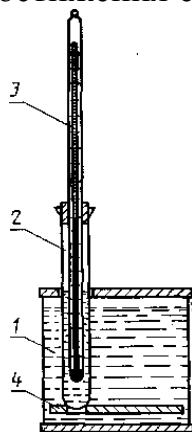


Рис. 4.3. Схема установки для проведения пробы «на потрескивание».

1 – вазелиновое масло либо другой теплоноситель, обеспечивающий проведение испытаний; 2 – пробирка с испытуемым нефтепродуктом; 3 – термометр ТН-6 или подобный; 4 – пластина, обеспечивающая крепление пробирки 2 в вертикальном состоянии.

Во время испытания в комнате должна соблюдаться тишина. Наличие влаги в масле считается установленным, если при вспенивании или без него слышен треск не менее двух раз.

Если при испытании наблюдается однократный треск со вспениванием, малозаметный треск со вспениванием или вспенивание, испытание повторяют, нагревая пробирку с маслом до 130°C .

Если при повторном испытании вновь наблюдается однократный или малозаметный треск со вспениванием, наличие влаги считается установленным.

Если при повторном испытании вновь наблюдается только однократный или малозаметный треск или вспенивание, считается, что испытуемое масло не содержит влаги.

Проба на прозрачность

Нефтепродукт тщательно перемешивают в бутылке встряхиванием. При необходимости топливо перед испытанием профильтровывают через сухой фильтр.

Для испытания подготавливают две чистые сухие пробирки разного диаметра или пробирку с двойными стенками (рис. 4.1.).

Во внутреннюю пробирку наливают испытуемый нефтепродукт до высоты метки, закрывают корковой пробкой с термометром. Термометр вставляют так, чтобы его ртутный резервуар находился в пробирке на расстоянии 15 мм от дна и на равном расстоянии от стенок.

В сосуд для охлаждающей смеси опускают термометр, наливают спирт и охлаждают его добавлением твердой углекислоты (либо жидкого азота). Пробирку с испытуемым образцом вставляют в охлаждающий сосуд через отверстие в его крышке.

Уровень налитой в сосуд охлаждающей смеси должен быть на 30—40 мм выше уровня топлива в пробирке.

Температуру охлаждающей смеси понижают, постепенно добавляя к ней охлаждающее вещество так, чтобы температура смеси постоянно была на $(15\pm 2)^\circ\text{C}$ ниже температуры налитого в пробирку топлива.

При ожидаемой температуре, указанной в нормативных документах, пробирку вынимают из бани, и в проходящем свете устанавливают отсутствие или наличие помутнения.

При определении «**истинной температуры помутнения**» пробирку достают из охладительной смеси через каждые 4°C и рассматривают в проходящем свете. Температуру, при которой в испытуемом топливе наблюдается появление мути, принимают за температуру помутнения данного образца топлива.

Если требуется только проверить, соответствует ли продукт по температуре помутнения норме, установленной стандартом на него, то проверяют, остается ли топливо прозрачным после его испытания при температуре на 1°C выше температуры, установленной стандартом на испытуемое топливо, и при температуре, установленной этим стандартом.

Проводят два определения. Для второго определения берут новый образец испытуемого топлива и наливают в предварительно вымытую и высушенную пробирку.

Количественное определение воды методом азеотропной перегонки (ГОСТ Р 51946-2002)

Для определения воды методом азеотропной перегонки используют растворители - носители, указанные в таблице 4.2.

Таблица 4.2 Растворители, применяемые для испытания различных материалов

Тип растворителя-носителя	Испытуемый нефтепродукт
Ароматические углеводороды	Битумы, битуминозные материалы, асфальты, гудроны, тяжелые остаточные котельные топлива, каменноугольная смола, кислый гудрон
Нефтяной дистиллят	Жидкие битумы, жидкое топливо, смазочные масла, нефтяные сульфонаты и другие нефтепродукты
Легкие растворители	Пластичные смазки

В качестве ароматических растворителей используют:

- а. технический ксилол (Осторожно. Огнеопасен. Пары вредны.);
- б. смесь технического толуола и технического ксилола в соотношении 1:4 (по объему);
- в. нефтяная или каменноугольная, безводная, с выходом не более 5% дистиллятов при 125 °С и не менее 20 % при 160 °С, относительной плотности не ниже 0,8545 при 15,56/15,56 °С. (Осторожно. Легко воспламеняется. Опасна при вдыхании. Пары могут вызвать пожар.)

В качестве растворителя - нефтяного дистиллята следует использовать:

- а. дистиллят, 5 % которого выкипает в интервале 90—100 °С и 90 % — при температуре ниже 210 °С. Проценты могут определяться по массе или объему.
- б. Допускается применять сольвент или растворитель Стоддарда. (Осторожно. Огнеопасен. Пары вредны.)

Из легких растворителей используют:

- а. уайт-спирит с интервалом кипения 100—120 °С. (Осторожно. Огнеопасен. Пары вредны.)
- б. изоктан, степени чистоты 95 % или выше. (Осторожно. Легко воспламеняется. Опасен при вдыхании. Пары могут вызвать пожар.)

Аппаратура

Аппарат для определения воды методом дистилляции состоит из стеклянного или металлического перегонного сосуда, нагревателя, обратного холодильника и стеклянной градуированной ловушки (например, см. рис. 4.2).

Сосуд для перегонки, ловушка внутренним диаметром 15—16 мм и холодильник могут быть соединены любым подходящим способом, обеспечивающим герметичность соединения. Предпочитаемые соединения — шлифовые для стекла и кольцевые — для соединений металла со стеклом. Все

соединения должны быть покрыты тонким слоем смазки, обычно используемой для этих целей.

Сосуды для перегонки и ловушки следует выбирать в зависимости от испытуемого продукта и предполагаемого содержания воды.

В качестве перегонного сосуда используют стеклянный или металлический сосуд вместимостью 500, 1000 и 2000 см³ с коротким горлом и соответствующим соединением с холодильником и ловушкой.

В качестве нагревателя для стеклянного сосуда могут быть использованы: газовая горелка или электрический нагреватель.

Отбор проб

При отборе проб получают аликвотную часть продукта в трубе, резервуаре или другой системе и помещают образец в лабораторный испытательный сосуд. Для данного метода следует использовать только представительные образцы, полученные в соответствии со стандартными методами отбора проб.

Количество отбираемой пробы зависит от ожидаемого содержания воды в образце таким образом, чтобы выход воды не превышал емкости ловушки (если не используют ловушку с краном, в этом случае избыток воды можно слить в мерный цилиндр).

Калибровка аппарата

Точность градуировки ловушки должна соответствовать национальным или международным стандартам. Точность проверяют микробюретками или микропипетками вместимостью 5 см³, позволяющими определить 0,01 см³ воды.

Полностью собранный стеклянный аппарат для определения содержания воды должен быть откалиброван:

В перегонный сосуд аппарата помещают 400 см³ обезвоженного ксилола (массовая доля воды не более 0,02 %) или растворителя, используемого для анализа пробы нефтепродукта, и проводят испытание. После окончания испытания содержимое ловушки отбрасывают. Проводят два испытания, добавляя воду непосредственно в перегонный сосуд в количестве, указанном в таблице 2.

Значения, не соответствующие указанным в таблице 4.3, свидетельствуют о погрешности в результате утечки пара, слишком быстрого кипения, неточностей при калибровке ловушки или попадании посторонней влаги. Перед повторением испытания эти факторы следует устранить.

Таблица 4.3. Объем извлеченной воды при 20 °С

Тип ловушки	Вместимость, см ³	Номер испытания	Объем воды, добавленной в перегонный сосуд, см ³	Объем извлеченной воды, см ³
Круглая	2	1	1,0	1,00 ± 0,05
		2	1,9	1,9 ± 0,05
	5	1	1,0	1,0 ± 0,05
		2	4,5	4,5 ± 0,05
	10	1	5,0	5,0 ± 0,1
		2	9,0	9,0 ± 0,1
Коническая	10	1	1,0	1,0 ± 0,1
		2	9,0	9,0 ± 0,2
	25	1	12,0	12,0 ± 0,2
		2	24,0	24,0 ± 0,2

Проведение испытания

На точность данного метода могут влиять капли воды, прилипшие к стенкам трубки холодильника и ловушки. Поэтому вся стеклянная посуда, применяемая в данном методе, должна быть химически чистой.

Соответствующее количество пробы измеряют с точностью ± 0,1 % и помещают в перегонный сосуд.

Соответствующий объем жидких нефтепродуктов обычно отмеряют мерным цилиндром.

Затем тщательно смывают нефтепродукт со стенок цилиндра одной порцией растворителя 50 см³ или двумя порциями по 25 см³.

Твердый или вязкий продукт взвешивают непосредственно в перегонном сосуде и добавляют 100 см³ растворителя. Если испытывают образцы больших объемов с низким содержанием воды, то может потребоваться более 100 см³ растворителя.

Для обеспечения равномерности кипения можно использовать стеклянные шарики или другие вспомогательные средства.

Собирают аппарат в соответствии с рис. 4.2, выбирая ловушку в зависимости от ожидаемого содержания воды в образце и обеспечивая герметичность всех соединений.

Верхнюю часть холодильника закрывают ватным тампоном для предотвращения конденсации атмосферной влаги внутри него. Обеспечивают циркуляцию холодной воды через рубашку холодильника.

Нагревают перегонный сосуд, регулируя скорость кипения таким образом, чтобы конденсат дистиллята стекал из холодильника со скоростью 2-5 капель в секунду.

Перегонку продолжают до тех пор, пока объем воды в ловушке не будет изменяться в течение 5 мин. Если в трубе холодильника задерживаются капли воды, осторожно увеличивают скорость перегонки или на несколько минут перекрывают воду в холодильнике.

После того, как выделение воды прекратится, охлаждают ловушку с содержимым до комнатной температуры. Стряхивают капли воды, прилипшие к стенкам ловушки, с помощью стеклянной или тефлоновой палочки или другого средства. Снимают показание объема воды в ловушке с точностью до ближайшего деления шкалы.

Количество воды в растворителе определяют дистилляцией такого же количества растворителя, что и при испытании образца нефтепродукта.

Расчет

Массовую (M) или объемную (V) долю воды, %, вычисляют по формулам:

$$M = \frac{V_b - V_x}{m} 100, \quad V = \frac{V_b - V_x}{V_1} 100,$$

где V_b — объем воды в ловушке, см^3 ;
 V_x — объем воды в холостом опыте, см^3 ;
 m — масса образца, г;
 V_1 — объем образца, см^3 .

Обработка результатов

Результаты испытаний представляют как содержание воды, вычисленное с точностью до 0,05 %, если использовали ловушку вместимостью 2 см^3 , или с точностью до 0,1 %, если использовали ловушку вместимостью 10 или 25 см^3 для образца 100 см^3 или 100 г.

Точность

Точность метода с использованием ловушки вместимостью 2 см^3 не установлена.

При использовании ловушек вместимостью 10 или 25 см^3 для оценки точности результатов испытания (с 95 %-ной вероятностью) используют критерии, приведенные ниже.

Сходимость

Два результата испытаний, полученные последовательно одним лаборантом на одной установке при одинаковых рабочих условиях на идентичном испытуемом материале, признаются достоверными, если расхождение между ними превышает $0,1 \text{ см}^3$ (при кол-ве воды в ловушке до $1,0 \text{ см}^3$, при кол-ве воды в ловушке от 1,1 до $25,0 \text{ см}^3$ — $0,1 \text{ см}^3$ или 2 % от большего значения), лишь в одном случае из двадцати.

Воспроизводимость

Два единичные и независимые результата испытаний, полученные разными лаборантами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале, при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должны превышать $0,2 \text{ см}^3$ (при кол-ве воды в ловушке до

1,0 см³, при кол-ве воды в ловушке от 1,1 до 25,0 см³ – 0,2 см³ или 10 % от большего значения), более чем в одном случае из двадцати.

4.2 Определение кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах

Содержание кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах строго регламентируется нормативными документами, и их анализ проводится практически для всех нефтепродуктов.

Из органических соединений нефти, проявляющих кислотные свойства, наиболее распространены карбоновые кислоты состава C_nH_{2n-1}COOH (производные нафтенов) – нафтеновые кислоты; в меньшей степени – ароматические кислоты, а также жирные кислоты и фенолы.

Нафтеновые кислоты, в особенности низкомолекулярные, являются исходным сырьем для получения мыла, используются для борьбы с вредителями зеленых насаждений, для предохранения шпал от разрушения и т.п. Из нефтей их выделяют в виде натриевых солей.

Наряду с кислотами в составе нефтей и нефтепродуктов нередко обнаруживаются основания, которые появляются в результате очистки или переработки нефтепродуктов с участием щелочей, аминов и их производных.

Очевидно, что присутствие кислот и щелочей в нефти и нефтепродуктах нежелательно, т.к. приводит к коррозии и разрушению металлических емкостей – как при хранении, так и при эксплуатации. Кроме того, они могут привести к изменению качества нефтепродуктов за счет химического взаимодействия с соединениями входящими в их состав.

Для определения кислот и щелочей существуют как качественные, так и количественные методы анализа. Для многих топлив и масел, как самых распространенных видов нефтепродуктов, содержание **водорастворимых** кислот и оснований не допускается нормативными документами. Для анализа содержания кислот и оснований в нефтях и нефтепродуктах существуют ГОСТированные качественные и количественные методы.

4.2.1 Качественные методы определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах

Качественные методы определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах, чаще всего, основаны на использовании индикаторов кислотности или основности. Для всех нефтепродуктов наиболее распространенным является метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей по ГОСТ 6307-75.

Сущность метода заключается в извлечении из нефтепродуктов водорастворимых кислот и щелочей водой или смесью воды со спиртом и определении рН водной вытяжки.

4.2.2 Количественные методы определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах

Существует несколько стандартных методов количественного определения кислот и оснований в нефти и нефтепродуктах. Так как кислые и основные соединения нефти нередко представляют собой смеси индивидуальных химических соединений, то кислотность или основность нефти или нефтепродуктов выражают не в процентах содержания кислот (оснований), а в процентах или в мг КОН или HCl, необходимых для нейтрализации 1 г нефтепродукта. Для светлых нефтепродуктов используют титрование в присутствии индикаторов, для темных – потенциметрическое титрование.

Наиболее распространенным является ГОСТ 11362-96 (ЧИСЛО НЕЙТРАЛИЗАЦИИ) для нефтепродуктов и смазочных материалов. Этот стандарт устанавливает метод определения общего кислотного числа, кислотного числа сильных кислот, кислотности, общего щелочного числа, щелочного числа сильных щелочей. Он применим для определения кислот с константой диссоциации больше 10^{-9} ; слабые кислоты с константой диссоциации менее 10^{-9} не мешают определению. В нормативном документе используются следующие понятия:

1. Общее кислотное число K_1 (суммарное кислотное число сильных и слабых кислот).
2. Кислотное число сильных кислот K_2 .
3. Щелочное число сильных оснований $Ш_1$.
4. Общее щелочное число $Ш_2$.
5. Кислотность K .
(1-4 - в пересчете на 1 г образца, 5 - на 100 см³ образца).

Сущность метода заключается в титровании испытуемого продукта спиртовым раствором гидроксида калия или соляной кислоты в специальном растворителе.

Как модификации этого метода существуют аналогичные методики определения щелочей и кислот для отдельных видов нефтепродуктов, например, ГОСТ 5985 - 79 для масел или ГОСТ 6707 - 76, разработанный специально для пластических смазок.

Наряду с методами определения общего содержания кислот и щелочей в тех случаях, когда присутствие индивидуальных соединений, обладающих основностью или кислотностью, совершенно не допустимо в нефтепродукте, используют методы их индивидуального определения. К ним относится **метод определения фенола и крезола (ГОСТ 1057-88)**.

Стандарт используется для определения указанных соединений в маслах и рафинатах, получаемых на установках селективной очистки и не содержащих присадок. Метод основан на реакции азосочетания и заключается в обработке продукта раствором гидроксида калия, отделении полученного щелочного раствора фенолята или крезолята (или их смеси), добавлении к

нему хлористого п-нитродиазобензола и последующем калориметрическом определении полученного раствора.

4.2.3 Практическая часть

1. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей (ГОСТ 6307-75)

Пробы испытуемого нефтепродукта перемешивают встряхиванием в течение 5 мин в склянке, заполненной не более чем на 3/4 ее вместимости. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 50-60°C, а высокоплавкие составы - до температуры на 10°C выше температуры плавления.

При испытании пластичных смазок с поверхности испытуемой пробы шпателем снимают и отбрасывают верхний слой (3-5 мм), затем в нескольких местах (не менее трех) берут пробы, примерно в равных количествах, причем не вблизи стенок сосуда. Отобранные пробы переносят в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают стеклянной палочкой.

Общее количество пробы должно быть не менее 50 г.

Дистиллированную воду, бензин и спирт, используемые как растворители, необходимо предварительно проверить на нейтральность по метиловому оранжевому и фенолфталеину или при помощи рН-метра.

При испытании *жидких нефтепродуктов* в делительную воронку помещают 50 см³ испытуемого нефтепродукта и 50 см³ дистиллированной воды, нагретых до 50—60 °С. Легкие нефтепродукты (бензин, лигроин и т. д.), а также продукты, в которых в результате гидролиза могут образоваться водорастворимые кислоты и щелочи, не нагревают.

Если *вязкость нефтепродукта более 75 сСт при 50°C*, то его предварительно смешивают при комнатной температуре с 50 см³ бензина. Затем добавляют 50 см³ дистиллированной воды, подогретой до 50—60 °С. Содержимое делительной воронки слегка взбалтывают в течение 5 мин, не допуская образования эмульсии. После отслаивания нижний водный слой сливают через воронку с бумажным фильтром в коническую колбу.

При испытании *пластичных смазок, парафинов, церезинов и восковых составов* в фарфоровую чашку или коническую колбу берут 50 г предварительно расплавленной пробы, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г. Затем туда наливают 50 см³ дистиллированной воды, нагревают содержимое до полного расплавления и перемешивают стеклянной палочкой или встряхиванием. После охлаждения до комнатной температуры отделившийся нижний водный слой осторожно сливают через воронку с бумажным фильтром в коническую колбу. Затвердевшие продукты (парафины, церезин и др.) предварительно прокалывают стеклянной палочкой.

При испытании *присадок* в измерительный цилиндр наливают 10 см³ испытуемой присадки и 40 см³ бензина. Полученный раствор переносят в

делительную воронку, туда же добавляют 50 см³ подогретой до 50-60°C дистиллированной воды. Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя, отделившийся нижний водный слой сливают через воронку с бумажным фильтром в коническую колбу.

Если при смешении нефтепродукта с водой образуется эмульсия, то водорастворимые кислоты и щелочи экстрагируют, обрабатывая нефтепродукт вместо дистиллированной воды спиртовым раствором (1:1), нагретым до 50-60°C.

В полученных вытяжках определяют наличие водорастворимых кислот и щелочей по величине рН или с помощью индикаторов.

Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей *по величине рН* в стаканчик помещают 35-50 см³ вытяжки, погружают электроды на глубину 10-12 мм и измеряют величину рН в соответствии с требованиями по эксплуатации рН-метра. Отсутствие и наличие водорастворимых кислот и щелочей в водной или водно-спиртовой вытяжке нефтепродуктов устанавливают следующим образом (табл. 4.4):

Таблица 4.4 Разделение нефтепродуктов по величине рН

Характеристика нефтепродукта:	рН водной вытяжки:
Кислый	До 4.0
Слабокислый	От 4.0 до 6.0
Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	От 6.0 до 8.0
Слабощелочной	От 8.0 до 10.0
Щелочной	Свыше 10.0

Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей *с помощью индикаторов* в две пробирки помещают по 1 - 10 см³ вытяжки. В одну из пробирок помещают две капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет вытяжки с цветом такого же объема дистиллированной воды, в которую добавляют две капли раствора метилового оранжевого, налитой в третью пробирку. Окрашивание вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом нефтепродукте водорастворимых кислот. Во вторую пробирку прибавляют три капли раствора фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый или красный цвет указывает на наличие водорастворимых щелочей. Нефтепродукт считается не содержащим водорастворимых щелочей или кислот при отсутствии розового или красного окрашивания вытяжки от фенолфталеина или метилового оранжевого индикаторов.

2. Метод определения кислотности и кислотного числа (ГОСТ 5985-79)

Пробу нефтепродукта тщательно перемешивают встряхиванием в течение 5 мин в склянке, заполненной не более чем на 3/4 ее объема. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 60°C.

При испытании пластичных смазок с поверхности испытуемой смазки снимают и отбрасывают верхний слой. Затем в нескольких местах (не менее трех) отбирают пробы примерно в равных количествах на расстоянии не менее 5 мм от стенок сосуда, помещают в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают.

Для испытания светлых нефтепродуктов отбирают от 50 до 100 см³ пробы. Массу пробы для испытания масел берут исходя из ожидаемого кислотного числа (табл. 4.5).

Таблица 4.5 Соотношение массы пробы и ожидаемого кислотного числа

Кислотное число, мг КОН/г	Масса пробы, г
До 0,2	20±2
Свыше 0,2 до 0,5	10±2
Свыше 0,5 до 1,0	5,0±0,5
Свыше 1,0	2,0±0,5

При испытании пластичных смазок в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 5—8 г испытуемого продукта, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г.

В другую коническую колбу наливают 50 см³ 85 %-ного этилового спирта и кипятят с обратным холодильником, водяным или воздушным, в течение 5 мин. В прокипяченный спирт добавляют 8—10 капель (0,25 см³) индикатора нитрозинового желтого и нейтрализуют в горячем состоянии при непрерывном перемешивании 0,05 н. спиртовым раствором гидроокиси калия до первого изменения желтой окраски в зеленую.

Определение кислотности

В колбу с нейтрализованным горячим спиртом приливают испытуемую пробу и кипятят в течение 5 мин (точно) с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Если содержимое колбы после кипячения все еще сохраняет зеленую окраску, испытание прекращают и считают, что кислотность испытуемой пробы отсутствует.

В случае изменения окраски смесь в горячем состоянии титруют спиртовым раствором гидроокиси калия при непрерывном интенсивном перемешивании до изменения желтой (или желтой с оттенками) окраски спиртового слоя или смеси в зеленую (или зеленую с оттенками). Окраска должна быть устойчивой без перемешивания в течение 30 с.

Титрование проводят в горячем состоянии быстро во избежание влияния углекислого газа, содержащегося в воздухе.

Определение кислотного числа

В коническую колбу помещают пробу испытуемого продукта в количестве, указанном в таблице 4.5. Добавляют при взбалтывании не менее 40 см³ раствора индикатора (щелочного голубого 6Б) до полного растворения

пробы. Затем содержимое колбы титруют при легком взбалтывании спиртовым раствором гидроокиси калия до изменения голубой окраски на красную или голубого оттенка на красный.

Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы, применяя то же количество раствора щелочного голубого 6Б.

В случае плохого растворения пробы содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 5 мин при постоянном перемешивании.

При испытании смазки продолжительность кипячения увеличивают на 5 мин после полного ее растворения.

Обработка результатов

Кислотность испытуемого нефтепродукта (K) в мг КОН на 100 см³ вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_2 \cdot T \cdot 100}{V_0}$$

где V_2 — объем 0,05 моль/дм³ раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование, см³;

T — титр 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроокиси калия, мг/см³;

V_0 — объем испытуемой пробы, см³;

100 — фактор пересчета на 100 см³ продукта.

Кислотное число испытуемой пробы (K_1) в мг КОН/г при использовании в качестве индикатора щелочного голубого вычисляют по формуле:

$$K = \frac{(V_3 - V_4) \cdot T}{m_1}$$

где V_3 — объем 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование, см³;

V_4 — объем 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроокиси калия, израсходованный на контрольный опыт, см³;

T — титр 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроокиси калия, мг/см³;

m_1 — масса пробы, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Установление титра спиртового раствора гидроокиси калия проводят титрованием бифталата калия в присутствии индикатора - фенолфталеина. Бифталат калия сушат 1 ч при (105±5)°С. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 0,05—0,07 г бифталата калия, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г. Добавляют 50 см³ свежепрокипяченной дистиллированной воды и 3-4 капли фенолфталеина. Титруют раствором гидроокиси калия при непрерывном перемешивании до появления розовой окраски. Окраска должна быть устойчивой без перемешивания в течение 30 с.

Титр раствора гидроокиси калия (T) в мг/см³ вычисляют по формуле

$$T = \frac{56,11 \cdot m}{\text{Э} \cdot V_1} \cdot 1000$$

где 56,11 — эквивалентная масса гидроокиси калия, г; m — масса бифталата

калия или янтарной кислоты, г; Э – эквивалентная масса бифталата калия или янтарной кислоты, соответственно равная 204,23 и 59,04 г; V_1 – объем 0,05 моль/дм³ раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование массы бифталата калия или янтарной кислоты, см³.

За результат определения титра принимают среднее арифметическое не менее трех параллельных определений, расхождение между которыми не превышает 0,03 мг/см³. Титр раствора проверяют не реже одного раза в две недели.

4.3 Высокотемпературные эксплуатационные свойства нефти и нефтепродуктов

Нефть и нефтепродукты в силу специфичности своего состава не имеют четкой температуры кипения, свойственной индивидуальным жидкостям. Для анализа перехода топлив и масел из жидкого состояния в газообразное чаще всего используют следующие характеристики:

1. Давление насыщенных паров.
2. Температура вспышки.
3. Фракционный состав.

В случае более вязких нефтепродуктов, в частности, смазок применяется характеристика «испаряемость», связанная с потерей массы при термостатировании определенного количества смазки в течение конкретного промежутка времени.

Давление насыщенных паров и фракционный состав являются функциями состава топлив, и эти показатели могут существенно различаться в зависимости от состава. Они определяют пусковые свойства топлив, их склонность к образованию паровых пробок, физическую стабильность. Эти параметры используют для учета потерь при хранении и транспортировке, а также при подборе условий для других анализов топлива. Например, при определении фракционного состава топлив условия перегонки подбирают, исходя из данных о давлении насыщенных паров. Давление насыщенных паров зависит от температуры и от соотношения паровой и жидкой фаз и уменьшается с падением температуры и увеличением отношения паровой фазы к жидкой. Пусковые свойства бензинов ухудшаются с понижением давления их насыщенных паров, причем при давлении 34 кПа концентрация паров бензина в рабочей зоне настолько мала, что запуск двигателя становится невозможным. Поэтому, например, ГОСТ Р 51105-97 на автобензины предусматривает ограничение не только верхнего, но и нижнего уровня давления насыщенных паров. Однако чрезмерное содержание низкокипящих фракций в составе бензинов может вызвать неполадки в работе прогретого двигателя, связанные с образованием паровых пробок в системе топливоподачи. Причиной образования паровых пробок в автомобильном двигателе является интенсивное испарение топлива

вследствие его перегрева. В условиях жаркого климата это явление может иметь массовый характер. Образование паровых пробок зависит от испаряемости бензина, температуры и конструкции двигателя. Чем выше давление насыщенных паров бензина, ниже температура начала кипения и перегонки и больше объем фракции, выкипающей при температуре до 70 °С, тем больше его склонность к образованию паровых пробок. От содержания в бензине легкокипящих фракций зависит его физическая стабильность, т.е. склонность к потерям от испарения. Наибольшие потери от испарения имеют бензины, содержащие в своем составе низкокипящие углеводороды: бутаны, изопентан.

Давление насыщенных паров и его зависимость от температуры определяют четырьмя способами:

1. Статический способ, заключающийся в измерении давления насыщенного пара, соприкасающегося при данной температуре с избытком жидкости.
2. Динамический способ, основанный на измерении температуры кипения жидкости при определенном давлении (используется для индивидуальных соединений).
3. Способ насыщения движущегося газа, заключающийся в том, что пропускаемый через жидкость газ насыщается парами последней, после чего поступает в холодильник, где поглощенные пары конденсируются. Зная количество газа и поглощенной жидкости, а также их молекулярные веса, можно подсчитать давление насыщенных паров жидкости.
4. Способ изучения изотерм, дающий наиболее точные по сравнению с другими способами результаты, особенно при высоких температурах. Этот способ заключается в исследовании зависимости между давлением и объемом насыщенного пара при постоянной температуре.

Наибольшее распространение имеет статический способ, заключающийся в измерении давления насыщенного пара, соприкасающегося при данной температуре с избытком жидкости. Сущность метода заключается в том, что испытуемую жидкость загружают в прибор той или иной конструкции и нагревают до необходимой температуры. Давление насыщенных паров при данной температуре фиксируется специальным манометром. Наибольшее распространение получил метод определения давления насыщенных паров в аппарате Рейда (ГОСТ 1756-2000, который соответствует международному стандарту ИСО 3007-99).

Для масел и смазок сертифицирован метод определения давления насыщенных паров в специальном аппарате АДНП-1 (ГОСТ 15823-70), принципиальная схема которого представлена на рис. 4.4. При испытании масла в один из сосудов 2 наливают пипеткой 5-6 капель (0.2-0.3 г) нефтепродукта, после чего в оба сосуда помещают стержни 3, включают вакуумный насос, производят откачку легких продуктов из испытуемого образца, перекрывают сообщение с вакуумом и включают нагрев. По разности

уровней жидкости дифференциального манометра 7 при фиксированных температурах строят график зависимости $\lg P$ от T^{-1} , которая должна быть прямой линией. По этой зависимости можно определить давление насыщенных паров при любой температуре.

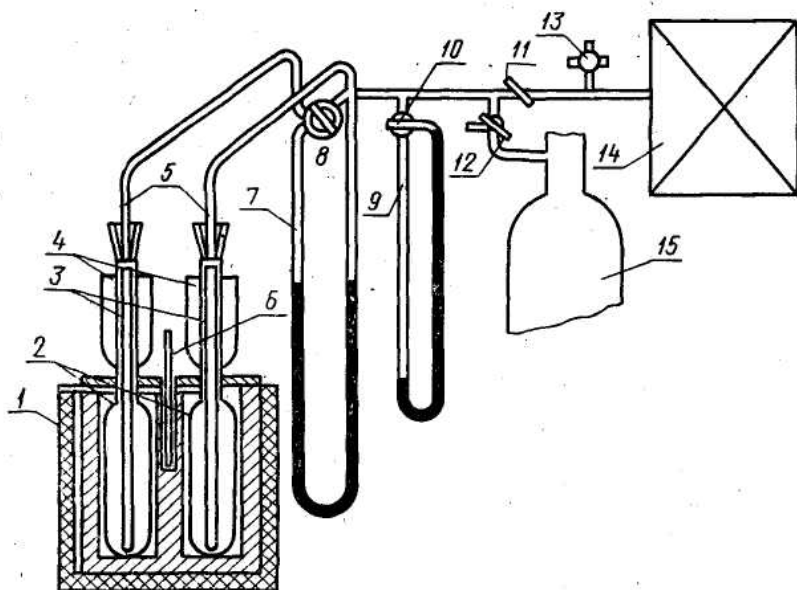


Рис. 4.4.

Принципиальная схема аппарата для определения давления насыщенных паров в вакууме.

1 – баня; 2 – сосуды; 3 – стержни; 4 – рубашки; 5 – соединительные трубки; 6 – термометр; 7 – дифференциальный манометр; 8 – двухходовой кран; 9 – манометр; 10, 11, 12, 13 – одноходовые краны; 14 – вакуумный насос; 15 – баллон с азотом.

Наряду с «давлением насыщенных паров» важной характеристикой, определяющей испаряемость нефтепродуктов, является фракционный состав. Принято отмечать начальную температуру кипения (начало кипения) и конечную температуру кипения (конец кипения). Эти две температуры вместе с указанием давления и типа прибора, на котором велась перегонка, представляют важнейшие характеристики нефтяных продуктов. Определение температурных пределов кипения отдельных фракций нефти, а также определение процентного содержания этих фракций в нефтях или нефтепродуктах имеет большое значение для характеристики нефтей и нефтяных продуктов. Фракционный состав нефтепродукта устанавливают следующими способами: если в спецификации испытуемого нефтепродукта заданы объемные проценты выхода и требуется установить соответствующие им температуры, по ходу перегонки делают отсчеты по термометру в те моменты, когда уровень жидкости в мерном цилиндре доходит до соответствующих делений; если в спецификации испытуемого нефтепродукта заданы температуры и требуется установить соответствующие им выходы, то отмечают объемы собранного в приемный цилиндр дистиллята в тот момент, когда термометр покажет необходимые температуры. Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов проводят при атмосферном давлении по ГОСТ 2177-99 «Методы определения фракционного состава», в вакууме - по ГОСТ 10120-71 «Метод определения фракционного состава».

Если для характеристики испаряемости топлив, как правило,

используют характеристики: «давление насыщенных паров», «фракционный состав», то для масел наличие низкокипящих компонентов оценивают, чаще всего, по «температуре вспышки и воспламенения».

Температурой вспышки называется температура, при которой нефтепродукт, нагреваемый в строго определенных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Температура, при которой продукт при поднесении пламени загорается и продолжает спокойно гореть в течение некоторого времени (не менее 5 сек), называется *температурой воспламенения*.

Температура воспламенения выше, чем температура вспышки.

По этим характеристикам легко определить примеси легко воспламеняющихся углеводородов в продукте, а в случае нефтей, судить о наличии в них легких погонюв.

Сущность методов определения температур вспышки и воспламенения заключается в нагревании пробы нефтепродукта в открытом или закрытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдет вспышка паров (температура вспышки) нефтепродукта над его поверхностью от зажигательного устройства и пока при дальнейшем нагревании не произойдет загорание продукта (температура воспламенения) с продолжительностью горения не менее 5 с.

4.3.1 Метод определения температуры вспышки в открытом тигле (ГОСТ 4333-87)

Данный метод используется для топлив и масел и реализуется в диапазоне температур от минус 15 до 360 °С и не применим для испытания полимеризующихся при нагревании, гидролизующихся и быстро окисляющихся жидкостей. Прибор для определения температуры вспышки представлен на рис. 4.5.

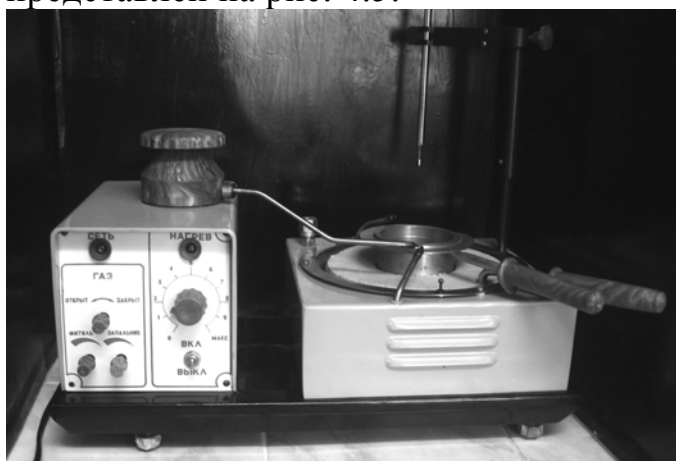


Рис. 4.5. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле по методу Кливленда – ТВО-1.

Практическая часть

А. Определение температуры вспышки по методу Кливленда

Пробу тщательно и осторожно перемешивают. Пробы твердых нефтепродуктов предварительно расплавляют. Температура пробы после нагревания должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки не менее чем на 56°C.

Испытуемый нефтепродукт, содержащий воду, сушат встряхиванием с одним из осушающих реагентов (кальций хлористый, натрий хлористый, натрий серноокислый) при комнатной температуре. Нефтепродукты с температурой вспышки до 100°C сушат при температуре не выше 20°C. Вязкие нефтепродукты (вязкость при 100°C свыше 16,5 мм²/с) сушат при температуре не более 80°C. Затем пробу фильтруют и декантируют.

При работе с токсичными продуктами или продуктами, содержащими ароматические углеводороды (продукты пиролиза), пары которых являются токсичными, аппарат помещают вместе с экраном или со щитом в вытяжной шкаф. При температуре на 56°C ниже предполагаемой температуры вспышки движение воздуха в вытяжном шкафу следует поддерживать без создания сильных потоков над тиглем, для чего необходимо работать при закрытой верхней заслонке вытяжного шкафа.

Перед каждым испытанием тигель промывают растворителем (бензин-растворитель или нефрас С50/170). Углеродистые отложения удаляют металлической щеткой. Затем тигель промывают холодной дистиллированной водой и высушивают на открытом пламени или горячей электроплитке. Тигель охлаждают до температуры не менее чем на 56°C ниже предполагаемой температуры вспышки и помещают его в аппарат.

В тигель помещают термометр (ТН-2) в строго вертикальном положении так, чтобы нижний конец термометра находился на расстоянии 6 мм от дна тигля и на равном расстоянии от центра и от стенок тигля.

Тигель заполняют нефтепродуктом так, чтобы верхний мениск точно совпадал с меткой. При наполнении тигля выше метки избыток нефтепродукта удаляют пипеткой или другим соответствующим приспособлением. Удаляют пузырьки воздуха с поверхности пробы. Не допускается смачивание стенок тигля выше уровня жидкости. При попадании нефтепродукта на внешние стенки тигля тигель освобождают от нефтепродукта, моют растворителем, затем водой, прокаливают и охлаждают.

Тигель с пробой нагревают пламенем газовой горелки или при помощи электрообогрева сначала со скоростью 14-17°C в минуту. Когда температура пробы будет приблизительно на 56°C ниже предполагаемой температуры вспышки, скорость подогрева регулируют так, чтобы последние 28°C перед температурой вспышки нефтепродукт нагревался со скоростью 5-6°C в минуту.

Зажигают пламя зажигательного устройства и регулируют его таким образом, чтобы размер диаметра пламени был примерно 4 мм. Его сравнивают с лекалом (шариком-шаблоном), вмонтированным в аппарат.

Начиная с температуры не менее чем на 28°C ниже температуры вспышки, каждые 2°C проводят испытание на вспышку. Для чего пламя зажигательного устройства перемещают в горизонтальном направлении, не

останавливаясь над краем тигля, и проводят им над центром тигля в одном направлении в течение 1 сек. При последующем повышении температуры на 2°С перемещают пламя зажигания в обратном направлении.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью испытуемого нефтепродукта. В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°С. Голубой круг (ореол), который иногда образуется вокруг пламени зажигания, во внимание не принимают.

Для **определения температуры воспламенения** продолжают нагрев пробы со скоростью 5-6°С в минуту и повторяют испытание пламенем зажигательного приспособления через каждые 2°С подъема температуры нефтепродукта.

За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который испытуемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени зажигательного приспособления загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений, округленное до целого числа и выраженное в градусах Цельсия.

Два результата испытаний, полученные одним исполнителем (сходимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает для температуры вспышки 5°С, а для температуры воспламенения 8°С.

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях (воспроизводимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает для температуры вспышки 16°С, а для температуры воспламенения 14°С.

Б. Определение температуры вспышки по методу Бренкена

Подготовку пробы проводят аналогично методу Кливленда.

Тигель охлаждают до температуры 15—25°С и ставят в наружный тигель аппарата с прокаленным песком так, чтобы песок был на высоте около 12 мм от края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем был песок, толщина слоя которого 5—8 мм, что проверяется шаблоном. Во внутренний тигель с нефтепродуктом устанавливают термометр в строго вертикальном положении так, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля приблизительно на одинаковом расстоянии от дна тигля и от уровня нефтепродукта, и закрепляют термометр в таком положении в лапке штатива.

Испытуемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы уровень жидкости отстоял от края тигля на 12 мм для нефтепродуктов со вспышкой до 210°С включительно и на 18 мм для нефтепродуктов со вспышкой выше 210°С.

При наливке не допускается разбрызгивание нефтепродукта и смачивание стенок внутреннего тигля выше уровня жидкости.

Наружный тигель аппарата нагревают пламенем газовой горелки или лампы Бартеля или электрообогревом так, чтобы испытуемый нефтепродукт нагревался на 10°C в 1 мин. За 40°C до предполагаемой температуры вспышки нагрев ограничивают до 4°C в 1 мин.

За 10°C до предполагаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10—14 мм от поверхности испытуемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем зажигательного приспособления, длина пламени должна быть 3—4 мм. Время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2—3 с. Такое испытание повторяют через каждые 2°C подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью испытуемого нефтепродукта. В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°C . Истинную вспышку не следует смешивать с отблеском от пламени зажигательного приспособления.

Для **определения температуры воспламенения** продолжают нагревание наружного тигля так, чтобы нефтепродукт нагревался со скоростью 4°C в 1 мин и повторяют испытание пламенем зажигательного приспособления через каждые 2°C подъема температуры нефтепродукта.

За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который испытуемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени зажигательного приспособления загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

Обработка результатов проводится, так же как и по методу Кливленда.

Два результата определений температуры вспышки, полученные одним исполнителем в одной лаборатории (сходимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 4°C . Расхождение между двумя последовательными определениями температуры воспламенения не должно превышать 6°C .

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях (воспроизводимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 16°C .

4.3.2 Метод определения температуры вспышки жидкостей в закрытом тигле (ГОСТ 6356-75)

Метод используется чаще всего для летучих нефтепродуктов, реализуется в диапазоне температур от минус 15 до 360°C и не применим для испытания полимеризующихся при нагревании, гидролизующихся и быстро

окисляющихся жидкостей. Прибор для определения температуры вспышки в закрытом тигле представлен на рис. 4.6.



Рис. 4.6. Прибор для определения температуры вспышки в закрытом тигле - ТВЗ.

Сущность метода заключается в определении самой низкой температуры горючего вещества, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров и газов с воздухом, способная вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточна для последующего горения.

Практическая часть

Испытуемый образец продукта перед испытанием перемешивают в течение 5 мин встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее вместимости.

Образцы продуктов, имеющих температуру вспышки ниже 50°C, охлаждают до температуры, которая не менее чем на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

Образцы очень вязких и твердых продуктов перед испытанием нагревают до достаточной текучести, но не выше температуры, которая на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

Образцы нефтепродуктов, содержащие воду в количестве более 0,05 %, обезвоживают обработкой их свежeproкаленным и охлажденным хлористым натрием, хлористым кальцием или серноокислым натрием и фильтрованием через фильтровальную бумагу, после этого на испытание берут верхний слой.

При необходимости (в случае содержания в образце воды) допускается непродолжительный нагрев образца, но не выше температуры, которая на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

Если предполагается, что образец нефтепродукта содержит летучие примеси, то нагрев, обезвоживание и фильтрование исключают и на испытание берут верхний слой.

Тигель и крышку прибора промывают растворителем, высушивают, удаляя все следы растворителя, и охлаждают до температуры не менее чем на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

При испытании продуктов с температурой вспышки до 50°C нагревательную ванну охлаждают до температуры окружающей среды. Тигель должен иметь температуру подготовленного образца.

Испытуемый продукт наливают в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше указанной метки.

Тигель закрывают крышкой, устанавливают в нагревательную ванну, вставляют термометр и зажигают зажигательную лампочку, регулируя пламя так, чтобы форма его была близкой к шару диаметром 3—4 мм.

Нагревательную ванну включают и нагревают испытуемый продукт в тигле. Перемешивание ведут, обеспечивая частоту вращения мешалки от 1,5 до 2,0 с⁻¹, а нагрев продукта со скоростью от 5 до 6°C в 1 мин.

Измеряют барометрическое давление.

Испытания на вспышку проводят при достижении температуры на 17°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

Испытание на вспышку проводят при повышении температуры на каждый 1°C для продуктов с температурой вспышки до 104°C и на каждые 2°C для продуктов с температурой вспышки выше 104°C.

В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают, приводят в действие расположенный на крышке механизм, который открывает заслонку и опускает пламя. При этом пламя опускают в паровое пространство за 0,5 с, оставляют в самом нижнем положении 1 с и поднимают в верхнее положение.

За температуру вспышки каждого определения принимают показания термометра в момент четкого появления первого (синего) пламени над поверхностью продукта внутри прибора. Не следует принимать за температуру вспышки окрашенный (голубоватый) ореол, который иногда окружает пламя перед тем, как оно вызывает фактическую вспышку.

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 1 или 2°C. Если при этом вспышка не произойдет, испытание повторяют вновь.

При применении газовой зажигательной лампочки последняя в процессе испытания должна находиться в зажженном состоянии для исключения возможности проникновения газа в тигель.

Если в процессе какого-либо испытания на вспышку зажигательная лампочка погаснет в момент открытия отверстий крышки, то результат этого определения не учитывают.

Если испытанию подвергают продукт с неизвестной температурой вспышки, то проводят предварительно определение, полученный результат не учитывают, если расхождения между этим определением и последующим превышают норму для сходимости.

Обработка результатов

Поправка на барометрическое давление.

Вычисляют температуру вспышки с поправкой на стандартное барометрическое давление 101,325 кПа алгебраическим сложением найденной температуры и поправки, определенной по формуле (4.1).

$$\Delta t = \frac{101,325 - P}{3,3} \times 0,9 \quad (4.1)$$

где P — фактическое барометрическое давление в кПа.

За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее двух последовательных определений. Полученное значение температуры вспышки ($^{\circ}\text{C}$) округляют до целого числа.

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории (сходимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 2°C , для температуры вспышки ниже 104°C и 5°C если температура вспышки выше 104°C .

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях (воспроизводимость), признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 4°C , для температуры вспышки ниже 104°C и 8°C если температура вспышки выше 104°C .

4.4 Вязкостные характеристики нефтепродуктов

Вязкость - это свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой, и которое объясняется возникновением при движении внутреннего трения между частицами. Она является важной характеристикой жидких веществ, в том числе, многих нефтепродуктов. Эксплуатационные показатели дизельных, реактивных, печных топлив, практически всех масел, смазок и др., то есть большинства нефтепродуктов определяются их вязкостными характеристиками.

Для различных видов смазочных масел существуют классификации на классы по вязкости, так согласно ГОСТ 17479.1—85 предусмотрено обозначение моторных масел, сообщающее потребителю основную информацию об их свойствах и области применения. Стандартная марка включает следующие знаки: букву М (моторное), цифру или дробь, указывающую класс или классы вязкости (см. табл. 4.6), одну или две из первых шести букв алфавита (табл. 4.7), обозначающих уровень эксплуатационных свойств и область применения данного масла, индекс, показывающий в какой области используется данное масло. Так индекс “1” присваивают маслам для бензиновых двигателей, индекс “2” — маслам для дизельных двигателей. Универсальные масла обозначают буквой без индекса или двумя разными буквами с разными индексами.

Таблица 4.6 Классы вязкости моторных масел по ГОСТ 17479.1-85

Класс вязкости	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре	
	100°С	-18°С, не более
3 _з	не менее 3,8	1250
4 _з	не менее 4,1	2600
5 _з	не менее 5,6	6000
6 _з	не менее 5,6	10400
6	5,6—7,0	-
8	7,0—9,5	-
10	9,5—11,5	-
12	11,5—13,0	-
14	13,0—15,0	-
16	15,0—18,0	-
20	18,0—23,0	-
3 _з /8	7,0—9,5	1250
4 _з /6	5,6—7,0	2600
4 _з /8	7,0—9,5	2600
4 _з /10	9,5—11,5	2600
5 _з /10	9,5—11,5	6000
5 _з /12	13,0—15,0	6000
5 _з /14	15,0—18,0	6000
6 _з /10	9,5—11,5	10400
6 _з /14	13,0—15,0	10400
6 _з /16	15,0—18,0	10400

Примеры обозначения моторных масел: М-8-В₁, здесь М—моторное масло, 8 — класс вязкости, В₁ - масло для среднефорсированных карбюраторных двигателей; М-6_з/10-В, здесь М — моторное масло, 6_з/10 — класс вязкости, В — универсальное масло для среднефорсированных дизельных и карбюраторных двигателей; М-4_з/8-В₂Г₁, здесь М — моторное масло, 4_з/8 — класс вязкости, В₂Г₁ — масло для использования как в среднефорсированных дизелях (В₂), так и в высокофорсированных карбюраторных двигателях (Г₁).

Наряду с отечественной классификацией существуют и зарубежные, например, классификация технологических масел Международной организации по стандартизации – ISO 3448. Данная классификация состоит из 18 классов вязкости, характеризующая класс вязкости величина (2-1500) указывает кинематическую вязкость при 40°С в мм²/с (сСт). Допустимое колебание вязкости от номинальной ±10%. (табл. 4.8).

Таблица 4.7 Деление масел на группы по эксплуатационным свойствам в соответствии с ГОСТ 17479.1-85 (включая изменение № 3 от 28.05.1999)

Группа масел		Рекомендуемая область применения
А		Нефорсированные карбюраторные двигатели и дизели
Б	Б1	Малофорсированные карбюраторные двигатели, работающие в условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений и коррозии подшипников
	Б2	Малофорсированные дизели
В	В1	Среднефорсированные карбюраторные двигатели, работающие в условиях, способствующих окислению масел и образованию всех видов отложений
	В2	Среднефорсированные дизели, предъявляющие повышенные требования к антикоррозионным, противоизносным свойствам масел и склонности к образованию высокотемпературных отложений
Г	Г1	Высокофорсированные карбюраторные двигатели, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях, способствующих окислению масла, образованию всех видов отложений, коррозии и ржавлению
	Г2	Высокофорсированные дизели без наддува или с умеренным наддувом, работающие в эксплуатационных условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений
Д	Д1	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в эксплуатационных условиях, более тяжелых чем для масел группы Г1
	Д2	Высокофорсированные дизели с наддувом, работающие в тяжелых эксплуатационных условиях или когда применяемое топливо требует использования масел с высокой нейтрализующей способностью, антикоррозионными и противоизносными свойствами, малой склонностью к образованию всех видов отложений
Е	Е1	Высокофорсированные бензиновые и дизельные двигатели, работающие в эксплуатационных условиях, более тяжелых чем для масел групп Д1 и Д2. Отличаются повышенной диспергирующей способностью, лучшими противоизносными свойствами
	Е2	

Вязкость масел, во-первых, является показателем его смазывающих свойств, так как от вязкости масла зависит качество смазывания, распределение масла на поверхностях трения, и, тем самым, износ деталей. Во-вторых, от вязкости зависят потери энергии при работе двигателя и других агрегатов.

Таблица 4.8 Классификация масел по вязкости по ISO

Класс вязкости по ISO	Средняя вязкость при 40°C, мм ² /с	Пределы кинемат. вязкости при 40°C, мм ² /с	
		минимум	максимум
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,52
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	6,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9,00	11,00
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90,0	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650

Наряду с этим, вязкость также зависит от внешних факторов – температуры, давления (нагрузки) и скорости сдвига, поэтому рядом с числовым значением вязкости всегда должны указываться условия определения вязкости. При повышении давления уменьшается объем, усиливается взаимное притяжение молекул и увеличивается сопротивление течению, т.е. вязкость увеличивается. При высоких давлениях и при низких температурах вязкость может возрасти настолько, что жидкость потеряет свойства жидкости и превратиться в квазипластичное тело. Например, при давлении более 10¹⁵ Па нефтяное масло превращается в твердое тело.

Нефтепродукты, такие как топлива и масла, являются ньютоновскими жидкостями, для них вязкость остается постоянной независимо от напряжения сдвига или от скорости сдвига. Ньютоновская жидкость подчиняется при своём течении закону вязкого трения Ньютона. Для прямолинейного ламинарного (слоистого) течения этот закон устанавливает прямую пропорциональность между касательным напряжением τ в плоскостях соприкосновения слоев жидкости и производной от скорости течения v по направлению нормали n к

этим плоскостям, т. е. $\tau = \eta \frac{dv}{dn}$, где η — динамический коэффициент вязкости.

Надо заметить, некоторые нефтепродукты являются неньютоновскими жидкостями, т.е. вязкость их не постоянна, а изменяется в зависимости от скорости сдвига или напряжения сдвига к ним относятся, например, гудроны,

битумы и некоторые другие.

В нефтяной практике существует целый ряд характеристик, оценивающих вязкость нефтепродуктов. Для топлив и масел принято анализировать кинематическую и динамическую вязкость.

Кинематическая вязкость γ – это сопротивление жидкости течению под действием гравитации. При движении жидкости под действием силы тяжести при данном гидростатическом давлении давление жидкости пропорционально ее плотности ρ . Кинематическая вязкость характеризует текучесть масел при нормальной и высокой температурах. Стандартными температурами являются 40°C и 100°C. Измеряется в сантистоксах $1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$ Для определения кинематической вязкости нефтепродуктов используют ГОСТ 33-2000. Стандартным прибором для определения вязкости является калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр, в котором измеряется время истечения масла при фиксированной температуре.

Динамическая вязкость η - отношение напряжения сдвига к скорости сдвига жидкости и является мерой сопротивления истечению или деформации жидкости. Динамическая вязкость характеризует текучесть масла в реальных условиях работы масла, обычно при крайних значениях температур и скорости сдвига. Динамическая вязкость представляет собой произведение кинематической вязкости на плотность жидкости. Единицей абсолютной вязкости в системе СИ служит сантипуаз (сП) или мПа·с. Динамическая вязкость обычно определяется ротационными вискозиметрами, подобные вискозиметры имитируют реальные условия работы масла.

В случае невозможности определения кинематической и динамической вязкости для некоторых классов нефтепродуктов пользуются другими вязкостными характеристиками.

Метод определения условной вязкости (ГОСТ 6258-85) применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю во время испытания и вязкость которых нельзя определить по ГОСТ 33-2000.

Условная вязкость – отношение времени истечения нефтепродукта при температуре испытания к времени истечения дистиллированной воды при 20°C.

Также понятие условной вязкости используют при анализе битумов (ГОСТ 11503-74), в данном случае условной вязкостью называют время истечения определенного объема битума (50 см³), выраженное в секундах.

Для вязкостной характеристики смазок, битумов и некоторых других нефтепродуктов пользуются понятием пенетрация.

Пенетрация (от лат. *penetratio* - проникать) - показатель густоты (мягкости) полужидких тел - смазок, красок, пластических масс.

Пенетрация смазок определяется в приборе, называемом пенетрометром. Металлический конус стандартного размера и формы погружают (под собственным весом) в смазку при определенной температуре в течение 5 сек. По глубине погружения конуса в смазку оценивается ее консистенция. Глубина погружения конуса, выраженная в десятых долях миллиметра, называется числом пенетрации смазки.

Пенетрация дает возможность приблизительно судить о пригодности смазки для выбранного вами метода для подачи смазки к точке трения.

Смазочные материалы разделяются по консистенции на различные классы в соответствии с классификацией Национального института пластичных смазочных материалов (National Grease Institute, USA - NLGI) (табл. 4.9). Критерием деления на классы NLGI является уровень (число) пенетрации.

Таблица 4.9 Классы смазочных материалов

Класс NLGI	Диапазон пенетрации, мм * 0,1	Визуальная оценка консистенции
000	445-475	Очень мягкая, аналогичная очень мягкому маслу
00	400-430	Очень мягкая
0	355-385	Мягкая
1	310-340	Мягкая
2	265-295	Вазелинообразная
3	220-250	Почти твердая
4	175-205	Твердая
5	130-160	Твердая
6	80-115	Очень твердая, мылообразная

Класс NLGI или консистенция по NLGI обычно указывается в описании смазочного материала в разделе "Типичные физико-химические характеристики" или же непосредственно в названии смазочного материала. Например, ESSO Veason EP 2, где 2 соответствует 2-му классу пенетрации.

Метод определения проникновения иглы (пенетрации) для нефтяных битумов устанавливается ГОСТ 11501-78.

Величина вязкости моторного масла должна обеспечить жидкостную смазку главных узлов трения двигателя на всех температурных режимах его эксплуатации. Поэтому большое значение имеют температурно-вязкостные характеристики нефтепродуктов, особенно масел.

Наиболее часто для оценки зависимости вязкости масла от температуры используют индекс вязкости - эмпирический, безразмерный показатель, определяемый на основании значений кинематической вязкости при 40 и 100°C, согласно ГОСТ 25371-82.

Высокий индекс вязкости указывает на сравнительно незначительное изменение вязкости с изменением температуры, т.е. чем больше индекс вязкости, тем меньше вязкость масла изменяется при колебании температур.

Индекс вязкости хорошо очищенных минеральных масел из благоприятного сырья равен 90 – 105. Поэтому без присадок, повышающих индекс вязкости (загущающих), минеральные масла не могут быть всесезонными. Синтетические масла имеют индекс вязкости от 120 до 150. В тех же пределах находится индекс вязкости базовых масел, получаемых гидрокрекингом. Всесезонные масла имеют индекс вязкости от 120 до 200 и

более.

4.4.1 Способы определения вязкости

Наиболее распространенным способом измерения вязкости является измерение времени истечения исследуемой жидкости через капилляр или трубку определенного диаметра.

Наряду с измерением времени истечения хорошо известны также несколько иных методов определения вязкости: метод падающего шара, ротационный (соосных цилиндров), вибрационный и др.

Вибрационный метод базируется на определении изменений параметров вынужденных колебаний тела правильной геометрической формы, называемого зондом вибрационного вискозиметра, при погружении его в исследуемую среду (рис. 4.7).

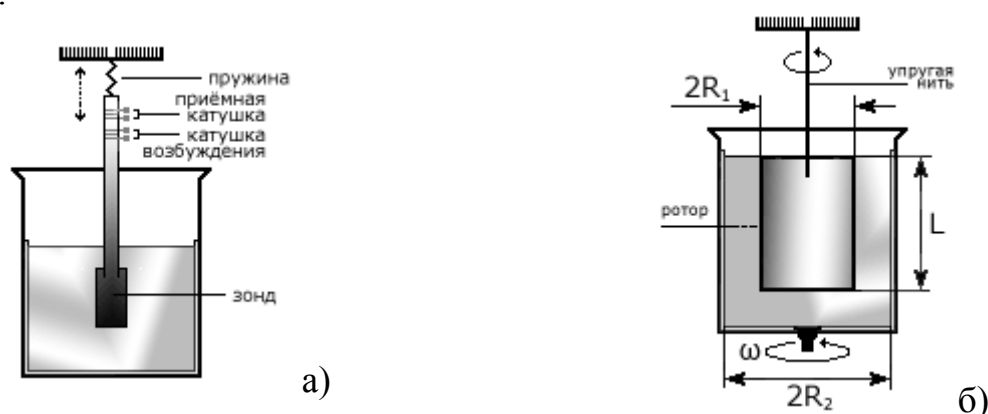


Рис. 4.7. Схема установок для вибрационного (а) и ротационного (б) способа измерения вязкости.

Частотно-фазовый вариант вибрационного метода вискозиметрии используется для сильно-вязких жидкостей. В этом случае измеряется частота колебаний зонда вискозиметра, сначала не погруженного и затем погруженного в жидкость.

Для измерения вязкости менее вязких сред, например, металлических расплавов, наиболее подходящим является амплитудно-резонансный вариант вибрационного метода вискозиметрии. В этом случае добиваются того, чтобы амплитуда колебаний была максимальной (путём подбора частот колебаний). Поэтому измеряемым параметром, по которому определяется вязкость, становится амплитуда колебаний зонда вискозиметра.

Метод падающего шарика вискозиметрии основан на законе Стокса.

В данном методе измеряют скорость падения шарика в исследуемой жидкости под действием силы тяжести.

На основе метода создано множество моделей высокотемпературных вискозиметров, в которых измеряется вязкость расплавленных стекол и солей.

Ротационный метод вискозиметрии заключается в том, что исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя телами, необходимый для сдвига исследуемой среды. Одно из тел на протяжении всего опыта остаётся

неподвижным, другое, называемое ротором ротационного вискозиметра, совершает вращение с постоянной скоростью. Очевидно, что вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности (посредством движения вязкой среды). Отсюда следует тезис: момент вращения ротора ротационного вискозиметра является мерой вязкости.

4.4.2 Практическая часть

1. Определение кинематической и расчет динамической вязкости в соответствии с ГОСТ 33-2000

Оборудование

1. Вискозиметры стеклянные капиллярные, калиброванные, обеспечивающие измерение кинематической вязкости с необходимой точностью. Типы вискозиметров и описание работы с ними приведены в Приложении А. Для каждой величины вязкости используется свой вискозиметр.

2. Держатель, обеспечивающий строго вертикальное крепление вискозиметра. Вертикальность вискозиметра оценивается по верхней половине широкого колена.

3. Баня с регулируемой температурой достаточной глубины, чтобы в момент измерения расстояния от образца в вискозиметре до верхнего уровня жидкости в бане и от образца до дна бани были не менее 20 мм. Для наполнения бани используют прозрачную жидкость, которая остается в жидком состоянии при температуре испытания. Температуру бани регулируют таким образом, чтобы (для каждой серии определений времени истечения) в интервале от 15 до 100 °С температура в бане не менялась более чем на +0,02 °С по всей высоте вискозиметров или в пространстве между вискозиметрами и местом расположения термометра. Для температур, находящихся вне указанного интервала, изменения температуры не должны превышать +0,05 °С.

Ход работы

Вискозиметр заполняют испытуемым нефтепродуктом в соответствии с формой аппарата (Приложение 2) и помещают в баню. (Для прозрачных жидкостей используют вискозиметры типов А и Б, перечисленные в таблице 5 Приложения 1.) Если в образце содержатся твердые частицы, то при загрузке его фильтруют через сито с размером отверстий 75 мкм, стеклянный или бумажный фильтр. При наличии в нефтепродукте воды его сушат безводным сульфатом натрия или прокаленной крупнокристаллической поваренной солью, или прокаленным хлористым кальцием и фильтруют через бумажный фильтр. Вязкие продукты допускается перед фильтрованием подогреть от 50 до 100 °С.

Для продуктов, поведение которых аналогично гелю, измерения должны проводиться при достаточно высоких температурах для обеспечения свободного истечения и получения идентичных результатов при использовании

вискозиметров с различным диаметром капилляров.

Наполненный вискозиметр выдерживают в бане до тех пор, пока он не прогреется до температуры испытания. Если одна баня используется для нескольких вискозиметров, нельзя погружать или вынимать вискозиметры из бани, пока хотя бы один вискозиметр находится в рабочем состоянии. Так как время нахождения в бане будет меняться в зависимости от оборудования, температуры и кинематических вязкостей, время температурного равновесия достигается экспериментально. (Обычно достаточно 30 мин, кроме определений очень высоких значений кинематических вязкостей.)

После того, как образец достиг температурного равновесия, доводят объем образца до требуемого уровня, если этого требует конструкция вискозиметра.

Используя подсос (если образец не содержит летучих веществ) или давление, устанавливают высоту столбика образца в капилляре вискозиметра до уровня, находящегося приблизительно на 7 мм выше первой временной метки, если в инструкции по эксплуатации вискозиметра не установлено другое значение.

При свободном истечении образца определяют с точностью до 0,1 с время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки. Если время истечения меньше установленного минимального (200 сек), подбирают вискозиметр с меньшим диаметром капилляра и повторяют определение.

Повторяют определение для получения второго значения и записывают результат.

Если два измерения согласуются с установленной величиной определяемости, то рассчитывают среднее арифметическое значение двух измерений времени истечения. Если же два измерения не согласуются, следует повторить определение после тщательной очистки и сушки вискозиметра и фильтрации образца.

Между последовательными определениями вискозиметр тщательно промывают несколько раз растворителем, затем промывают полностью испаряющимся растворителем. Сушат вискозиметр, пропуская слабую струю сухого отфильтрованного воздуха в течение 2 мин или до полного удаления следов растворителя.

Вискозиметр периодически промывают очищающим растворителем несколько часов, чтобы удалить остаточные следы органических отложений, затем тщательно ополаскивают водой, осушающим растворителем и сушат отфильтрованным сухим воздухом или под вакуумом. Отложения неорганических веществ удаляют соляной кислотой перед промывкой хромовой смесью, особенно если предполагается присутствие солей бария.

Нельзя применять щелочные очищающие растворы, так как могут возникнуть изменения в калибровке вискозиметра.

Обработка результатов

Кинематическую вязкость ν , мм²/с, рассчитывают по формуле

$$\nu = C \cdot t$$

где C — калибровочная постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; t — среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Динамическую вязкость η , $\text{мПа}\cdot\text{с}$, рассчитывают на основании кинематической вязкости по формуле

$$\eta = \nu \cdot \rho \cdot 10^3$$

где ρ — плотность при той же температуре, при которой определялась кинематическая вязкость, $\text{кг}/\text{м}^3$; ν — кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$.

Выражение результатов

Записывают результаты испытания кинематической и/или динамической вязкости до четырех значащих цифр и температуру испытания. Результаты определения кинематической и динамической вязкости округляют до 0,01 % измеренной или расчетной величины соответственно.

Точность метода

Определяемость - этот метрологический термин характеризует повторяемость результатов измерения времени истечения испытуемого продукта в одном и том же вискозиметре.

Расхождение между последовательными определениями времени истечения, полученными одним и тем же оператором в одной и той же лаборатории на одной и той же аппаратуре на серии операций, приводящих к единственному результату при нормальном и правильном выполнении метода испытания в течение длительного времени, может превысить значение, приведенное в ГОСТ 33, только в одном случае из двадцати.

Сходимость – расхождение результатов двух последовательных определений кинематической вязкости, полученных одним и тем же оператором, работающим на одном и том же приборе при постоянных условиях, на одном и том же продукте при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превысить значение, приведенное в ГОСТ 33, только в одном случае из двадцати.

Воспроизводимость – расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытаний кинематической вязкости, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превысить значение, приведенное в ГОСТ 33, только в одном случае из двадцати.

2. Расчет индекса вязкости нефтепродуктов по кинематической вязкости в соответствии с ГОСТ 25371-82

В ГОСТ 25371-82 для расчета индекса вязкости (Vl) нефтепродуктов и родственных им продуктов используют кинематическую вязкость при 40 и 100 °С.

МЕТОД А. (ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИНДЕКСОМ ВЯЗКОСТИ ОТ 0 ДО 100 ВКЛЮЧИТЕЛЬНО)

Расчет

1. Индекс вязкости VI нефтепродукта вычисляют по формуле:

$$VI = \frac{L - U}{D} \cdot 100 \quad (4.2)$$

где U – кинематическая вязкость при 40 °С нефтепродукта, индекс вязкости которого требуется определить, мм²/с;

L и D – эмпирические параметры, определяемые (либо рассчитываемые) по известным значениям кинематической вязкости нефтепродукта при 100 °С;

L – кинематическая вязкость при 40 °С нефтепродукта с индексом вязкости 0, обладающего той же кинематической вязкостью при 100 °С, что и испытуемый нефтепродукт, мм²/с;

$D = L - H$, причем H – кинематическая вязкость при 40 °С нефтепродукта с индексом вязкости 100, обладающего той же кинематической вязкостью при 100 °С, что и испытуемый нефтепродукт, мм²/с.

2. Если кинематическая вязкость нефтепродуктов при 100 °С лежит в диапазоне от 2 до 70 мм²/с, значения, соответствующие L и D , определяют по таблице Приложения Б. Если данные величины в таблице отсутствуют, но кинематическая вязкость находится в диапазоне таблицы, их рассчитывают методом линейной интерполяции.

3. Если кинематическая вязкость нефтепродуктов при 100 °С выше 70 мм²/с, L и D вычисляют по формулам:

$$L = 0,8353 \cdot Y^2 + 14,67 \cdot Y - 216; \quad (4.3)$$

$$D = 0,6669 \cdot Y^2 + 2,82 \cdot Y - 119, \quad (4.4)$$

где Y – кинематическая вязкость при 100 °С нефтепродукта, индекс вязкости которого требуется определить, мм²/с;

4. Если кинематическая вязкость нефтепродуктов при 100 °С меньше 2 мм²/с, L и D вычисляют по формулам:

$$L = Y \cdot (1,5215 + 0,7092 \cdot Y); \quad (4.5)$$

$$D = Y \cdot (0,17129 + 0,11441 \cdot Y); \quad (4.6)$$

Выражение результатов

Записывают индекс вязкости с точностью до целого числа, если полученный результат выражен целым числом с пятью десятичными, то его округляют до наиболее близкого четного числа.

МЕТОД Б. (ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ИНДЕКСОМ ВЯЗКОСТИ ОТ 100 И ВЫШЕ)

Расчет

Индекс вязкости VI вычисляют по формулам:

$$VI = \{[(\text{antilog } N) - 1] / 0,00715\} + 100 \quad (4.7)$$

$$N = (\log H - \log U) / \log Y \quad (4.8)$$

где U и Y – кинематические вязкости при 40 и 100 °С соответственно для испытуемых нефтепродуктов;

H – кинематическая вязкость при 40 °С нефтепродукта с индексом вязкости 100, обладающего той же кинематической вязкостью при 100 °С, что и испытуемый нефтепродукт. Значение H определяют по таблице Приложения Б.

Если кинематическая вязкость нефтепродукта при 100 °С выше 70 мм²/с, то H вычисляют по формуле:

$$H = 0,1684 \cdot Y^2 + 11,85 \cdot Y - 97, \quad (4.9)$$

если меньше 2 мм²/с, то H вычисляют по формуле:

$$H = Y \cdot (1,35017 + 0,594824 \cdot Y). \quad (4.10)$$

Выражение результатов

Записывают индекс вязкости с точностью до целого числа, если полученный результат выражен целым числом с пятью десятичными, то его округляют до наиболее близкого четного числа.

Примеры расчета индекса вязкости

1. Кинематическая вязкость нефтепродуктов при 40°С равна 73,30 мм²/с, при 100°С – 8,86 мм²/с. По таблице (Приложение Б) (интерполяцией) $L = 119,94$; $D = 50,476$.

Полученные данные подставляют в формулу (4.5) и результат округляют до целого числа

$$VI = \frac{119,94 - 73,30}{50,476} \cdot 100 = 92,40; \quad VI = 92.$$

Примечание. Если результат выражен целым числом с пятью десятичными, его округляют до наиболее близкого четного числа. Например, 89,5 и 90,5 должны быть округлены до 90.

2. Кинематическая вязкость нефтепродукта при 40 °С равна 22,83 мм²/с, при 100 °С – 5,05 мм²/с. По приложению Б (интерполяцией) $H = 28,97$, полученные данные подставляют в формулу (4.8).

$$N = \frac{\log 28,97 - \log 22,83}{\log 5,05} = 0,14708.$$

Полученное значение подставляют в формулу (4.7) и округляют до целого числа

$$VI = \frac{(\text{anti log } 0,14708) - 1}{0,00715} + 100 = \frac{1,40307 - 1}{0,00715} + 100 = 156,37;$$

$$VI = 156.$$

3. Кинематическая вязкость нефтепродукта при 40°С равна 53,47 мм²/с, при 100°С – 7,80 мм²/с. По таблице в приложении Б: $H = 57,31$. Полученные данные подставляют в формулу (4.8).

$$N = \frac{\log 57,31 - \log 53,47}{\log 7,80} = 0,03376.$$

Полученные значения подставляют в формулу (4.7) и округляют до целого.

$$VI = \frac{(\text{anti log } 0,03376) - 1}{0,00715} + 100 = \frac{1,08084 - 1}{0,00715} + 100 = 111,31;$$

$$VI = 111.$$

4.5 Определение октанового числа моторных топлив

В последнее время к товарным бензинам предъявляются все более высокие требования, продиктованные конструктивными особенностями современных двигателей, а также состоянием экологии промышленных регионов. Одной из наиболее важных характеристик бензина является **октановое число (ОЧ)** – отражающее его устойчивость к детонации при горении в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием. Оно численно равно объемной доле изооктана (2,2,4-триметилпентана) в эталонной смеси с н-гептаном, имеющей детонационную стойкость эквивалентную исследуемому топливу.

Повышение степени сжатия в современных двигателях, их форсирование (увеличение мощности) требует использования бензинов с высокими значениями ОЧ. На данный момент российская промышленность выпускает бензины А-76, АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98.

Объем производства бензинов с высоким октановым числом постоянно увеличивается. Так, в Нижегородском регионе в 2004 г. на заводе ООО "ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез" была пущена установка по риформингу бензиновых фракций мощностью 1 млн.т/год с целью получения компонента автомобильных бензинов – риформата, повышающего ОЧ товарных бензинов. К настоящему моменту установка работает на полную мощность, что позволило повысить объемы производства высокооктановых автомобильных бензинов в первом полугодии 2007 г. по сравнению с первым полугодием 2006 г. более чем на 37%, а их доля в общем объеме выпуска автомобильных бензинов составила 82.4% (+9.5% к уровню первого полугодия 2006 г.). В конце 2010 г. на том же промышленном предприятии введена в эксплуатацию установка каталитического крекинга, что также будет способствовать повышению качества моторных топлив, производимых в Нижегородском регионе.

4.5.1 Детонационная стойкость моторных топлив

В поршневых двигателях внутреннего сгорания (ДВС) топливо может сгорать в двух режимах – нормальном и с детонацией. Если распространение фронта горения происходит со скоростью 20-50 м/с, то такое горение является нормальным. Если скорость распространения фронта ~2000 м/с, то процесс проходит со взрывом (детонацией). Ударная волна от взрыва отражается от стенок цилиндра и слышится в виде металлического стука. Толкающее воздействие газов на поршень при детонационном сгорании топлива наступает раньше и сильнее, чем при нормальном горении. Давление в цилиндре после детонации падает не равномерно, а скачками - пульсирующе. Это вызывает уменьшение мощности двигателя и со временем приводит к порче поршневой группы и выходу двигателя из строя.

Как считается, детонация происходит из-за накапливания большого количества пероксидов в топливно-воздушной смеси. Увеличение давления в цилиндре в результате сжатия во втором такте работы двигателя приводит к возрастанию парциального давления кислорода и окислению им углеводородов до пероксидов. Последние способны активно инициировать радикальные процессы и выступают в качестве дополнительных очагов горения, приводя к высокой скорости горения топлива.

Тип горения топлива в ДВС определяется множеством факторов. Основным из них является химический состав топлива. Влияние химической природы углеводородов на детонацию можно описать следующим общим правилом: наиболее устойчивыми к детонации являются ароматические и нафтеновые углеводороды, наименьшую устойчивость имеют неразветвленные парафины. Соответственно, чем больше у ароматического углеводорода алифатический заместитель, тем меньше его стойкость. Разветвленные парафины занимают промежуточное положение, причем, чем больше степень разветвления, тем больше детонационная стойкость. Близкую к ним стойкость имеют олефины. Чем ближе двойная связь к краю цепи, тем больше детонационная стойкость.

Существует три основных метода определения детонационной стойкости моторных топлив: *исследовательский метод* (ГОСТ 8226-82), *моторный метод* (ГОСТ 511-82) и *на серийных двигателях* (ГОСТ 10373-75). Испытания по исследовательскому и моторному методам проводятся на установке УИТ-85(М) и отличаются режимом ее работы (табл. 4.10).

Таблица 4.10 Условия испытаний топлив по моторному и исследовательскому методам

Показатель	Моторный метод	Исследовательский метод
Установка для испытаний	УИТ-85 или УИТ-85М	
Частота вращения вала, об/мин	900±9	600±6
Температура, °С		
воздуха	50±5	52±1
топливно-воздушной смеси	149±1	Не подогревается
Угол опережения зажигания	26° до верхней мертвой точки (ВМТ) при степени сжатия равной 5.0 и 19° до ВМТ при степени сжатия равной 7.0	Постоянный 13° до ВМТ

Условия испытания бензина при определении ОЧ исследовательским методом более мягкие и соответствуют работе автомобильного двигателя в

городском цикле. Условия испытаний по моторному методу ближе к тяжелому теплонагруженному режиму работы двигателя при движении «по трассе». Измеренные по моторному и исследовательскому методу ОЧ могут иметь разницу до 10 единиц (значения по моторному методу, как правило, ниже) в зависимости от типа бензина. Эту разницу называют **чувствительностью бензина**. Она зависит от его химического состава. Чем меньше разница для бензина одной марки, тем лучше его эксплуатационные свойства.

ОЧ моторных топлив можно также оценить по эмпирическим формулам. Например, для прямогонных бензинов:

$$ОЧ_{эм} = 250.9 - 281 \times \rho_4^{20},$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность бензина.

В другом эмпирическом уравнении ОЧ связывается с углеводородным составом топлива:

$$ОЧ_{эм} = 100A + 70H + 50ИП - 12НП,$$

где А, Н, ИП, НП – массовые доли ароматических, нафтеновых, изопарафиновых и нормальных парафиновых углеводородов в бензине соответственно, определенные методом газовой хроматографии.

Достоинство методов, построенных на эмпирических зависимостях, заключается в малом количестве бензина, требуемого для анализа, однако ошибка определения нередко превышает 10%.

В последнее время разработан ряд экспресс-анализаторов, позволяющих определять октановое число бензина за несколько минут. Принцип определения октанового числа заключается в существовании взаимосвязи различных параметров пробы – диэлектрической проницаемости, показателя преломления или спектра поглощения пробы в ближнем ИК-диапазоне (800-1100 нм) и ее детонационной стойкости. Прибор калибруется по образцам с известными величинами октанового числа. Отдельные модели экспресс-анализаторов позволяют определять ОЧ бензинов с учетом товарных присадок (тетраэтилсвинец, ферроцен, метилтрет.бутиловый эфир) в соответствии с ранее заложенными калибровочными зависимостями. Однако возможности таких приборов также ограничены.

Следует отметить, что данные, полученные с помощью экспресс-анализаторов, так же как и величины, определенные расчетными методами, являются недействительными в системе Государственного стандарта России.

4.5.2 Получение товарных бензинов. Нефтепереработка

Промышленное производство топлив состоит из следующих основных этапов: подготовительный (обезвоживание и обессоливание нефти), первичная переработка нефти, вторичная переработка нефти и процессы смешения (компаундирования).

Первичная переработка (прямая перегонка) — разделение нефти на

отдельные фракции по температурам кипения. После перегонки бензиновая фракция ($t_{\text{кип}} = 35-180^{\circ}\text{C}$) подвергается стабилизации (испарение легких углеводородов C3 - C5) и очистке от непредельных, сернистых и кислородсодержащих соединений.

Первичная перегонка нефти позволяет выделять в виде отдельных фракций только те вещества, которые в ней изначально присутствуют. Следовательно, качество, количество и ассортимент получаемых товарных продуктов целиком лимитируются химическим составом нефти.

При прямой перегонке из нефти удается выделить 10-25% бензиновых фракций, в основном невысокого качества. Прямогонные бензины имеют, как правило, очень низкое ОЧ (не более 60). Для увеличения выхода топлива и улучшения его качества используют методы **вторичной переработки нефти**, основу которых составляют *термические процессы* нефтепереработки, позволяющие дополнительно получать углеводородные газы, жидкие нефтепродукты, а также нефтяной кокс. В зависимости от условий и назначения процессы термической переработки нефтяного сырья подразделяют на *крекинг* (от английского *crack* – *расщеплять*), *коксование* и *пиролиз* (от греческого *pyros* - *огонь*).

Основным методом вторичной переработки нефти является **крекинг**, в основе которого лежит реакция расщепления крупных молекул на более мелкие под действием высоких температур. Различают несколько типов крекинга: **термический**, протекающий при высокой температуре без катализатора, **каталитический крекинг**, напротив, осуществляемый в присутствии катализатора и **гидрокрекинг**, который проводят в присутствии катализатора и водорода. В качестве сырья для процессов крекинга используются высококипящие фракции нефти, как правило, газойль и мазут. Вторичная переработка позволяет увеличить выход бензиновых фракций из нефти до 60%.

Для получения высокооктановых компонентов товарных бензинов используют процессы **каталитического риформинга** (получение ароматических компонентов и изопарафинов), **алкилирования** (синтез алкилатов), **изомеризации** (получение изомеризат-бензина) и **пиролиза** (термическое расщепление и изомеризация). Для удаления серы из топлив также применяется гидроочистка.

Бензины каталитического риформинга характеризуются низким содержанием серы. В их составе практически отсутствуют олефины, поэтому они высокостабильны при хранении. Однако повышенное содержание в них ароматических углеводородов с экологической точки зрения является лимитирующим фактором. К недостаткам указанных бензинов также относится неравномерность распределения детонационной стойкости по фракциям. В составе бензинового фонда России доля компонента каталитического риформинга превышает 50 %.

Бензины каталитического крекинга характеризуются низкой массовой долей серы, ОЧ по исследовательскому методу 90-93 единицы. Содержание в них ароматических углеводородов составляет 30-40 %, олефиновых — 25-35 %.

Они обладают относительно высокой химической стабильностью (индукционный период² 800-900 мин.). По сравнению с бензинами каталитического риформинга для бензинов каталитического крекинга характерно более равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям.

Бензины *термического крекинга* имеют низкую детонационную стойкость и химическую стабильность, высокое содержание серы.

По сравнению с прямой перегонкой все процессы вторичной переработки сложны в технологическом отношении и дорогостоящи, однако позволяют существенно увеличить выход товарных топлив и улучшить их качество.

Смешение (компаундирование) прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов и присадками является **завершающим процессом** получения товарных автомобильных бензинов. Базовым компонентом для выработки автомобильных бензинов являются обычно бензины каталитического риформинга (в Российской Федерации, станах бывшего СССР) или каталитического крекинга (в США, Японии, странах Западной Европы). Бензины термического крекинга и коксования используются только для получения низкооктановых бензинов в ограниченных количествах.

Автомобильные бензины одной марки, изготовленные на разных предприятиях, имеют несколько различающийся состав, что связано с различием по составу сырья для их производства, а также неодинаковым набором технологического оборудования. Объединение товарных топлив по маркам происходит в соответствии с их характеристиками, определяемыми в нормативной документации (ГОСТах, ТУ, СТО), и напрямую не связано с их химическим составом.

4.5.3 Способы повышения детонационной стойкости бензинов

Для повышения детонационной стойкости бензинов используют различные добавки. Одно из направлений получения высокооктановых неэтилированных бензинов — применение кислородсодержащих компонентов (**оксигенатов**). К ним относятся спирты, эфиры и их смеси. Добавление оксигенатов увеличивает детонационную стойкость, особенно легких фракций, повышает полноту сгорания бензина, снижает расход топлива и уменьшает токсичность выхлопных газов. Обычно используемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15% и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2.7%. Установлено, что такое количество оксигенатов, несмотря на их более низкую по сравнению с бензином теплотворную способность, не оказывает отрицательного влияния на мощностные характеристики двигателей.

² Индукционный период характеризует устойчивость автомобильных топлив к окислению и смолообразованию. Определение заключается в измерении времени, в течение которого не происходит поглощение кислорода испытуемым бензином в герметичной бомбе при давлении 1 МПа и 100°С (ГОСТ 4039).

Метил-трет.бутиловый эфир (МТБЭ) считается наиболее распространенной добавкой этого типа. На основании положительных результатов государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 15%. Ограничение установлено из-за его относительно низкой теплоты сгорания и высокой агрессивности по отношению к резинам.

Среди **других эфиров** в качестве добавок к автомобильному бензину рассматриваются: *этилтрет.бутиловый эфир* (ЭТБЭ), *трет.амилметиловый эфир* (ТАМЭ), простые метиловые эфиры, полученные из олефинов С6-С7. Среди **спиртов** – метиловый спирт, этиловый спирт, вторичный бутиловый спирт (ВБС) и *трет.бутиловый спирт* (ТБС).

Бензины АИ-95 и АИ-98 обычно получают с добавлением кислородсодержащих компонентов: МТБЭ или его смеси с ТБС, получившей название Фэтерол — торговое название «Октан-115». Недостаток этих присадок заключается в том, что в жаркую погоду эфир из бензина улетучивается, что вызывает снижение октанового числа бензина.

Часто ОЧ повышают, вводя в бензин **антидетонаторы** — вещества, добавляемые в топливо в небольшом количестве для повышения детонационной стойкости. Действие антидетонационной присадки основано на замедлении процесса образования гидроперекисей и перекисей и/или ускорении их расщепления.

Антидетонаторы на основе соединений свинца. В качестве антидетонатора до недавнего времени, в основном, использовался **тетраэтилсвинец** (ТЭС), $Pb(C_2H_5)_4$ — густая бесцветная ядовитая жидкость. Она легко растворяется в нефтепродуктах и не растворяется в воде. ТЭС тормозит образование перекисных соединений в топливе, что уменьшает возможность возникновения детонации. Антидетонационная способность ТЭС была открыта еще в 1921 г., а с 1923 г. началось массовое промышленное производство этой присадки.

Применять тетраэтилсвинец в чистом виде нельзя, т.к. образующийся металлический свинец осаждается в виде нагара на стенках цилиндра, поршня и вызывает отказ в работе двигателя. В связи с этим ТЭС добавляют в бензин в смеси с «выносителями» свинца, образующими с ним при сгорании летучие вещества, которые удаляются из двигателя вместе с отработанными газами. В качестве таких соединений применяют вещества, содержащие бром или хлор. Раствор ТЭС в «выносителе», называется **этиловой жидкостью**, а бензины с добавкой этиловой жидкости – этилированными. Этилированный бензин очень ядовит и требует повышенных мер безопасности при работе с ним.

Этилирование оказалось весьма эффективным методом борьбы с детонацией. Добавка буквально долей процента этиловой жидкости в бензин позволяет увеличить его октановое число на 5-10 единиц. Наиболее эффективно добавление 0.50-0.80 г ТЭС на 1 кг бензина. При более высокой концентрации значительно повышается токсичность, а детонационная стойкость возрастает незначительно. Увеличение содержания ТЭС может привести к снижению

надежности работы двигателя из-за накопления свинца в камере сгорания, а также усложняет работу обслуживающего персонала при проведении техосмотра и ремонта двигателей из-за повышенной токсичности.

При хранении этилированных бензинов их детонационная стойкость снижается в результате разложения ТЭС. Этот процесс ускоряется при наличии в топливе воды, осадков, смол, хранения при повышенной температуре и др. Антидетонаторы на основе ТЭС в Российской Федерации запрещены, т.к. ГОСТ Р 51105-97 предусматривает выпуск только неэтилированных бензинов.

Длительное время ведутся работы по изысканию неядовитых эффективных антидетонаторов. Одними из наиболее эффективных являются **марганцевые** антидетонаторы:

циклопентадиенилтрикарбонилмарганец (ЦТМ), $C_5H_5Mn(CO)_3$ - желтый кристаллический порошок;

метилциклопентадиенилтрикарбонилмарганец (МЦТМ), $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ - соединение представляет собой прозрачную маловязкую жидкость светло-янтарного цвета с травянистым запахом, хорошо растворимую в бензине и практически нерастворимую в воде.

Оба антидетонатора имеют примерно одинаковую эффективность и мало отличаются по эксплуатационным свойствам. Эффективность марганцевых антидетонаторов примерно одинакова со свинцовыми антидетонаторами (при равном содержании присадок) и превосходит их при равной концентрации металлов (Pb и Mn). При этом марганцевые антидетонаторы в 300 раз менее токсичны, чем ТЭС и не выпадают в осадок из бензиновых растворов при низких температурах, но надо заметить, что марганецсодержащие присадки разлагаются на свету с потерей антидетонационных свойств.

Несмотря на высокую эффективность марганцевых антидетонаторов, применение их ограничено из-за вредного влияния на экологию и ресурс двигателя.

Большое количество автомобильных бензинов производится с использованием **железосодержащих** присадок. В настоящее время в качестве антидетонаторов исследованы пентакарбонил железа (ПКЖ), диизобутиленовый комплекс пентакарбонила железа (ДИБ-ПКЖ), и дициклопентадиенилжелезо (ферроцен).

При добавлении пентакарбонила железа к топливу прирост октанового числа ниже, чем при использовании этиловой жидкости на 15-20%. К другим недостаткам пентакарбонила железа следует отнести его склонность к быстрому разложению под действием света до нерастворимого нонакарбонила дижелеза $Fe_2(CO)_9$.

Ферроцен и его производные получили допуск к применению в составе бензинов всех марок в концентрации, соответствующей содержанию железа не более 37 мг/л.

Основными причинами ограничения содержания ферроцена является образование при его сгорании окислов железа, которые отлагаются в камере сгорания в виде нагара, снижают работоспособность свечей зажигания, а также

накапливаются в масле и на трущихся поверхностях, вызывая повышенный износ деталей двигателя и увеличение склонности бензина к смолообразованию и окислению. При концентрации до 37 мг/л в пересчете на железо (186 г ферроцена на тонну бензина) эти влияния уменьшаются до уровня, наблюдаемого при применении бензинов без антидетонаторов, т.е. такие концентрации добавки практически не сказываются на износе двигателя.

Антидетонаторы на основе ароматических аминов. Ароматические амины (производные анилина) в технике известны давно, т.к. многие из них представляют горючее для ракетных топлив. Ароматические амины обладают высоким антидетонационным эффектом, но к применению допущен только N-метиланилин ($C_6H_5NHCH_3$). Это соединение имеет высокие антидетонационные, антиокислительные, стабилизирующие и антикоррозионные свойства. ОЧ по исследовательскому методу — 280.

Недостатком ароматических аминов является повышенная склонность к смолообразованию и увеличению износа деталей цилиндра-поршневой группы.

Содержание почти всех антидетонаторов в бензинах по разным причинам ограничено и, следовательно, ограничен максимальный прирост ОЧ (табл. 4.11). Кроме того, зависимость повышения ОЧ от концентрации антидетонатора нелинейная, и для каждой присадки имеется оптимальная величина.

Таблица 4.11 Максимально допустимые концентрации различных типов присадок и их влияние на ОЧ

Тип добавки или присадки	Ограничение концентрации	Причина ограничения	Макс. прирост ОЧ
Оксигенаты	15%	Относительно низкая теплота сгорания и высокая агрессивность по отношению к резинам	4-6
Свинецсодержащие	0,17 г Pb/л	Высокий уровень токсичности и нагарообразования в камере сгорания	8
Марганецсодержащие	50 мг Mn/л	Повышенный износ и нагарообразование на свечах зажигания и в камере сгорания	5-6
Железосодержащие	38 мг Fe/л	Повышенный износ и нагарообразование на свечах зажигания и в камере сгорания	3-4
Ароматические амины	1.0-1.3%	Осмоление деталей двигателя и топливной системы. Увеличение износа деталей ЦПГ.	6

Использование смеси присадок позволяет либо просуммировать антидетонационные эффекты (+), либо наблюдать синергизм действия (*)

присадок разных типов (взаимное усиление эффективности). В некоторых случаях, наблюдается несовместимость (-) присадок: суммарный антидетонационный эффект оказывается меньше ожидаемого (табл. 4.12).

Таблица 4.12 Совместное влияние антидетонационных присадок

	Железо	Марганец	Амины	Оксигенаты
Свинец	-	-	*	*
Железо		-	*	-
Марганец			*	+
Амины				*

На базе различных антидетонаторов создаются присадки к топливам, используемые в определенных концентрациях и композициях, которые вырабатываются на основании технических условий (ТУ) и допускаются к применению Межведомственной Комиссией после проведения соответствующих испытаний.

Увеличение спроса на высокооктановый бензин, запрет на производство этилированного бензина, экономическая целесообразность и доступность модификации бензинов постоянно расширяет ассортимент моторных топлив и их производство.

4.5.4 Описание установки УИТ-85М

Установка УИТ-85М³ является прибором для определения ОЧ моторных топлив. Основной ее частью является стационарный четырехтактный поршневой одноцилиндровый двигатель внутреннего сгорания (ДВС) с искровым зажиганием и переменной степенью сжатия. Остальные узлы и агрегаты установки предназначены для обеспечения заданного режима работы ДВС. Общий вид установки УИТ-85М представлен на рис. 4.8.

Установка состоит из следующих основных частей: фундаментной плиты (1), ДВС (2), двухскоростного асинхронного электрического двигателя (3), пульта управления с контрольно-измерительными приборами и вспомогательным оборудованием (4), стойки с ресивером и выхлопной трубой (5), станции охлаждения топлива СОТ-1 (6).

Двигатель внутреннего сгорания (рис. 4.9) в свою очередь состоит из картера (а), головки цилиндра (б) с впускным (д) и выпускным (е) клапанами, кривошипно-шатунного механизма, состоящего из поршня (в), поршневых колец (г), шатуна (ж) с коленчатым валом (и) и маховиком (к), привода изменения степени сжатия (з).

³ является модернизацией установки УИТ-85 и отличается наличием системы СОТ-1 с охлаждаемым топливным бачком, системы поддержания температуры воздуха и топливной смеси с отрицательной обратной связью, электрическим приводом изменения степени сжатия.



Рис. 4.8. Общий вид установки УИТ-85М.

Особенность ДВС заключается в возможности регулирования степени сжатия за счет изменения объема рабочей камеры. Изменение объема происходит при подъеме или опускании головки цилиндра (б, рис. 4.9), относительно картера (а) при помощи привода изменения степени сжатия (з).

При работе ДВС совершает четыре такта во время двух полных оборотов коленчатого вала. Только во время одного такта (третьего) происходит сгорание топлива. При этом выделяется энергия, которая превращается в полезную работу по раскручиванию коленчатого вала и маховика. Три остальных такта происходят с поглощением энергии, которая идет на поддержание оборотов ДВС. Таким образом, работа ДВС пульсирующая. Для стабилизации оборотов ДВС применяется электрический двигатель (3, рис. 4.8), который связан ременной передачей с ДВС. Электродвигатель применяется также и для пуска ДВС.

Поршень совершает поступательное движение. Его предельное верхнее положение называется верхней мертвой точкой (ВМТ), а нижнее положение – нижней мертвой точкой (НМТ). На маховике нанесены деления углового положения коленчатого вала (в градусах) относительно ВМТ. Деление 180° соответствует НМТ.

В верхней части головки цилиндра ДВС расположены клапана – впускной и выпускной.

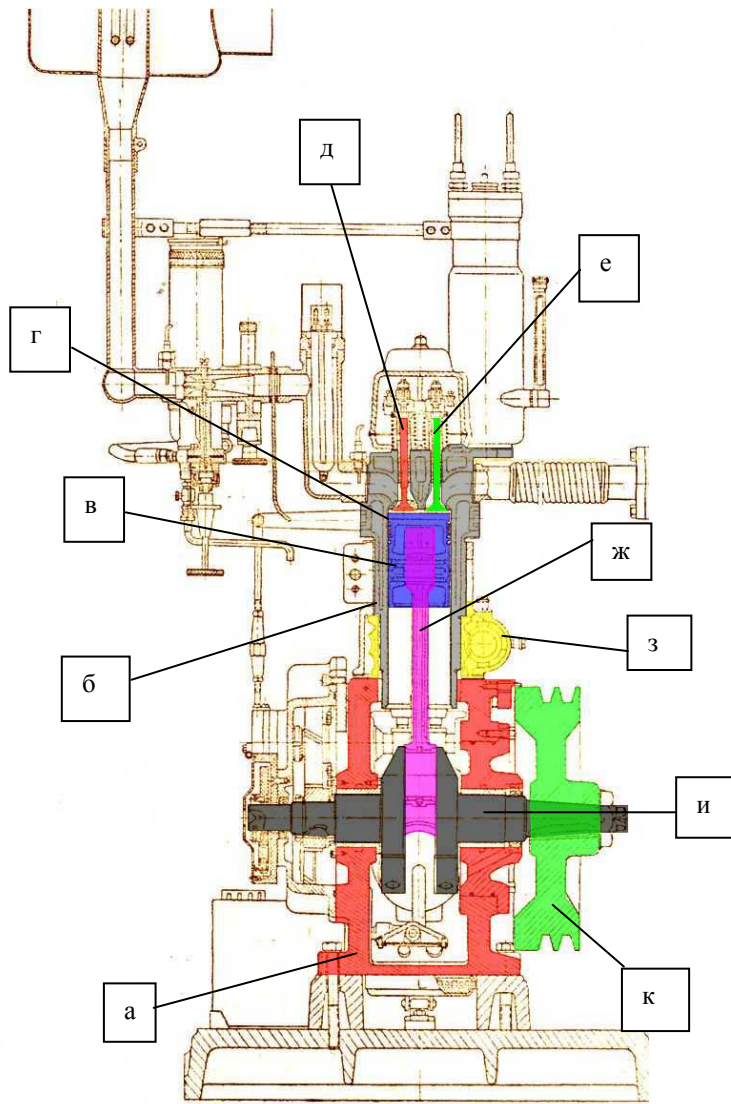


Рис. 4.9. Двигатель внутреннего сгорания установки УИТ-85М (боковое сечение)

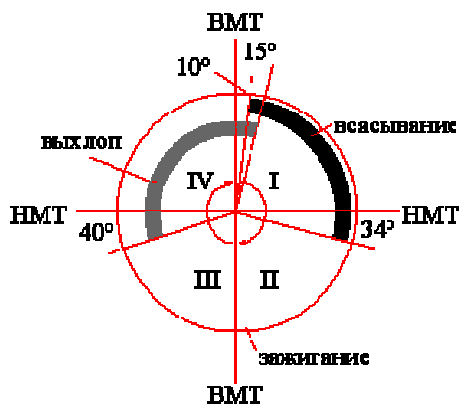


Рис. 4.10. Фазы газораспределения

На схеме (рис. 4.10) показано положение клапанов в зависимости от положения коленчатого вала. Номер такта на схеме подписан римскими цифрами. Воспламенение топливно-воздушной смеси происходит от искры во втором такте, однако полезная работа совершается уже в третьем такте. Таким образом, во время совершения третьего такта, при котором происходит сгорание топлива, выпускной клапан основное время закрыт (цилиндр сгорания представляет собой замкнутую систему) и открывается лишь за 40° до НМТ.

Для измерения силы детонации установка УИТ-85М оснащена детонометром с датчиком детонации. Датчик детонации установлен в головке цилиндра. Работа датчика детонации основана на магнитно-стрикционном эффекте. Ударная волна от взрывного сгорания топлива воздействует на мембрану датчика, которая передает воздействие на штырь-сердечник катушки. В результате этого изменяется магнитное поле и возникает индукционный ток в катушке. Детонометр производит фильтрацию, интегрирование и усиление поступающего сигнала. Результат выдается на цифровое табло, диапазон показаний которого от 0 до 120 ед. Детонометр обеспечивает линейность показаний до 100 ед., поэтому целесообразно проводить измерение в интервале показаний детонометра от 0 до 100.

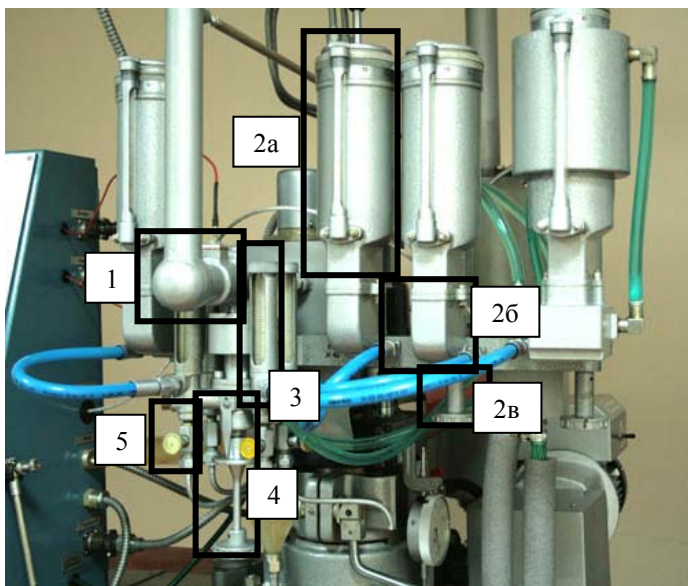


Рис.4.11. Топливная система

В состав установки УИТ-85М входят следующие системы: топливная, воздушная, зажигания, выпуска, смазки и охлаждения.

Топливная система предназначена для питания ДВС и состоит из (рис. 4.11): карбюратора (1), топливных бачков (2а) с поплавковыми камерами (2б), мерных уровней (3), четырехпозиционного топливного крана (4) и системы для слива топлива из топливных бачков (5). Топливные бачки

перемещаются с помощью винтов (2в) относительно штанги, на которой они закреплены, в вертикальном направлении. При перемещении бачка изменяется скорость подачи топлива в карбюратор. В карбюраторе происходит смешение топлива с воздухом. Топливо-воздушная смесь поступает в двигатель во время открытия впускного клапана (д, рис. 4.9), преимущественно в первом такте.

Воздушная система предназначена для подачи воздуха в ДВС и состоит из СОТ-1, воздуховода, воздухоподводящей коленчатой трубы. В верхней части коленчатой трубы установлен нагреватель, а в нижней части датчик температуры подаваемого воздуха. Для стабилизации работы ДВС воздух подается определенной влажности. Для этого в СОТ-1 происходит его осушка. Другой нагреватель для топливо-воздушной смеси стоит после карбюратора во впускном патрубке. Нагрев топливо-воздушной смеси контролируется датчиком.

Система зажигания предназначена для создания искрового разряда в ДВС и воспламенения топливо-воздушной смеси. Она включает в себя блок зажигания, катушку зажигания, свечу, механизм опережения зажигания и указатель угла опережения зажигания. Искровой разряд подается в ДВС во время второго такта при определенном угле до ВМТ. В зависимости от метода

определения ОЧ этот угол постоянный или переменный. При моторном методе угол опережения зажигания меняется автоматически при изменении степени сжатия. Контроль угла опережения зажигания ведется по указателю.

Система выпуска предназначена для отвода продуктов сгорания топлива из ДВС через выпускной клапан (е, рис. 4.9) во время четвертого такта работы двигателя. Она состоит из выпускной гофрированной трубы, ресивера и выпускной трубы. Для охлаждения выхлопных газов и для очистки их от смолистых веществ на входе в ресивер установлена водная завеса.

С целью уменьшения износа подвижных частей установка УИТ-85М оснащена системой смазки, в которую входят: масляный резервуар (роль которого играет картер двигателя), масляный насос, масляный фильтр, редукционный клапан (предназначенный для поддержания давления в системе смазки) и автомат контроля давления масла. Для обеспечения должного смазывания давление масла должно быть не ниже 0.88×10^5 Па (0.9 кгс/см²). При падении давления ниже критического автомат останавливает ДВС.

Коэффициент полезного действия ДВС составляет 0.3-0.4, то есть не более 40% энергии переходит в механическую работу, большая же часть переходит в тепло. Для отвода излишнего тепла от ДВС установлена система охлаждения термосифонного типа. В головке ДВС сделана система каналов, по которым циркулирует дистиллированная вода. При нагревании она кипит, а горячие пары охлаждаются и конденсируются на змеевике с проточной водой.

4.5.5 Методика определения октановых чисел при помощи установки УИТ-85М

Определение ОЧ происходит путем сравнения исследуемого топлива с эталонами по силе детонации. В качестве эталонов используются смеси гептана (н-гептан, эталонный, по ГОСТ 25828-83) с изооктаном (2,2,4-триметилпентан, эталонный, по ГОСТ 12433-83). ОЧ гептана принято за 0, а изооктана – за 100 ед. ОЧ данного эталона равно объемной доле изооктана в эталоне. Для получения эталонов с ОЧ более 100 ед. применяется этиловая жидкость (раствор тетраэтилсвинца в бромэтаноле по ГОСТ 988-89). Считается, что зависимость силы детонации от ОЧ линейна лишь на небольшом отрезке, поэтому для большей точности при определении используют два эталона с разницей ОЧ в 2 ед. Величина детонации испытуемого топлива должна быть между значениями детонаций эталонов.

Для проверки правильности получаемых результатов используются контрольные топлива (КТ), которые состоят из толуола (ч.д.а., по ГОСТ 5789-78), н-гептана и изооктана, и имеют определенные значения ОЧ (в соответствии с табл. 4.13).

Для приготовления контрольных топлив и эталонов используются мерные колбы объемом 250, 500 и 1000 мл, а также бюретки объемом 50 или 100 мл. Также допускается применение мерного цилиндра объемом 1000 мл.

К испытаниям топлива можно приступать после прогрева установки УИТ-85М в течение 25-30 мин.

Таблица 4.13 Состав и ОЧ контрольных топлив

КТ	Объемная доля компонентов, %			Номинальное ОЧ		Эталоны	
	Толуол	Гептан	Изооктан	Моторный метод	Исследовательский метод	Моторный метод	Исследовательский метод
1	58	42	0	67,1	76,0	66 / 68	76 / 78
2	62	38	0	71,1	81,0	70 / 72	80 / 82
3	68	32	0	76,9	88,0	76 / 78	88 / 90
4	74	26	0	81,7	93,6	80 / 82	92 / 94
5	74	21	5	85,4		84 / 86	
6	74	14	12	90,5		90 / 92	
7	74	8	18	95,6		94 / 96	
8	74	4	22	99,1		98 / 100	
9	74	0	26	100,9		100 / 102	
10	74	18	8		98,6		98 / 100
11	74	11	15		103,8		102 / 104

***Проведение проверки работы установки УИТ-85М
по контрольным топливам***

1) В топливный бачок № 1 заливают КТ 3 (при работе по моторному методу) и КТ 10 (при работе по исследовательскому методу) (табл. 4.9), в бачок № 2 заливают эталон с меньшим ОЧ, а в бачок № 3 с большим ОЧ;

2) устанавливают степень сжатия по индикатору (М) соответствующую эталонному топливу с меньшим ОЧ (приложения В, Г) с поправкой на барометрическое давление:

$$M = M_{760} - (P - 760) \times 0.03,$$

где M_{760} – показания индикатора, соответствующие давлению 760 мм.рт.ст., взятые из приложения 1, 2, P – барометрическое давление в мм.рт.ст.;

3) переводят двигатель для работы на эту смесь и ручку «Усиление» на детонометре устанавливают в положение ~ 50 ед.;

4) регулируют уровень топливного бачка на максимальную детонацию:

4.1) фиксируют силу детонации при данном уровне;

4.2) обогащают топливную смесь, подняв уровень на одно деление;

4.3) далее производят увеличение уровня до тех пор, пока значения не упадут на 3-4 ед. по сравнению с максимальным значением;

4.4) уменьшают уровень относительно максимального уровня детонации, пока значения не упадут на 3-4 ед.;

4.5) проверяют уровень максимальной детонации;

5) ручкой «Усиление» выводят показания детонометра на 55 ± 3 ед.⁴;

6) переводят двигатель на работу от топливного бачка с большим ОЧ и регулируют интенсивность детонации подъемом/опусканием топливного бачка

⁴ при необходимости можно увеличить «Постоянную времени» для получения более стабильных результатов

на максимум⁵;

7) ручкой «Диапазон» добиваются показаний детонометра на 20-30 ед. меньших, чем у эталона с меньшим ОЧ. Для эталонов с ОЧ <70 разность может быть меньше, но не менее 6 ед. по показаниям детонометра;

8) переводят двигатель в работу с топливным бачком №1, содержащим контрольное топливо, и регулируют уровень бачка на максимальную силу детонации;

9) изменением степени сжатия добиваются показаний детонометра 55 ± 3 , записывают полученное значение в протокол (a_1). Форма протокола приведена ниже;

10) переводят двигатель на топливный бачок №2 (уровень бачка НЕ МЕНЯЮТ), записывают полученные показания в протокол (a_2);

11) затем переключают на бачок №3 и записывают показания детонометра (a_3);

12) повторяют п.п. 8-11 еще два раза, НЕ МЕНЯЯ степени сжатия. Результаты измерений усредняются, и $ОЧ_{экс}$ вычисляется по формуле:

$$ОЧ_{экс} = ОЧ_2 + (ОЧ_3 - ОЧ_2) \frac{a_2 - a_1}{a_2 - a_3}, \text{ где индексы соответствуют номерам бачков.}$$

Определение октанового числа исследуемого моторного топлива

Заливают в топливный бачок № 1 исследуемое топливо, а в бачок № 2 – эталон с меньшим ОЧ и в бачок № 3 с большим ОЧ. Измерения проводят аналогично описанным выше. При исследовании топлива с низкой температурой кипения для него используют бачок №4 с охлаждающей рубашкой и СОТ-1.

Пример оформления протокола

Метод – исследовательский:

Барометрическое давление – 744 мм.рт.ст, поправка индикатора – 0,48.

Образец	Уровень	Показания индикатора	Показания детонометра			Среднее
КТ4	1,15	19,5	56	56	56	56,0
92	0,95	19,0	73	73	74	73,3
94	1,00		50	49	49	49,3

$$ОЧ = 92 + (94 - 92) \frac{73,3 - 56,0}{73,3 - 49,3} = 92,5$$

⁵ при переводе двигателя для работы с другим топливным бачком, необходимо кратковременно переключать тумблер «УД-0» в положение «0» до того, как показания детонометра снизятся до 20-30 ед.

4.6 Определение трибологических характеристик масел на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1

Трибологические характеристики (смазочные свойства) - показывают возможность масел улучшать работоспособность трущихся поверхностей путем максимального уменьшения износа и трения. Они оцениваются показателем износа, антифрикционными и противозадирными свойствами.

Очевидно, что одной из главных функций трансмиссионных масел является снижение трения и износа. При этом смазывающая способность масла определяется вязкостно-температурными свойствами базового масла и эффективностью действия пакета присадок. При сочетании хороших низкотемпературных свойств и сравнительно низкой вязкости масла при 100°С достигается заметная экономия топлива, особенно в период пуска и разогрева масла при движении автомобиля. По мере совершенствования конструкций коробок передач, ведущих мостов, повышения интенсивности их работы, доминирующим режимом работы узлов трения становится **граничное трение**, которое и характеризуется **трибологическими характеристиками**.

Определение трибологических характеристик масел проводят на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1 в соответствии с ГОСТ 9490-75 "Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине".

Оценку смазочных материалов, применяемых для смазывания трущихся поверхностей, проводят по 4 характеристикам:

несущей способности – по *критической нагрузке* P_K ;

предельной нагрузочной способности – по *нагрузке сваривания* P_C ;

противоизносных свойств – по *диаметру пятна износа* D_H ;

противозадирных свойств – по *индексу задира* I_3 ;

При определении критической нагрузки и нагрузки сваривания проводят ряд последовательных определений с убывающими или нарастающими нагрузками и оценивают: в случае критической нагрузки - пятна износа (с помощью микроскопа); при определении нагрузки сваривания берут наименьшую нагрузку, при которой произошла автоматическая остановка. Индекс задира рассчитывают по сумме условных нагрузок от начальной нагрузки до ближайшей нагрузки, предшествующей нагрузке сваривания. Характеристики контролируются нормативными документами на испытуемые вещества.

4.6.1 Принцип действия ЧМТ-1

Принцип действия четырехшариковой машины трения основан на воспроизведении нормированных воздействий на испытательные образцы, находящиеся в смазочном материале, с последующим определением величины износа испытательных образцов.

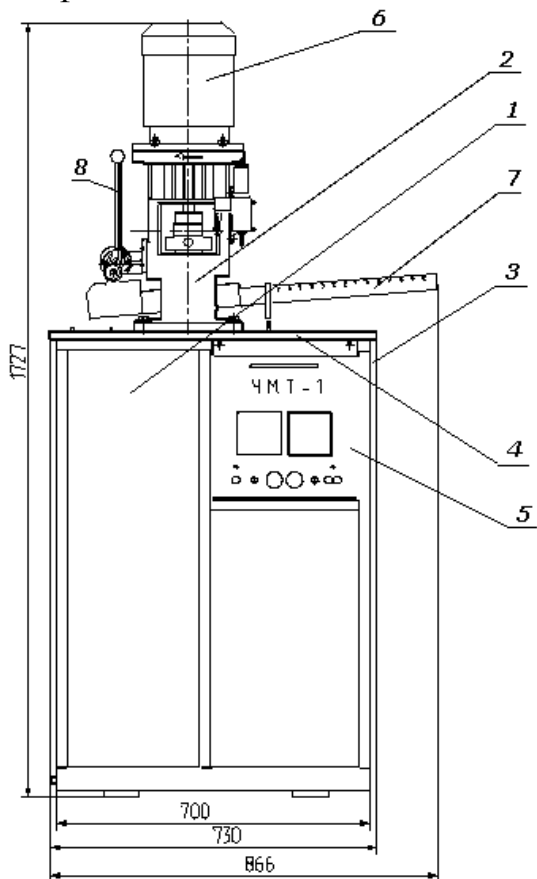
В качестве испытательных образцов используются шарики $d = (12.70 \pm 0.01)$ мм по ГОСТ 3722-81 из стали ШХ-15 по ГОСТ 801-78, которые образуют пирамидку из четырех шариков, контактирующих между собой. Три нижних шарика закреплены неподвижно в узле трения машины, в котором размещается испытуемый смазочный материал. Верхний шарик, закрепленный в шпинделе машины, прижимается к нижним шарикам с заданным усилием (осевой нагрузкой) и вращается с фиксированной скоростью. Длительность испытаний - 10 с или 60 мин в зависимости от выбранного режима. При возникновении предельного момента трения в узле трения, равного 1180 Н·см (120 кгс·см), испытания прекращаются.

Машина обеспечивает создание осевых нагрузок в узле трения в диапазоне от 59 до 9800 Н (от 6 до 1000 кгс). Требуемое значение осевых нагрузок задается путем установки гиредержателя с необходимым набором гирь в положение, определяемое индексом на рычаге.

Машина обеспечивает проведение испытаний при повышенной температуре смазочного материала в диапазоне от температуры окружающего воздуха до плюс 300°C.

Величина износа испытательных образцов определяется путем измерения диаметров износа каждого из трех нижних шариков с помощью микроскопа с не менее, чем 24-х кратным увеличением, снабженного отсчетной шкалой с ценой деления 0.01 мм и менее.

ЧМТ-1 выпускается Рязанским научно-техническим предприятием "Нефтехиммашсистемы".



Конструктивно машина трения четырехшариковая ЧМТ-1 выполнена в виде единого агрегата. Общий вид машины ЧМТ-1 представлен на рисунке 4.12. Основной конструкции является стойка 1, к которой крепится узел трения 2. Стойка представляет собой сварной каркас 3, к которому привернута массивная стальная плита 4. В верхней части каркаса расположена панель управления 5. К узлу трения 2 крепится электродвигатель 6, нагрузка на узел трения осуществляется при помощи рычага 7 и набора металлических гирь. 8 - рукоятка блокировки рычага 7.

Рис. 4.12

4.6.2 Методика определения трибологических характеристик с использованием ЧМТ-1

Перед началом испытания смазочного материала все детали машины, с которыми он соприкасается во время испытания (чашка с деталями крепления нижних шариков и детали крепления верхнего шарика в шпинделе), промывают нефрасом или другим растворителем, удаляющим смазочный материал с деталей, и просушивают на воздухе.

Перед испытанием производят обмер шариков. Для этого при помощи микрометра измеряют диаметр каждого шарика в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Диаметр каждого шарика должен попадать в диапазон $\varnothing = 12,70 \pm 0,01$ мм.

Шарики, применяемые при испытании, промывают несколькими порциями нефраса или другого растворителя, удаляющего смазочный материал с деталей до тех пор, пока растворитель не будет прозрачным, и просушивают на воздухе.

Испытание каждого смазочного материала проводят при температурах, установленных в нормативно-технической документации на испытуемый смазочный материал.

Испытание состоит из серии определений. Каждое определение проводят на новой пробе испытуемого смазочного материала и с четырьмя новыми шариками.

Для проведения испытания один шарик закрепляют в цанге, вставляемой в шпиндель машины, и три в чашке для смазочного материала (рисунок 4.13).

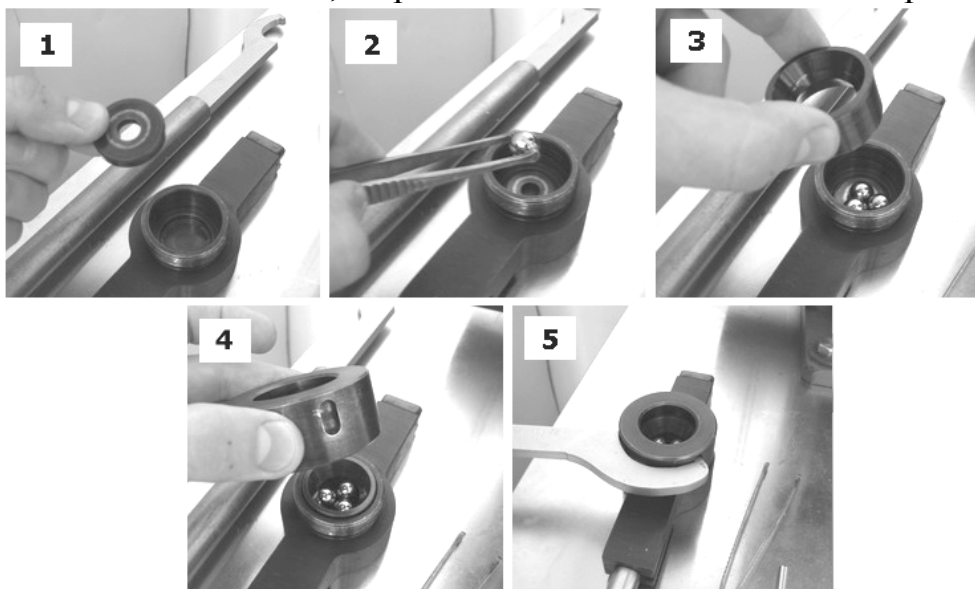


Рис. 4.13.
Сборка чаши с шариками

Чашу с шариками завинчивают вручную при помощи специального ключа, затем заполняют чашу смазочным материалом. При испытании жидкого смазочного материала его заливают так, чтобы шарики были полностью им покрыты. При испытании пластичного смазочного материала его наносят шпателем, не допуская образования пустот.

На гиредержатель устанавливают необходимый набор гирь, гиредержатель помещают на рычаг 7 (рисунок 4.12) в положение,

соответствующее выбранной нагрузке. Нагрузка (кгс) определяется по формуле:

$$P_k = (1 + m) \times N$$

где m – суммарная масса гирь, установленная на гиредержатель, кг; 1 кг – масса гиредержателя; N – положение на рычаге 7, в которое установлен гиредержатель.

Затем устанавливают чашку с шариками и смазочным материалом в узел трения 2 (рисунок 4.12):

1. Собранную чашу заводят под шпindelь электродвигателя с цангой и шариком.
2. Под чашу помещают подставку с ручкой.
3. Чашу и подставку центрируют относительно шпинделя электродвигателя так, чтобы шарик образовывал пирамиду.
4. Подсоединяют механизм блокировки машины к крючку на рукоятке чаши.
5. Плавно прилагают заданную нагрузку, опуская рукоятку 8 (рисунок 4.12).

Продолжительность работы машины от момента включения до момента выключения электродвигателя при текущей нагрузке в процессе определения критической нагрузки, нагрузки сваривания и индекса задира должна быть $(10,0 \pm 0,2)$ с, при определении показателя износа — $(60,0 \pm 0,5)$ мин. Тумблер таймера времени на панели управления машины помещают в нужное положение “10 с” или “60 мин”.

При проведении испытания при повышенных температурах предварительно включают электронагреватель. Температура узла трения в месте расположения термопары автоматически поддерживается с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Время разогрева узла трения до 300°C не должно превышать 35 мин. После достижения заданной температуры проводят испытания.

Если на панели управления горит индикатор “блокировка”, то его отключают. Запуск двигателя осуществляют нажатием большой черной кнопки “ПУСК” на панели управления. В случае тряски, шумов останавливают электродвигатель, нажимая красную кнопку “СТОП”.

После остановки машины охлаждают узел трения ниже 40°C , разбирают узел трения в порядке, обратном сборке, сливают жидкий смазочный материал или снимают ватным тампоном пластичный смазочный материал с участков трения на нижних шариках, разбирают чашу, шарик промывают нефрасом. При наличии заусенцев по краям пятен износа, их удаляют шабером. При помощи микроскопа и измерительного окуляра измеряют диаметры пятен износа каждого из трех нижних шариков во взаимно перпендикулярных направлениях с точностью не менее 0,01 мм.

За результат измерения принимают среднее арифметическое значение измерений пятен износа трех нижних шариков (шесть значений). Результаты измерений заносят в таблицы 4.14-4.17.

Таблица 4.14. Определение индекса задира (I_3)

Номер испы- тания	Нагрузка (ряд нагрузок 1)		Диаметры пятен износа нижних шариков (шесть величин), мм	Средний диаметр пятен износа, d_i , мм	Предель- ный износ ($d_r \pm 0,15$), мм	$P_i d_{ri}$	$Q_i = P_i \frac{d_{ri}}{d_i}$
	Н	кгс					
1	59	(6)			0,31	0,952	
2	78	(8)			0,32	1,397	
3	98	(10)			0,33	1,881	
4	127	(13)			0,35	2,668	
5	157	(16)			0,37	3,520	
6	196	(20)			0,38	4,740	
7	235	(24)			0,40	6,382	
8	314	(32)			0,42	8,869	
9	392	(40)			0,44	11,94	
10	490	(50)			0,47	16,08	
11	617	(63)			0,49	21,88	
12	784	(80)			0,53	29,59	
13	980	(100)			0,55	40,52	
14	1235	(126)			0,58	55,14	
15	1568	(160)			0,62	74,57	
16	1960	(200)			0,65	102,1	
17	2450	(250)			0,69	138,2	
18	3087	(315)			0,73	187,9	
19	3920	(400)			0,78	255,6	
20	4900	(500)			0,83	347,3	
21	6174	(630)			0,89	472,4	
22	7840	(800)			0,95	641,8	
23	9800	(1000)			1,01	876,3	

Индекс задира вычисляют по формуле

$$I_3 = \frac{\sum Q_i}{n}$$

Таблица 4.15. Определение критической нагрузки (P_K)

N	Нагрузка, кгс	Пятно износа *, мм		Диаметр пятен износа, мм	Средний диаметр пятен износа, мм	Величина предель- ного износа ($d_r \pm 0,15$), мм
		Начало	Конец			

$$P_K = \text{_____ кгс}$$

* Для каждой нагрузки приводится шесть значений – по два измерения диаметра пятна износа для трех нижних шариков

Таблица 4.16. Определение нагрузки сваривания (P_C)

N	Нагрузка, кгс	Пятно износа *, мм		Диаметр пятен износа, мм	Средний диаметр пятен износа, мм
		Начало	Конец		

$$P_C = \text{_____ кгс}$$

* Для каждой нагрузки приводится шесть значений – по два измерения диаметра пятна износа для трех нижних шариков

Таблица 4.17. Определение показателя износа (D_{II}) при нагрузке $P = \text{_____}$ кгс

N	Нагрузка, кгс	Пятно износа *, мм		Диаметр пятен износа, мм	Средний диаметр пятен износа, мм
		Начало	Конец		

$$D_{II} = \text{_____ мм}$$

* Для каждой нагрузки приводится шесть значений – по два измерения диаметра пятна износа для трех нижних шариков

При определении **критической нагрузки** проводят ряд последовательных определений с убывающими или возрастающими нагрузками в соответствии с рядами нагрузок 1 и 2 (см. приложение Д). Проводят два параллельных ряда испытаний.

Если проводят испытания образца на соответствие нормативным документам, то измерения начинают с величины нагрузки меньшей на один пункт (см. ряды нагрузок 1 и 2 приложения Д), чем указано в нормативных документах.

Критической считают наименьшую из двух нагрузок, (P_K) в Н (кгс), полученных при параллельных испытаниях, при которой средний диаметр пятен износа нижних шариков (d_{II}) меньше значений предельного износа ($d_{I\pm 0,15}$) для данной нагрузки (см. приложение Д), и значение диаметра пятен износа соответствующего следующей нагрузке более ($d_{I\pm 0,15}$) на 0,1 мм. Например, в результате первого испытания получено: при $P = 75$ кгс – $d_{II} = 0,45$ мм, 80 кгс – 0,46 мм, 84 кгс – 2,37 мм; и при втором испытании: 75 кгс – 0,44 мм, 80 кгс – 2,33 мм, 84 кгс – 2,46 мм, в первом случае $P_K = 80$ кгс, в втором, $P_K = 75$ кгс, минимальное значение из 75 и 80 кгс – $P_K = 75$ кгс.

При определении **нагрузки сваривания** проводят ряд последовательных определений с убывающими или возрастающими нагрузками в соответствии с рядом нагрузок 1 (см. приложение Д), максимально приближенными к предполагаемой нагрузке сваривания.

Затем, используя ряд нагрузок 2, устанавливают нагрузку сваривания. Проводят два последовательных испытания.

Нагрузкой сваривания (P_C) в Н (кгс) считают наименьшую нагрузку, при которой произошла автоматическая остановка машины при достижении момента трения (1180 ± 25) Н·см [$(120,0 \pm 2,5)$ кгс·см] или сваривание шариков.

Для смазочных материалов, у которых сваривание не наблюдается и момент трения ниже предельного, за нагрузку сваривания принимают нагрузку, при которой образуется пятно износа средним диаметром 3 мм и более.

При определении **индекса задира** испытание начинают с начальной нагрузки 196 Н (20 кгс). Последующие определения проводят с возрастающими нагрузками в соответствии с рядом нагрузок 1 (см. приложение Д) до нагрузки сваривания.

Индексом задира (I_3) считают величину в Н (кгс), вычисленную по формуле (4.11) (см. ниже “ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ”).

Показатель износа определяют при постоянной нагрузке, установленной в нормативно-технической документации на смазочный материал (основной является нагрузка 196 Н (20 кгс)) в течении 60 мин. Проводят два последовательных определения.

Надежное определение показателя диаметра пятна износа обеспечивается при стабильном режиме трения (без вибраций, скрипа и т.д.). Для смазочных материалов, не обеспечивающих стабильного режима трения при снижении нагрузки до минимальной, показатель износа не определяют.

Обработка результатов

За критическую нагрузку (P_k), Н (кгс), принимают меньшее из двух полученных значений P_k .

За нагрузку сваривания (P_c), Н (кгс), принимают меньшее из двух полученных значений P_c .

Индекс задира (I_3), Н (кгс), вычисляют по формуле:

$$I_3 = \frac{\sum Q_i}{n} \quad (4.11)$$

где $\sum Q_i$ — сумма условных нагрузок по ряду 1 от начальной нагрузки до ближайшей нагрузки, предшествующей нагрузке сваривания; n — число определений по ряду 1.

Условную нагрузку (Q_i), Н (кгс), для каждой осевой нагрузки по ряду 1 вычисляют по формуле $Q_i = P_i \frac{d_{ri}}{d_i}$, где P_i - осевая нагрузка, Н (кгс);

d_{ri} - диаметр зоны упругой деформации шариков по Герцу, мм, при нагрузке P_i , Н (кгс); d_i — средний диаметр пятен износа нижних шариков, мм, при нагрузке P_i , Н (кгс). Значение произведения $P_i d_{ri}$ для каждой осевой нагрузки ряда 1 приведено в таблице 4.14.

За диаметр износа ($D_{и}$) принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных определений диаметров пятен износа.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А. Описание работы с вискозиметрами.

1. Вискозиметр типа Пинкевича (ВПЖ-4, ВПЖТ-4 и ВПЖ-2, ВПЖТ-2), рисунки А.1 и А.2.

На отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засасывают его (с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом) до метки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. В момент, когда уровень

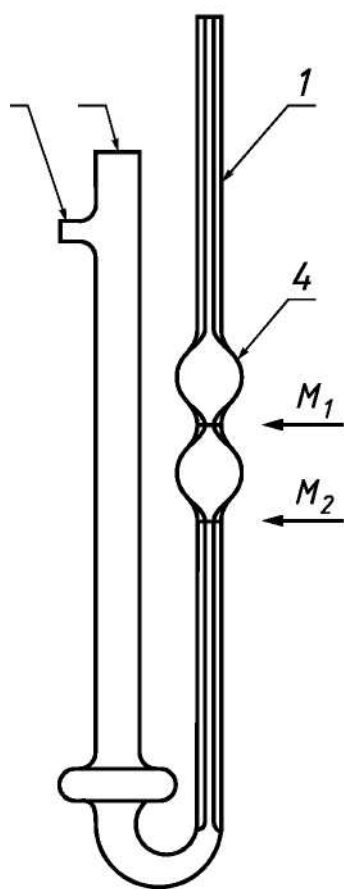


Рис. А.1. Вискозиметр
типа Пинкевича (ВПЖ-4,
ВПЖТ-4)

жидкости от метки M_1 до M_2 .

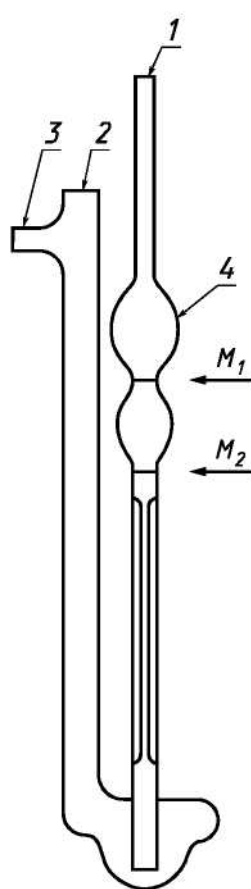


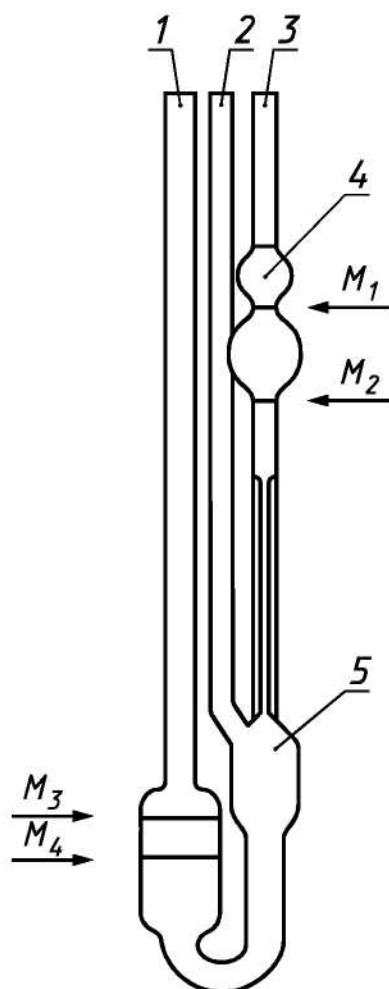
Рис. А.2. Вискозиметр
типа Пинкевича (ВПЖ-2,
ВПЖТ-2)

жидкости достигает метки M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро перевертывают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку.

Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение 4 было ниже уровня жидкости. После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают жидкость в колено 1 примерно до 1/2 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска

2. Вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖ-1 (БС/ИП/СЛ) (рис. А.3)

Испытуемый нефтепродукт наливают в чистый вискозиметр через трубку 1 так, чтобы уровень ее установился между метками M_1 и M_2 . На концы трубок 2 и 3 надевают резиновые трубки, при этом первая из них должна быть снабжена краном, вторая — краном и резиновой грушей. Вискозиметр устанавливают вертикально в жидкостном термостате так, чтобы уровень термостатирующей жидкости находился на несколько сантиметров выше расширения 4.



При температуре опыта вискозиметр выдерживают не менее 15 мин, после чего всасывают (грушей) при закрытой трубке 2 жидкость выше метки M_1 примерно до середины расширения 4 и перекрывают кран, соединенный с трубкой 3. Если вязкость нефтепродукта менее 500 сСт, открывают кран на трубке 3 и потом освобождают зажим на трубке 2. При более вязких нефтепродуктах сначала открывают трубку 2, затем измеряют время понижения уровня жидкости в трубке 2 от метки M_1 до M_2 . Необходимо при этом обращать внимание на то, чтобы к моменту подхода уровня жидкости к метке M_1 в расширении 5 образовался «висячий уровень», а в капилляре не было пузырьков воздуха.

Рис. А.3. Вискозиметр типов ВПЖТ-1, ВПЖ-1 (БС/ИП/СЛ)

3. Вискозиметр типа Убеллоде (рис. А.4)

В чистый сухой вискозиметр вносят пробу нефтепродукта следующим образом:

Вискозиметр отклоняют на 30° от вертикального положения так, чтобы сосуд 7 оказался под капилляром. С помощью заполнительной трубки 1 вносят пробу так, чтобы ее уровень достиг нижней метки M_4 . Потом вискозиметр возвращают в нормальное положение, следя за тем, чтобы уровень жидкости не превышал верхней метки M_3 . При заполнении вискозиметра пробой в жидкости не должны образовываться пузырьки воздуха.

Вискозиметр с пробой помещают в термостат. Через 20 мин выдержки на трубку 3 надевают резиновую трубку, трубку 2 закрывают пальцем и пробу засасывают до половины расширения 4. Потом трубку 2 открывают, ждут, пока проба перетечет из трубки 2 в сосуд 6 и образуется «висячий уровень».

Освобождают трубку 3 и измеряют время перемещения мениска жидкости от метки M_1 до M_2 .

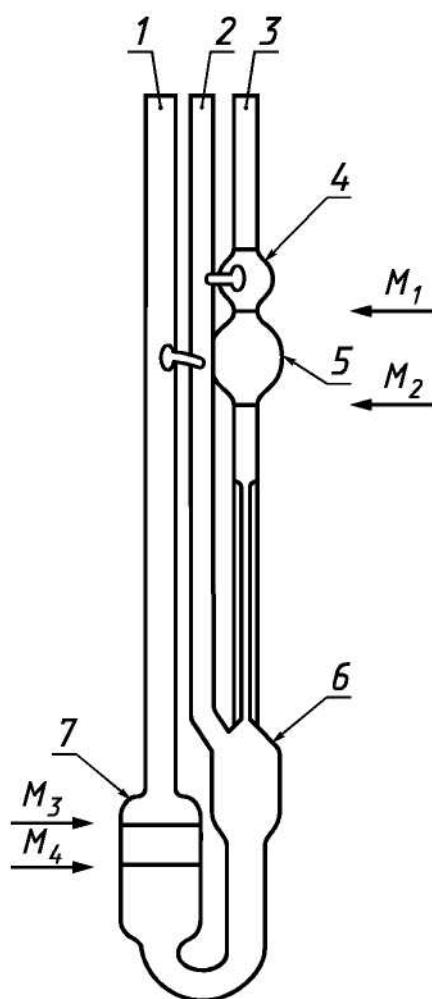


Рис. А.4. Вискозиметр типа Убеллоде.

**ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Измеренные значения L , D , H для кинематической
вязкости для расчета индекса вязкости**

Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H	Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H
2,00	7,994	1,600	6,394	6,50	67,12	23,94	43,18
2,10	8,640	1,746	6,894	6,60	69,16	24,92	44,24
2,20	9,309	1,898	7,410	6,70	71,29	25,96	45,33
2,30	10,00	2,056	7,944	6,80	73,48	27,04	46,44
2,40	10,71	2,219	8,496	6,90	75,72	28,21	47,51
2,50	11,45	2,390	9,063	7,00	78,00	29,43	48,57
2,60	12,21	2,567	9,647	7,10	80,25	30,63	49,61
2,70	13,00	2,748	10,25	7,20	82,39	31,70	50,69
2,80	13,80	2,937	10,87	7,30	84,53	32,74	51,78
2,90	14,63	3,132	11,50	7,40	86,66	33,79	52,88
3,00	15,49	3,334	12,15	7,50	88,85	34,87	53,98
3,10	16,36	3,540	12,82	7,60	91,04	35,94	55,09
3,20	17,26	3,753	13,51	7,70	93,20	37,01	56,20
3,30	18,18	3,971	14,21	7,30	95,43	38,12	57,31
3,40	19,12	4,196	14,93	7,90	97,72	39,27	58,45
3,50	20,09	4,428	15,66	8,00	100,0	40,40	59,60
3,60	21,08	4,665	16,42	8,10	102,3	41,57	60,74
3,70	22,09	4,909	17,19	8,20	104,6	42,72	61,89
3,80	23,13	5,157	17,97	8,30	106,9	43,85	63,05
3,90	24,19	5,415	18,77	8,40	109,2	45,01	64,18
4,00	25,32	5,756	19,56	8,50	111,5	46,19	65,32
4,10	26,50	6,129	20,37	8,60	113,9	47,40	66,48
4,20	27,75	6,546	21,21	8,70	116,2	48,57	67,64
4,30	29,07	7,017	22,05	8,80	118,5	49,75	68,79
4,40	30,48	7,560	22,92	8,90	120,9	50,96	69,94
4,50	31,96	8,156	23,81	9,00	123,3	52,20	71,10
4,60	33,52	8,806	24,71	9,10	125,7	53,40	72,27
4,70	35,13	9,499	25,63	9,20	128,0	54,61	73,42
4,80	36,79	10,22	26,57	9,30	130,4	55,84	74,57
4,90	38,50	10,97	27,53	9,40	132,8	57,10	75,73
5,00	40,23	11,74	28,49	9,50	135,3	58,36	76,91
5,10	41,99	12,53	29,46	9,60	137,7	59,60	78,08
5,20	43,76	13,32	30,43	9,70	140,1	60,87	79,27
5,30	45,53	14,13	31,40	9,80	142,7	62,22	80,46
5,40	47,31	14,94	32,37	9,90	145,2	63,54	81,67
5,50	49,09	15,75	33,34	10,0	147,7	64,86	82,87
5,60	50,87	16,55	34,32	10,1	150,3	66,22	84,08
5,70	52,64	17,36	35,29	10,2	152,9	67,56	85,30
5,80	54,42	18,16	36,26	10,3	155,4	68,90	86,51
5,90	56,20	18,97	37,23	10,4	158,0	70,25	87,72
6,00	57,97	19,78	38,19	10,5	160,6	71,63	88,95
6,10	59,74	20,57	39,17	10,6	163,2	73,00	90,19
6,20	61,52	21,38	40,15	10,7	165,8	74,42	91,40
6,30	63,32	22,19	41,13	10,8	168,5	75,86	92,65
10,9	171,2	77,33	93,92	15,6	317,5	158,9	158,6

Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H	Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H
11,0	173,9	78,75	95,19	15,7	321,1	161,0	160,1
11,1	176,6	80,20	96,45	15,8	324,6	163,0	161,6
11,2	179,4	81,65	97,71	15,9	328,3	165,2	163,1
11,3	182,1	83,13	98,97	16,0	331,9	167,3	164,6
11,4	184,9	84,63	100,2	16,1	335,5	169,4	166,1
11,5	187,6	86,10	101,5	16,2	339,2	171,5	167,7
11,6	190,4	87,61	102,8	16,3	342,9	173,7	169,2
11,7	193,3	89,18	104,1	16,4	346,6	175,8	170,7
11,8	196,2	90,75	105,4	16,5	350,3	178,1	172,3
11,9	199,0	92,30	106,7	16,6	354,1	180,3	173,8
12,0	201,9	93,87	108,0	16,7	358,0	182,5	175,4
12,1	204,8	95,47	109,4	16,8	361,7	184,7	177,0
12,2	207,8	97,07	110,7	16,9	365,6	187,0	178,6
12,3	210,7	98,66	112,0	17,0	369,4	189,2	180,2
12,4	213,6	100,3	113,3	17,1	373,3	191,5	181,7
12,5	216,6	101,9	114,7	17,2	377,1	193,8	183,3
12,6	219,6	103,6	116,0	17,3	381,0	196,1	184,9
12,7	222,6	105,3	117,4	17,4	384,9	198,4	186,5
12,8	225,7	107,0	118,7	17,5	388,9	200,8	188,1
12,9	228,8	108,7	120,1	17,6	392,7	203,0	189,7
13,0	231,9	110,4	121,5	17,7	396,7	205,3	191,3
13,1	235,0	112,1	122,9	17,8	400,7	207,7	192,9
13,2	238,1	113,8	124,2	17,9	404,6	210,0	194,6
13,3	241,2	115,6	125,6	18,0	408,6	212,4	196,2
13,4	244,3	117,3	127,0	18,1	412,6	214,8	197,8
13,5	247,4	119,0	128,4	18,2	416,7	217,3	199,4
13,6	250,6	120,8	129,8	18,3	420,7	219,7	201,0
13,7	253,8	122,6	131,2	18,4	424,9	222,2	202,6
13,8	257,0	124,4	132,6	18,5	429,0	224,7	204,3
13,9	260,1	126,2	134,0	18,6	433,2	227,2	205,9
14,0	263,3	128,0	135,4	18,7	437,3	229,7	207,6
14,1	266,6	129,8	136,8	18,8	441,5	232,3	209,3
14,2	269,8	131,6	138,2	18,9	445,7	234,7	211,0
14,3	273,0	133,5	139,6	19,0	449,9	237,3	212,7
14,4	276,3	135,3	141,0	19,1	454,2	239,8	214,4
14,5	279,6	137,2	142,4	19,2	458,4	242,3	216,1
14,6	283,0	139,1	143,9	19,3	462,7	245,0	217,7
14,7	286,4	141,1	145,3	19,4	467,0	247,6	219,4
14,8	289,7	142,9	146,8	19,5	471,3	250,2	221,7
14,9	293,0	144,8	148,2	19,6	475,7	252,9	222,8
15,0	296,5	146,8	149,7	19,7	479,7	255,2	224,5
15,1	300,0	148,8	151,2	19,8	483,0	257,8	226,2
15,2	303,4	150,8	152,6	19,9	488,6	260,9	227,7
15,3	306,9	152,8	154,1	20,0	493,2	263,7	229,5
15,4	310,3	154,8	155,6	20,2	501,5	268,5	233,0
15,5	313,9	156,9	157,0	20,4	510,8	274,4	236,4
20,6	519,9	279,8	240,1	30,0	1023	601,6	421,7
20,8	528,8	285,3	243,5	30,5	1055	622,3	432,4

Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	L	D = L-H	H	Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	L	D = L-H	H
21,0	538,4	291,3	247,1	31,0	1086	643,2	443,2
21,2	547,5	296,8	250,7	31,5	1119	664,5	454,0
21,4	556,7	302,6	254,2	32,0	1151	686,0	464,9
21,6	566,4	308,6	257,8	32,5	1184	708,0	475,9
21,8	575,6	314,1	261,5	33,0	1217	730,2	487,0
22,0	585,2	320,2	264,9	33,5	1251	752,8	498,1
22,2	595,0	326,4	268,6	34,0	1286	776,8	509,6
22,4	604,3	332,0	272,3	34,5	1321	799,9	521,1
22,6	614,2	338,4	275,8	35,0	1356	823,4	532,5
22,8	624,1	344,5	279,6	35,5	1391	847,2	544,0
23,0	633,6	350,3	283,3	36,0	1427	871,2	555,6
23,2	643,4	356,6	286,8	36,5	1464	896,5	567,1
23,4	653,8	363,3	290,5	37,0	1501	921,8	579,3
23,6	663,3	369,0	294,4	37,5	1538	946,8	591,3
23,8	673,7	375,7	297,9	38,0	1575	972,3	603,1
24,0	683,9	382,1	301,8	38,5	1613	998,3	615,0
24,2	694,5	388,9	305,6	39,0	1651	1024	627,1
24,4	704,2	394,8	309,4	39,5	1691	1052	639,2
24,6	714,9	401,9	313,0	40,0	1730	1079	651,8
24,8	725,7	408,8	317,0	40,5	1770	1106	664,2
25,0	736,5	415,6	320,9	41,0	1810	1133	676,6
25,2	747,2	422,4	324,9	41,5	1851	1162	689,1
25,4	758,2	429,5	328,8	42,0	1892	1191	701,9
25,6	769,3	436,6	332,7	42,5	1935	1220	714,9
25,8	779,1	443,0	336,7	43,0	1978	1250	728,2
26,0	790,4	449,8	340,5	43,5	2021	1280	741,3
26,2	801,6	457,2	344,4	44,0	2064	1310	754,4
26,4	812,8	464,4	348,4	44,5	2108	1340	767,6
26,6	824,1	471,8	352,3	45,0	2152	1371	780,9
26,8	835,5	479,1	356,4	45,5	2197	1403	794,5
27,0	847,0	486,6	360,5	46,0	2243	1434	808,2
27,2	857,5	492,9	364,6	46,5	2288	1466	821,9
27,4	869,0	500,6	368,3	47,0	2333	1498	835,5
27,6	880,6	508,3	372,3	47,5	2380	1530	849,2
27,8	892,3	515,9	376,4	48,0	2426	1563	863,0
28,0	904,1	523,5	380,6	48,5	2473	1596	876,9
28,2	915,8	531,2	384,6	49,0	2521	1630	890,9
28,4	927,6	538,8	388,8	49,5	2570	1665	905,3
28,6	938,6	545,7	393,0	50,0	2618	1699	919,6
28,8	951,2	554,5	396,6	50,5	2667	1733	933,6
29,0	963,4	562,3	401,1	51,0	2717	1769	948,2
29,2	975,4	570,1	405,3	51,5	2767	1804	962,9
29,4	987,1	577,6	409,5	52,0	2817	1839	977,5
29,6	998,9	585,3	413,5	52,5	2867	1875	992,1
29,8	1011	593,4	417,6	53,0	2918	1911	1007
53,5	2969	1947	1021	62,0	3908	2621	1286
54,0	3020	1984	1036	62,5	3966	2664	1303
54,5	3073	2022	1051	63,0	4026	2707	1319

Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H	Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	L	D = L-H	H
55,0	3126	2060	1066	63,5	4087	2751	1336
55,5	3180	2098	1082	64,0	4147	2795	1352
56,0	3233	2136	1097	64,5	4207	2858	1369
56,5	3286	2174	1112	65,0	4268	2382	1386
57,0	3340	2213	1127	65,5	4329	2927	1402
57,5	3396	2253	1143	66,0	4392	2973	1419
58,0	3452	2293	1159	66,5	4455	3018	1436
58,5	3507	2332	1175	67,0	4517	3064	1454
59,0	3563	2372	1190	67,5	4580	3110	1471
59,5	3619	2413	1206	68,0	4645	3157	1488
60,0	3676	2454	1222	68,5	4709	3204	1506
60,5	3734	2496	1238	69,0	4773	3250	1523
61,0	3792	2538	1254	69,5	4839	3298	1541
61,5	3850	2579	1270	70,0	4905	3346	1558

ПРИЛОЖЕНИЕ В. Показания индикатора степени сжатия при анализе по моторному методу

ОЧ	ОЧ в десятых долях единиц									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
40	7.95	7.96	7.97	7.98	7.99	8.0	8.01	8.02	8.03	8.04
41	8.05	8.06	8.07	8.08	8.09	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14
42	8.15	8.16	8.17	8.18	8.19	8.20	8.21	8.22	8.23	8.24
43	8.25	8.26	8.27	8.28	8.29	8.30	8.32	8.33	8.34	8.35
44	8.36	8.37	8.39	8.40	8.41	8.42	8.43	8.45	8.46	8.47
45	8.48	8.49	8.51	8.52	8.53	8.54	8.55	8.57	8.58	8.59
46	8.60	8.61	8.63	8.64	8.65	8.66	8.67	8.69	8.70	8.71
47	8.72	8.73	8.75	8.76	8.77	8.78	8.79	8.81	8.82	8.83
48	8.84	8.86	8.87	8.88	8.90	8.91	8.92	8.94	8.95	8.96
49	8.98	8.99	9.00	9.02	9.03	9.04	9.06	9.07	9.08	9.12
50	9.11	9.13	9.14	9.16	9.17	9.18	9.20	9.21	9.22	9.24
51	9.25	9.26	9.28	9.29	9.30	9.32	9.33	9.34	9.36	9.37
52	9.38	9.40	9.41	9.42	9.44	9.45	9.46	9.48	9.49	9.50
53	9.52	9.53	9.54	9.56	9.57	9.58	9.60	9.61	9.62	9.64
54	9.65	9.66	9.68	9.69	9.70	9.72	9.73	9.74	9.76	9.77
55	9.78	9.80	9.81	9.82	9.84	9.85	9.86	9.88	9.89	9.90
56	9.92	9.93	9.94	9.96	9.97	9.98	10.00	10.01	10.02	10.04
57	10.05	10.06	10.08	10.09	10.10	10.12	10.13	10.14	10.16	10.17
58	10.19	10.20	10.22	10.23	10.25	10.26	10.28	10.29	10.31	10.32
59	10.34	10.35	10.37	10.38	10.40	10.41	10.43	10.44	10.46	10.47
60	10.49	10.51	10.53	10.55	10.57	10.59	10.61	10.63	10.65	10.67
61	10.69	10.71	10.73	10.75	10.77	10.79	10.81	10.83	10.85	10.87
62	10.89	10.91	10.93	10.95	10.97	10.99	11.01	11.03	11.05	11.07
63	11.08	11.10	11.12	11.14	11.15	11.37	11.19	11.21	11.22	11.24
64	11.26	11.28	11.29	11.31	11.33	11.35	11.36	11.38	11.40	11.42
65	11.43	11.45	11.46	11.48	11.50	11.51	11.53	11.55	11.56	11.58
66	11.60	11.62	11.64	11.66	11.68	11.70	11.72	11.74	11.76	11.78
67	11.80	11.82	11.84	11.86	11.88	11.90	11.92	11.94	11.96	11.98
68	12.00	12.02	12.04	12.06	12.08	12.10	12.12	11.14	11.16	11.18
68	12.20	12.23	12.25	12.27	12.29	12.31	12.33	12.35	12.37	12.39
70	12.41	12.43	12.45	12.47	12.49	12.51	12.53	12.55	12.57	12.59
71	12.61	12.63	12.65	12.67	12.69	12.71	12.73	12.75	12.77	12.80
72	12.83	12.84	12.87	12.89	12.91	12.94	12.96	12.98	13.00	13.03
73	13.05	13.08	13.10	13.12	13.15	13.17	13.19	13.22	13.24	13.26
74	13.29	13.31	13.33	13.36	13.38	13.40	13.43	13.45	13.48	13.50
75	13.53	13.55	13.57	13.60	13.63	13.65	13.68	13.70	13.73	13.75
76	13.78	13.80	13.83	13.85	13.87	13.90	13.93	13.96	13.96	14.02
77	14.05	14.08	14.11	14.14	14.17	14.20	14.23	14.26	14.29	14.32
78	14.35	14.38	14.41	14.44	14.47	14.50	14.53	14.50	14.59	14.62
79	14.65	14.68	14.71	14.74	14.77	14.80	14.83	14.86	14.89	14.92
80	14.95	14.98	15.01	15.04	15.08	15.11	15.15	15.18	15.22	15.25
81	15.29	15.32	15.36	15.39	15.42	15.46	15.49	15.52	15.56	15.59
82	15.62	15.65	15.69	15.72	15.75	15.79	15.82	15.85	15.89	15.92
83	15.95	15.98	16.02	16.05	16.08	16.11	16.15	16.18	16.21	16.24
84	16.28	16.31	16.35	16.38	16.41	16.45	16.48	16.51	16.55	16.59
85	16.61	16.64	16.68	16.71	16.74	16.78	16.81	16.84	16.88	16.91
86	16.94	16.97	17.01	17.04	17.07	17.11	17.15	17.19	17.22	17.26
87	17.29	17.33	17.36	17.40	17.43	17.47	17.51	17.55	17.95	17.63
88	17.66	17.70	17.74	17.78	17.82	17.85	17.89	17.92	17.96	18.00
89	18.03	18.07	18.11	18.15	18.19	18.22	18.26	18.30	18.34	18.38
90	18.42	18.46	18.50	18.51	18.54	18.61	18.64	18.65	18.72	18.76
91	18.80	18.84	18.87	18.91	18.94	18.98	19.01	19.05	19.08	19.12
92	19.15	19.18	19.22	19.26	19.30	19.34	19.38	19.42	19.44	19.48

ОЧ	ОЧ в десятых долях единиц									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
93	19.52	19.55	19.59	19.62	19.66	19.70	19.74	19.78	19.82	19.86
94	19.90	19.94	19.98	20.02	20.06	20.10	20.14	20.17	20.21	20.25
95	20.29	20.33	20.37	20.40	20.44	20.47	20.51	20.54	20.58	20.61
96	20.65	20.68	20.71	20.75	20.78	20.81	20.85	20.85	20.91	20.94
97	20.98	21.01	21.05	21.08	21.12	21.16	21.20	21.23	21.27	21.30
98	21.33	21.37	21.40	21.43	21.46	21.49	21.52	21.55	21.58	21.61
99	21.64	21.67	21.70	21.74	21.78	21.82	21.86	21.90	21.94	21.97
100	22.00	22.02	22.05	22.07	22.10	22.12	22.15	22.17	22.20	22.22
101	22.25	22.27	22.30	22.32	22.35	22.37	22.40	22.42	22.45	22.47
102	22.49	22.52	22.54	22.56	22.58	22.60	22.62	22.65	22.67	22.69
103	22.71	22.73	22.75	22.77	22.79	22.81	22.83	22.85	22.87	22.89
104	22.91	22.94	22.96	22.98	23.00	23.03	23.05	23.07	23.09	23.09
105	23.14	23.16	23.18	23.20	23.22	23.24	23.26	23.28	23.30	23.32
106	23.34	23.36	23.38	23.40	23.42	23.44	23.46	23.48	23.50	23.52
107	23.54	23.56	23.58	23.60	23.62	23.64	23.66	23.68	23.69	23.71
108	23.72	23.74	23.75	23.77	23.78	23.80	23.81	23.83	23.84	23.86
109	23.87	23.89	23.90	23.92	23.93	23.96	23.96	23.99	23.99	24.00
110	24.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г. Показания индикатора при анализе по
исследовательскому методу**

ОЧ	Показания индикатора. мм									
	ОЧ в десятых долях единиц									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
40	11.21	11.22	11.23	11.24	11.25	11.26	11.26	11.27	11.28	11.29
41	11.30	11.31	11.32	11.33	11.34	11.35	11.36	11.36	11.37	11.38
42	11.39	11.40	11.41	11.42	11.43	11.44	11.45	11.45	11.46	11.47
43	11.48	11.49	11.50	11.51	11.51	11.52	11.53	11.54	11.55	11.56
44	11.57	11.58	11.59	11.60	11.61	11.62	11.63	11.63	11.64	11.65
45	11.66	11.67	11.68	11.68	11.69	11.70	11.71	11.72	11.73	11.74
46	11.75	11.76	11.77	11.78	11.79	11.80	11.80	11.81	11.82	11.83
47	11.84	11.85	11.86	11.88	11.89	11.90	11.91	11.92	11.93	11.94
48	11.95	11.96	11.97	11.98	11.99	12.00	12.01	12.02	12.03	12.04
49	12.05	12.06	12.07	12.08	12.09	12.10	12.10	12.11	12.12	12.13
50	12.14	12.15	12.15	12.16	12.17	12.18	12.19	12.20	12.21	12.22
51	12.23	12.24	12.25	12.26	12.27	12.28	12.29	12.30	12.31	12.32
52	12.33	12.34	12.35	12.35	12.36	12.37	12.39	12.39	12.40	12.41
53	12.42	12.43	12.44	12.45	12.46	12.47	12.48	12.49	12.50	12.51
54	12.52	12.53	12.54	12.55	12.56	12.56	12.57	12.58	12.59	12.60
55	12.61	12.62	12.63	12.64	12.64	12.65	12.66	12.67	12.68	12.69
56	12.70	12.71	12.72	12.73	12.74	12.74	12.75	12.76	12.77	12.78
57	12.79	12.80	12.81	12.82	12.83	12.84	12.85	12.86	12.87	12.88
58	12.89	12.90	12.91	12.92	12.93	12.94	12.94	12.95	12.96	12.97
59	12.98	12.99	13.00	13.01	13.02	13.03	13.04	13.05	13.06	13.07
60	13.08	13.09	13.10	13.11	13.13	13.14	13.15	13.16	13.17	13.18
61	13.20	13.21	13.22	13.23	13.24	13.26	13.27	13.29	13.30	13.31
62	13.33	13.35	13.36	13.37	13.38	13.39	13.40	13.41	13.42	13.43
63	13.45	13.46	13.47	13.48	13.49	13.51	13.52	13.53	13.54	13.55
64	13.57	13.58	13.59	13.61	13.62	13.63	13.65	13.66	13.67	13.68
65	13.70	13.71	13.72	13.73	13.74	13.76	13.77	13.78	13.79	13.80
66	13.82	13.83	13.84	13.85	13.87	13.88	13.89	13.91	13.92	13.93
67	13.94	13.95	13.96	13.97	13.99	14.00	14.01	14.02	14.03	14.04
68	14.06	14.07	14.08	14.09	14.10	14.12	14.13	14.14	14.15	14.16
69	14.18	14.19	14.20	14.21	14.22	14.24	14.25	14.26	14.27	14.28
70	14.30	14.31	14.32	14.34	14.35	14.36	14.37	14.38	14.40	14.41
71	14.43	14.44	14.45	14.46	14.48	14.49	14.50	14.51	14.51	14.52
72	14.54	14.55	14.57	14.58	14.59	14.61	14.62	14.63	14.65	14.66
73	14.68	14.69	14.71	14.72	14.74	14.76	14.77	14.79	14.80	14.81
74	14.83	14.84	14.86	14.87	14.89	14.90	14.92	14.93	14.95	14.96
75	14.98	14.99	15.01	15.03	15.04	15.06	15.07	15.09	15.10	15.12
76	15.13	15.15	15.17	15.19	15.21	15.23	15.25	15.27	15.29	15.31
77	15.33	15.35	15.37	15.39	15.40	15.42	15.44	15.46	15.48	15.50
78	15.52	15.53	15.55	15.57	15.58	15.60	15.61	15.63	15.65	15.67
79	15.69	15.71	15.73	15.75	15.77	15.79	15.81	15.83	15.84	15.86
80	15.88	15.90	15.91	15.93	15.95	15.96	15.98	16.00	16.01	16.03
81	16.05	16.07	16.08	16.10	16.12	16.13	16.15	16.17	16.19	16.21
82	16.23	16.25	16.27	16.29	16.30	16.32	16.34	16.36	16.38	16.40
83	16.42	16.44	16.46	16.48	16.50	16.52	16.54	16.56	16.581	16.60
84	16.62	16.64	16.66	16.68	16.70	16.72	16.74	16.76	16.78	16.80
85	16.82	16.84	16.86	16.88	16.90	16.92	16.94	16.96	16.98	17.00
86	17.03	17.05	17.07	17.09	17.12	17.14	17.16	17.18	17.20	17.22
87	17.25	17.27	17.30	17.32	17.35	17.37	17.40	17.42	17.45	17.47
88	17.50	17.52	17.55	17.57	17.59	17.62	17.64	17.66	17.68	17.71
89	17.74	17.77	17.80	17.83	17.86	17.88	17.90	17.92	17.94	17.96
90	17.99	18.02	18.04	18.07	18.09	18.12	18.14	18.17	18.19	18.21
91	18.24	18.26	18.29	18.31	18.34	18.37	18.40	18.43	18.46	18.49
92	18.52	18.55	18.58	18.61	18.64	18.67	18.70	18.73	18.76	18.79
93	18.82	18.85	18.88	18.91	18.94	18.97	19.00	19.03	19.06	19.09

ОЧ	Показания индикатора. мм									
	ОЧ в десятых долях единиц									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
94	19.12	19.15	19.17	19.20	19.23	19.27	19.30	19.33	19.39	19.42
95	19.45	19.48	19.51	19.55	19.58	19.62	19.66	19.70	19.74	19.78
96	19.82	19.86	19.90	19.94	19.98	20.01	20.05	20.08	20.12	20.16
97	20.20	20.24	20.28	20.32	20.36	20.40	20.44	20.48	20.52	20.56
98	20.60	20.64	20.68	20.72	20.76	20.80	20.84	20.88	20.93	20.97
99	21.01	21.06	21.10	21.15	21.20	21.25	21.30	21.35	21.40	21.45
100	21.50	21.55	21.60	21.65	21.70	21.76	21.81	21.87	21.93	21.98
101	22.04	22.10	22.16	22.22	22.28	22.33	22.39	22.45	22.50	22.56
102	22.61	22.67	22.72	22.78	22.83	22.89	22.95	23.00	23.06	23.12
103	23.18	23.24	23.29	23.35	23.40	23.46	23.51	23.56	23.61	23.66
104	23.70	23.74	23.78	23.82	23.86	23.89	23.93	23.97	24.00	24.03
105	24.07	24.10	24.14	24.17	24.21	24.25	24.28	24.32	24.35	24.39
106	24.42	24.46	24.50	24.53	24.57	24.61	24.64	24.68	24.71	24.74
107	24.77	24.80	24.83	24.86	24.89	24.91	24.94	24.97	25.00	25.02
108	25.05	25.07	25.09	25.12	25.15	25.18	25.21	25.24	25.27	25.30
109	25.32	25.35	25.38	25.41	25.44	25.46	25.49	25.51	25.54	25.57
110	25.60	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ПРИЛОЖЕНИЕ Д. Нагрузочные ряды для определения трибологических характеристик на ЧМТ-1

Ряд нагрузок 1		Ряд нагрузок 2		Величина предельного износа ($d_{r\pm 0,15}$) мм
Н	кгс	Н	кгс	
59	6			0,31
		64	6,5	0,31
		69	7,0	0,31
		74	7,5	0,32
78	8			0,32
		83	8,5	0,32
		88	9,0	0,33
		93	9,5	0,33
98	10			0,33
		103	10,5	0,34
		108	11,0	0,34
		118	12	0,35
127	13			0,35
		132	13,5	0,35
		137	14	0,36
		147	15	0,36
157	16			0,37
		167	17	0,37
		176	18	0,37
		186	19	0,38
196	20			0,38
		205	21	0,39
		216	22	0,39
		225	23	0,39
235	24			0,40
		255	26	0,40
		274	28	0,41
		294	30	0,42
314	32			0,42
		333	34	0,43
		353	36	0,43
		372	38	0,44
392	40			0,44
		416	42,5	0,45
		441	45	0,46
		465	47,5	0,46
490	50			0,47
		519	53	0,47
		549	56	0,48
		588	60	0,49
617	63			0,49
		657	67	0,50
		696	71	0,51
		735	75	0,51
784	80			0,52
		823	84	0,53
		872	89	0,53
		921	94	0,54
980	100			0,55
		1039	106	0,56
		1098	112	0,56
		1166	119	0,57

Ряд нагрузок 1		Ряд нагрузок 2		Величина предельного износа ($d_r \pm 0,15$) мм
Н	кгс	Н	кгс	
1235	126			0,58
		1303	133	0,59
		1381	141	0,60
		1470	150	0,61
1568	160			0,62
		1646	168	0,62
		1744	178	0,63
		1842	188	0,64
1960	200			0,65
		2067	211	0,66
		2195	224	0,67
		2323	237	0,68
2450	250			0,69
		2607	266	0,70
		2764	282	0,71
		2930	299	0,72
3087	315			0,73
		3283	335	0,75
		3479	355	0,76
		3685	376	0,77
3920	400			0,78
		4136	422	0,79
		4381	447	0,81
		4635	473	0,82
4900	500			0,83
		5204	531	0,85
		5508	562	0,86
		5841	596	0,87
6174	630			0,89
		6546	668	0,90
		6938	708	0,92
		7350	750	0,93
7840	800			0,95
		8232	840	0,96
		8722	890	0,98
		9232	942	0,99
9800	1000			1,01

ЛИТЕРАТУРА

1. Препаративная жидкостная хроматография / Под. ред. Б. Бидлингмейера – М.: Мир, 1990.
2. Стыскин, Е.Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е.Л. Стыскин, Л.Б. Илинсон, Е.В. Брауде – М.: Химия, 1986.
3. Шатц, В.Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография: Основы теории. Методология применения в лекарственной химии / В.Д. Шатц, О.В. Сахартова – Рига: Зинатне, 1988.
4. Сапрыкин, Л.В. Высокоэффективная жидкостная хроматография / Л.В. Сапрыкин. – Харьков: Оригинал, 2007.
5. Современное состояние жидкостной хроматографии / Под. ред. Дж. Киркланда / Перевод с англ. Д.Д. Новикова. – М.: Мир, 1974. – 325с.
6. Перри, С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии / С. Перри, Р.Амос, П. Брюзер; под ред. чл.-корр.АН СССР К.В.Чмутова/ Перевод с англ. О.Г. Ларионова. – М.: Мир, 1974. – 260 с.
7. Сычев, С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография на микроколоночных хроматографах серии «Милихром» / С.Н. Сычев, К.С. Сычев, В.А. Гаврилина. – Орел: Изд-во Орловского ГТУ, 2002.
8. Васияров, Г.Г. Концентрирующие патроны ДИАПАК / Г.Г. Васияров, Г.С. Алексеева; под ред. С.М. Староверова. - Вып. 2. – М.: Изд-во ЗАО «БиоХимМак СТ», 2007. – 56с.
9. Белянин Б.В., Эрих В.Н., Корсаков В.Г. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л., Химия, 1986.
10. Химия нефти и газа. /Под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е. Л.: Химия, 1989.
11. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехтздат, 1962.
12. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение. /Под ред. Лосикова Б.В., М.: Химия, 1966.
13. Рябов В. Д. Химия нефти и газа. М.: Техника, 2004.
14. ГОСТ 6307-75. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей.
15. ГОСТ 5985-79. Метод определения кислотности и кислотного числа.
16. ГОСТ 4333—87. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле.
17. ГОСТ 6356—75. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
18. Глаголева, О.Ф. Технология переработки нефти. В 2-х частях. / О.Ф. Глаголева, В.М. Капустин. Ч.1, 2. – М.: Из-во Колосс, 2006. – 400 с.
19. Сафонов, А.С. Автомобильные топлива / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, И.В. Чечкенов. – СПб: НПИКЦ, 2002. – 264 с.
20. Итинская, Н.И. Топливо, масла и технические жидкости. / Н.И. Итинская, Н.А. Кузнецов. – М.: Агропромиздат, 1989. – 304 с.

21. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей / А.М. Данилов. – М.: Мир, 2005. – 288 с.
22. Техническое описание и инструкция по эксплуатации установки УИТ-85М. – Кимры: ОАО «Савеловский машиностроительный завод», 2004. – 223с.
23. ГОСТ 511-82. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. – Введ. 1983-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 2001. – 14с.
24. ГОСТ 8226-82. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. – Введ. 1983-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 12с.
25. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия. – Введ. 1999-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 14с.
26. ГОСТ Р 51313-99. Бензины автомобильные. Общие технические требования. – Введ. 2000-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 2003. – 5с.
27. ГОСТ 9490-75 "Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине".

ОСНОВЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Илья Сергеевич Ильичев
Михаил Алексеевич Лазарев
Александр Александрович Щепалов

Электронный учебно-методический комплекс

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23