



УДК 665.7:543

Статистическая оценка точности методов жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения и диализа в исследовании легированных масел

Занозина И.И.

*ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,
Новокуйбышевск*

Аннотация

В статье приведены данные, подтверждающие правомочность применения разработанных в институте методических вариантов разделения многокомпонентных композиций масел с присадками: жидкостно-адсорбционная хроматография и диализ, в схемах исследования легированных масел

Введение

Многолетний опыт выполнения исследований легированных промышленных масел неизвестного состава, включающих комплекс различных присадок, показывает, что основная сложность решения задачи расшифровки и количественного определения всех добавленных компонентов заключается в достижении квалифицированного разделения исходного продукта с получением однотипных групп углеводородов базового масла и предельно дифференцированного выделения присадок.

Это положение объясняется тем, что идентификация присадок в продуктах разделения осуществляется, в основном, методом ИК-спектроскопии с привлечением эмиссионного, рентгено-флуоресцентного, УФ-спектрального, газохроматографического и других физико-химических методов. При нечётком разделении наложение ИК-спектров крайне осложняет результирующее измерение.

В различных схемах исследования легированных масел для промышленного оборудования основными методами разделения являются жидкостно-адсорбционная хроматография и диализ [1, 2]. Диализ – метод разделения, основанный на различии в диффузии растворённых веществ через полупроницаемые перегородки (мембраны), используется для выделения из масла полимерных присадок (полиметакрилаты, полибутены и др. с молекулярной массой более 2000), а также присадок, относящихся к кальциевым и бариевым сульфонатам. При выполнении диализа, как правило, мембраной служит резиновый медицинский напальчник, в качестве растворителя используются неполярные продукты: н-гексан, петролейный эфир, реже н-пентан [2].

Опытным путем было установлено, что чёткость выделения присадок из масел методом диализа значительно улучшается при использовании последовательно растворителей повышающейся полярности, в частности, н-гексана и ацетона. Этот вариант диализа принят нами как постоянный. Жидкостно-адсорбционная хроматография (ЖАХ), первый вариант препаративного хроматографического разделения [3], в отечественной нефтехимии используется более пятидесяти лет. Однако до сих пор, несмотря на значительный опыт выполнения таких работ, нет публикации о статистической оценке правильности и точности указанных методов, что обосновало бы правомочность их использования в схемах исследования легированных масел неизвестного состава.

Метод жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения на силикагеле АСК, стандартизированный как раздел ГОСТ 11244-76 «Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел», используемый для определения группового углеводородного состава высококипящих нефтяных фракций, длителен и рассчитан на 50-100 грамм исследуемого нефтяного остатка.

В тоже время целью ЖАХ при исследовании легированных масел является возможно полное выделение и идентификация присадок наряду с получением базового масла в предельно сжатые сроки при минимальном объеме исходного продукта.

Эксперимент, обсуждение результатов

Как результат значительного опыта работ в ОАО «СвНИИ НП» разработан методический вариант ЖАХ разделения с использованием стеклянной колонки $l = 500$ мм, $d = 13$ мм, против $l = 2550$ мм, $d = 35$ мм по ГОСТ 11244-76. В целях повышения эффективности разделения набор растворителей–элюентов: петролейный эфир, бензол, спирто-бензольная смесь в соотношении 1:1 (ГОСТ 11244); частично изменен и дополнен: гексан, бензол, смесь гексан-бензол 98:2 (специально для выделения ионола=агидола), ацетон, спирто-бензольная смесь 35:65, иногда вода. Отдельные фракции ЖАХ отбирались в фарфоровые чашечки, удаление элюентов-растворителей проводилось в мягких условиях.

Уменьшение параметров разделительной колонки и подбор оригинальных элюентов позволили сократить время разделения примерно до 14 часов против 35-40 часов по ГОСТ 11244-76, что дало основание определить разработанный вариант ЖАХ разделения как самостоятельную методику.

Все вышеизложенное обусловило необходимость выполнения статистической оценки правильности и точности разработанных методических вариантов разделения: ЖАХ и диализа. Первым этапом указанной работы была разработка процедуры приготовления искусственных смесей и отдельных приемов статистической проверки степени достоверности получаемых результатов. Сложность задачи составления поверочных искусственных смесей обусловлена, в первую очередь, тем, что большинство присадок представляет собой раствор в масле, причем концентрация активного вещества неизвестна. Отдельные углеводородные группы базового масла и масла-растворителя при ЖАХ разделении иногда элюируются вместе с активным компонентом присадки, последний зачастую элюируется из колонки не одним, а двумя элюентами повышающейся полярности. Все это было учтено для достижения предельно возможной точности приготовления поверочных искусственных смесей (ИС).

Таблица 1. Характеристика присадок

Наименование, свойства	ТУ, характеристика	Метод выделения (определения) содержание активного компонента, % мас.	Компоненты искусственной смеси, содержание, % мас.	Поверяемый вариант. Метод разделения
<i>Ионол (Агидол-1)</i> Антиоксидант фенольного типа	ТУ 38 5901237-90. Бутил-4-метил-фенол, кристаллический однородный порошок без посторонних примесей	- 100,0	Ионол (1, 13) + глубокоочищенное масло (92,67)	ЖАХ - использование принятого методического варианта
<i>А-22</i> Антиокислительное, противоизносное, антикоррозионное и антифрикционное действие	ТУ 0257-006-40065452-97. Диалкилдитиофосфат цинка, модифицированный бором в масле	ЖАХ 81,8	А-22, 1,96 активный компонент (1,6) + масло И-20 (98,4)	ЖАХ - использование принятого методического варианта
<i>Детерсол Д-140</i> Моющие, нейтрализующие, антиокислительные свойства	ТУ 38.601-13-071-92. Раствор карбонатированного алкилсалицилата кальция в масле	Диализ 34,05	Детерсол Д-140. Активный компонент - концентрат (1,0) + глубокоочищенное масло (99,0)	Диализ - использование принятого методического варианта
<i>ПМА«Д»</i> Депрессорная, загущающая присадка, повышает индекс вязкости (ИВ)	ТУ 6-01-270-84, литер А. 30-40%-ный раствор в масле И-20А полимеров эфиров метакриловой кислоты и синтетических жирных первичных спиртов типа Альфол фракции C ₁₂ -C ₁₈	Диализ 33,66	ПМА«Д» Активный компонент-концентрат (2,6)+ масло И-20 (97,4)	Диализ - использование принятого методического варианта

Для приготовления поверочных искусственных смесей и, соответственно, статистической оценки точности методов разделения ЖАХ и диализа были

подобраны четыре присадки: ионол (агидол), А-22, Детерсол Д-140 и ПМА«Д», характеристика указанных присадок приведена в таблице 1.

Приготовление искусственных смесей в каждом конкретном случае имело свои особенности. Ионол (агидол), представляющий индивидуальное вещество, вводился в масло-разбавитель непосредственно. В качестве масла-разбавителя при приготовлении ИС использовались масло глубокой очистки и масло И-20А.

В присадке А-22 – диалкилдитиофосфат цинка, модифицированный бором в масле, методом ЖАХ было определено содержание активного компонента, равное 81,8% (таблица 1). Идентификация присадок во фракциях ЖАХ выполнялась методом ИК-спектрометрии. Составление ИС с присадкой А-22 также осуществлялось путем непосредственного введения присадки в масло-разбавитель.

Для составления искусственных смесей с присадками Детерсол Д-140 и ПМА «Д» использовались концентраты, полученные диализом, т.е. непосредственно, массы активных компонентов (см. таблицу 1). Диапазон концентраций присадок был подобран с учетом их содержания в маслах промышленного производства.

В соответствии с принятой процедурой наработки данных для статистической оценки правильности и точности разработанных методических вариантов выделения и количественного определения присадок в легированных маслах ЖАХ разделение ИС проводили в условиях повторяемости (сходимости) с параллельной работой на двух колонках. Дополнительно ставился холостой опыт с разделением образца базового масла. Была выполнена процедура по экспериментальной оценке показателей правильности и внутрилабораторной сходимости методического варианта ЖАХ разделения и диализа, серии результатов получали разные исполнители в разное время.

Ниже приводятся выборочные результаты ЖАХ разделения искусственных смесей (табл. 2-4).

По данным ИК-спектрального анализа, ионол, в основном (89,3%) элюируется специально подобранным растворителем гексан:бензол (98:2) и частично (около 10%) бензолом.

Таблица 2. Результаты ЖАХ разделения ИС-1 (ионол 1,13%)

Элюент (растворитель)	Выход, % мас.		
	Масло (холостой опыт)	ИС	ионол
Гексан	95,47	94,35	
Гексан:бензол= 98:2	2,55	3,56	1,01
Бензол	1,42	1,52	0,10
Ацетон	0,28	0,28	
Спирт:бензол= 35:65	0,28	0,29	
Всего	100	100	1,11

Поскольку углеводородные компоненты масла-разбавителя также элюируются указанными растворителями для количественной оценки выхода активного компонента предложено использовать прием вычитания из полученного результата разделения смеси результат холостого опыта. Аналогичный прием иногда используется в газовой хроматографии - метод фиксированной добавки.

По данным ИК-спектрального анализа, диалкилдитиофосфат цинка, модифицированный бором (А-22), элюируется, в основном, ацетоном;

карбонатированный алкилсалицилат кальция (Детерсол Д-140) элюируется спирто-бензольной смесью и водой.

Наряду с апробацией и отработкой приемов ЖАХ проверялся усовершенствованный методический вариант диализа с двумя различными растворителями повышающейся полярности.

Таблица 3. Результаты ЖАХ разделения ИС- 2 (А-22, активный компонент 1,6%) и ИС-3 (Детерсол Д-140, активный компонент 1,0%)

Элюент (растворитель)	Выход, % мас.					
	ИС-2			ИС-3		
	масло (холостой опыт)	ИС	А-22 активный компонент	масло (холостой опыт)	ИС	Д-140 активный компонент
Гексан	91,8	90,2		88,4	87,3	
Бензол	6,7	6,8		4,8	4,9	
Ацетон	1,0	2,5	1,5	2,4	2,4	
Спирт:бензол=35:65	0,5	0,5		0,4	1,0	0,6
Вода	-	-	-	4,0	4,4	0,4
Всего	100	100	1,5	100	100	1,0

Две искусственные смеси, имитирующие реальные легированные масла, с двумя присадками (ПМА «Д» и А-22; Детерсол Д-140 и А-22) разделялись диализом по двум вариантам: с одним растворителем (н-гексан) и двумя растворителями (н-гексан, ацетон). Средние результаты пяти последовательных определений, приведенные в таблице 4, наглядно показывают, что в соответствии с высокой диализуемостью масла полностью выделяются как гексановый диализат, не оставаясь в концентрате полимерной (ПМА «Д») или алкилсалицилатной (Д-140) присадки.

Таблица 4. Результаты статистической обработки данных определений присадок (активных компонентов) в искусственных смесях (1- взято, 2 – получено, 3 - расхождение)

Компонент	ИС-1 «Д» ПМА«Д» - 27,2 (акт. комп. 9, 10) А-22 – 16,8 (акт. комп. 13,7) масло глубокоочищенное						ИС-2 «Д» Детерсол Д-140 - 31,9 (акт. комп. 10, 8) А-22 – 14,5 (акт. комп. 11,9) масло глубокоочищенное					
	Диализ растворитель гексан			Диализ растворитель гексан/ацетон			Диализ растворитель гексан			Диализ растворитель гексан/ацетон		
	1	2*	3*	1	2*	3*	1	2*	3*	1	2*	3*
Концентрат	9,1	10,9	+1,8	9,1	9,0	-0,1	10,8	12,9	+2,1	10,8	10,8	-
Диализат гексана		89,1			88,2			87,1			87,1	
Диализат ацетона	-	-	-		2,8						2,1	
Всего	90,9	89,1	-1,8	90,9	91,0	+0,1	89,2	87,1	-2,1		89,2	-

*Среднее значение пяти определений

Таблица 5. Данные статистической обработки результатов измерений

Показатель	Образец, активный компонент			
	ИС-1 ионол	ИС-2 А-22	ИС-3 Детерсол-140	ИСД-4 ПМА«Д»
Взято, а	1,13	1,60	1,00	2,60
Получено: x_1	0,96	1,40	0,85	2,40
x_2	0,99	1,50	0,92	2,50
x_3	1,13	1,50	1,00	2,60
x_4	1,17	1,60	1,06	2,60
x_5	1,18	1,80	1,11	2,60
x_6	1,23	1,80	1,18	2,70
Среднее арифметическое $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$	1,11	1,60	1,02	2,57
Среднее квадратическое отклонение результата измерения $S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$	0,11	0,17	0,12	0,10
Коэффициент вариации $\nu = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100\%$	9,8	10,46	11,98	4,02
<i>Продолжение табл. 5</i>				
Среднее квадратичное отклонение выборки $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	0,05	0,07	0,05	0,04
Доверительные границы погрешности результата измерения $\xi_{\alpha} = S_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha}, k$	0,13	0,18	0,13	0,11
Критерий Стьюдента $t_{\text{расч}} = \frac{a - \bar{x}}{S_{\bar{x}}}$	0,40	0,00	0,40	0,79
Сходимость $\tau = t_{\alpha}, k \cdot S \cdot \sqrt{2}$	0,40	0,62	0,44	0,36

Диализуемость полярных соединений, входящих в состав других присадок, в частности А-22, значительно ниже, что в значительной степени обусловлено большей коллоидной устойчивостью их масляных растворов. Как результат – удерживание концентратом до 20% присадки, должной выделиться вместе с базовым маслом в диализате. Продолжение процесса диализа с заменой n-гексана полярным растворителем – ацетоном позволяет получить более однородный концентрат, что так важно для дальнейшей ИК-спектральной идентификации его компонентов. Данный вывод был многократно подтвержден при проведении исследований различных легированных масел.

Результирующие данные шести измерений при определении содержания активного компонента в четырех искусственных смесях: ИС- 1-3 (ЖАХ), ИСд-4 (диализ), приведены в таблице 5.

Заключение

Данные статистической обработки результатов измерений позволяют заключить, что усовершенствованные методические варианты выполнения ЖАХ разделения и диализа не вносят систематической ошибки определения, значительные численные величины коэффициентов вариации (10,0-12,0% отн.) объясняются, прежде всего, малыми концентрациями определяемых компонентов и, соответственно, наложением случайных погрешностей двух определений (рабочего и холостого разделения) при исследовании ИС-1-3.

Разделение диализом (ИСд-4) характеризуется большей точностью, значение коэффициента вариации 4,0% отн. Это особенно ценно, поскольку диализ является первым этапом в схеме исследования легированных масел и в процедуре подготовки и составления поверочных искусственных смесей.

В целом, приведенные данные позволяют констатировать, что разработаны достаточно надежные методические варианты разделения легированных масел, позволяющие осуществлять исследование смазочных материалов неизвестного состава при сравнительно небольшом объеме объекта исследования и оптимальных трудозатратах.

Список литературы

1. Занозина И.И., Шабалина Т.Н. и др. Методология исследования компонентного состава легированных масел для промышленного оборудования//Технологии нефти и газа. 2005. № 3. С. 40-42
2. Клевцова В.П., Фиалко М.М. и др. Диализ присадок на резиновых мембранах//Химия и технология топлив и масел. 1973. № 4. С.24-26
3. Вигдергауз М.С. Цветопись.- М.: Химия, 1980. 96 с., ил.

**Statistical estimation of accuracy of methods
the liquid-adsorptional chromatographical
division and the dialysis in research
the doped oils**

Zanozina I.I.

*Open Society «Srednevolzhsky scientific research institute on oil refining»,
Novokuybyshevsk*

In article the data confirming competency of application of methodical variants developed at institute of division of multicomponent compositions of oils with additives are cited: liquid-adsorptional chromatography and a dialysis, in schemes of research of the doped oils.

Ключевые слова: легированные масла, присадки, жидкостно-адсорбционное разделение, диализ, ИК-спектрометрия, статистическая обработка.