

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

(институт, факультет)

Химия, химические процессы и технологии

(кафедра)

18.04.01 «Химическая технология»

(код и наименование направления подготовки)

«Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза»

(направленность)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: **Комплексный подход при исследовании органических соединений в сложных технических объектах**

Студент (ка)

О.В. Хусаинова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный руководи-
тель

к.х.н., доцент О.Б. Григорьева

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель магистерской
программы

д.х.н., профессор, Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Допустить к защите
заведующий кафедрой

«Химия, химические процессы и технологии»,

Д.х.н., проф. Остапенко Г.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 20 _____ г.

Тольятти 2017

СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Химический состав масел	8
1.1.1 Топливные масла	8
1.1.2 Эфирные масла	10
1.2 Физико-химические характеристики масел	12
1.2.1 Топливные масла	12
1.2.1.1 Старение масел	12
1.2.1.2 Изменение химического состава топливных масел в процессе эксплуатации	13
1.2.1.3 Химический состав отработанных масел	16
1.2.2 Эфирные масла	17
1.2.2.1 Химический состав и некоторые физические константы исследуемых эфирных масел	18
1.3 Хроматографические условия исследования масел	21
1.3.1 Условия ВЭЖХ анализа топливных масел	21
1.3.1.1 Условия анализа базовых минеральных масел	21
1.3.1.2 Условия анализа присадок к моторным маслам	25
1.3.2 Условия ГЖХ анализа эфирных масел	28
1.4 Идентификация компонентов масел	30
1.4.1 Качественная и количественная оценка компонентов топливных масел в жидкой фазе	30
1.4.2 Качественная и количественная оценка компонентов эфирных масел	36
1.4.3 Тополого-графовый подход	42
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	45
2.1 Реагенты и оборудование	45

2.2 Методика расчета топологических индексов	47
2.2.1 Индексы Винера	47
2.2.2 Индексы связанности Рандича	50
2.3 Методика проведения эксперимента	52
2.3.1 Методика хроматографического исследования образцов масляных отложений с ТЭЦ	52
2.3.2 Методика хроматографического исследования образцов отработанных топливных масел	53
2.3.3 Методика хроматографического исследования эфирных масел	54
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	56
3.1 Результаты исследования масляных отложений с ТЭЦ	56
3.2 Результаты исследования отработанных топливных масел	57
3.3 Результаты исследования эфирных масел	66
ВЫВОДЫ	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	77
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность: Химикам-исследователям при решении ряда технологических задач все чаще приходится сталкиваться с анализом объектов с, так называемой, сложной матрицей. Такие объекты представляют собой многочисленные и разнообразные группы. Это могут быть как вещества природного происхождения, так и синтетические сложные смеси. И те, и другие могут содержать до нескольких сотен компонентов в своем составе. Часто при этом могут стоять задачи, при которых следует охарактеризовать объект в целом и ответить на вопрос «качественный» или «некачественный», выявить сходства и различия. Основную роль при исследовании объектов со сложной матрицей играют гибридные методы. В различной комбинации для этих целей используют методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), газовой хроматографии (ГХ), масс-спектрометрии (МС), хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), УФ-спектроскопии, электрофоретические, в том числе мицеллярной электрокинетической капиллярную хроматографию (МЭКХ) и потенциометрические мультисенсорные системы. Кроме того, в последнее время появляются работы, использующие хемометрические методы для описания сложных объектов. Актуальной остается и задача нестандартной идентификации компонентов, возникающая в условиях отсутствия веществ-стандартов.

Данная работа посвящена выявлению возможностей системного подхода для решения конкретных технических задач. Системный подход заключался в разделении сложного объекта на водорастворимую (водно-органическая вытяжка) и водонерастворимую (гексановая вытяжка) части, проведения анализа как в нормально-фазовом (НФ), так и в обращенно-фазовом (ОФ) вариантах ВЭЖХ, при необходимости – в контроле методом ГХ-МС и использовании топологических индексов для нестандартной идентификации. Такой подход был применен для исследования

отработанных топливных масел и отложений с узлов парового котла. Возможности топологического подхода в нестандартной идентификации были продемонстрированы на примере анализа эфирных масел.

Цель работы: Выявление возможностей системного подхода при хроматографическом исследовании органических соединений, входящих в состав технических объектов сложного состава (сложной матрицей) .

В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Проведение ОФ- и НФ-вариантов ВЭЖХ образцов отработанных топливных масел и отложений с различных узлов парового котла
2. Хромато-масс-спектрометрическое исследование образцов
3. ГХ-анализ нетерпеноидных компонентов эфирных масел ряда лекарственных растений
4. Оценка возможностей нестандартной идентификации некоторых компонентов исследуемых образцов с использованием топологических индексов.

Объекты исследования: Для определения возможностей системного подхода при исследовании органических соединений, содержащихся в сложных по составу объектах, нами рассмотрены следующие образцы:

1. Отработанные топливные масла от различных типов двигателей
2. Отложения с узлов тепловой станции
3. Эфирные масла ряда растений (базилика (*OcimumBasilicum*), листья гвоздики (*EugeniaCaryophyllata*), душицы (*OriganumvulgareL.*), майорана (*OriganummajoramaL.*), чабреца (*ThymusserpyllumL.*), тимьяна (*ThymusVulgaris*), фенхеля (*FoeniculumVulgare*) и аниса (*PimpinellaAnisum*)).

По каждому из объектов решались конкретные практические задачи. Отработанные топливные масла изучались, как возможные ингибиторы коррозии. Отложения, контактирующие с паровой водой, анализировали для определения в них следов органических аминов (диэтилгидроксиламина,

циклогексиламина, 2-аминоэтанола, (Z)-N-9-октадеценилпропан-1,3-диамина). В эфирных маслах определяли количественное содержание действующих веществ.

Методы исследования. При выполнении работы использовали изучение и анализ литературных данных, методы высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярной газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, тополого-графовый подход.

Научная новизна: В работе впервые отработанные топливные масла были проанализированы для установления причины их ингибирующей способности. А также впервые образцы отложений с объектов, использующих паровую воду, проанализированы на наличие в них новых реагентов для обработки воды – пленочных аминов. В работе показаны возможности топологических индексов для нестандартной идентификации соединений в хроматографическом анализе. Для ВЭЖХ корреляции «топологический индекс – удерживание» получены впервые.

Практическая значимость: Установлено, что ингибирующее действие отработанных топливных масел, по всей видимости, обусловлено остаточными присадками, что позволит далее планировать их использование в качестве ингибиторов коррозии. Работа по изучению возможного присутствия остаточных пленочных аминов в отложениях узлов паровых котлов выполнялась по техническому заданию компании «ТЭХ-групп». Полученные корреляции «ТИ – физико-химическое свойство» обладают прогностической способностью и могут использоваться для прогнозирования свойств в группах структурных аналогов.

Апробация работы и публикации: Результаты работы докладывались на VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и IV Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) и опубликованы в

тезисах докладов этих конференций. Результаты анализа отложений в виде технического отчета переданы в компанию ТЭХ-групп.

Научные положения и результаты исследования, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования 4 проб отработанных топливных масел, рассматриваемых в качестве потенциальных материалов с ингибирующими свойствами

2. Качественная и количественная оценка содержания пленочного амина в отложениях с узлов паровой системы, полученная в рамках системного подхода

3. Количественное определение основных действующих компонентов нетерпеноидной фракции эфирных масел ряда лекарственных трав

4. Корреляционные зависимости «топологический индекс – физико-химическое свойство» и «топологический индекс – хроматографическое удерживание» и их возможности для нестандартной идентификации.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, глав, общих выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 76 страницах, содержит 46 рисунков, 26 таблиц, библиографию из 33 наименований и 3 приложений. Общий объем работы 88 страниц.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Химический состав масел

1.1.1 Топливные масла

Масла, получаемые очисткой масляных дистиллатов и полугодронов, состоят в основном из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с примесями сернистых и кислородсодержащих соединений, в т.ч. нафтеновых кислот.

Примеси удаляются путем дополнительной очистки, в результате которой в составе масел остаются только три класса соединений: парафины и углеводороды нафтенового и ароматического строения.

Парафиновые углеводороды представляют собой открытые углеродные цепочки с присоединенными к ним атомами водорода. Данный класс углеводородов зачастую удаляют из масел из-за их открытого строения и отсутствия колец в молекуле, вследствие чего они обладают высокой температурой плавления.

Нафтеновые углеводороды представляют собой нафтеновые кольца, которые могут быть соединены с углеродными цепями открытого строения. Чем меньше нафтеновых колец в составе молекулы углеводорода, тем ниже удельный вес и коэффициент рефракции и лучше индекс вязкости.

Ароматические углеводороды, входящие в состав масел, обладают высоким удельным весом и низким индексом вязкости. Увеличение числа ароматических колец в молекуле увеличивает склонность масла к коксуемости. Соответственно, их уменьшение улучшает ингибирующие свойства, что является полезным свойством для топливных масел. [2]

Моноциклы нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными углеродными цепями отличаются хорошей химической стабильностью. Так-

же процесс окисления замедляется наличием в маслах смолистых и серосодержащих соединений, содержание которых в целевом продукте регулируется степенью очистки. При глубокой очистке для улучшения эксплуатационных свойств масел в их состав добавляют различные присадки.

Присадки добавляют к топливным маслам в количестве до 10-12% для улучшения необходимых показателей качества и снижения расхода масел. В табл. 1 приведен список наиболее распространенных присадок и дана оценка их качеству по пятибалльной шкале (5 - отлично, 4 – хорошо, 3 – удовлетворительно, 2 – слабо, 1 – неудовлетворительно и 0 – плохо). [1]

Таблица 1. Наиболее распространенные присадки топливных масел

Присадка	Свойства*						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Алкилфенольные	2	1	2	2	3	3	3
Алкилсалицилатные:							
низкощелочные	4	1	2	1	4	1	1
щелочные	4	1	5	4	4	3	3
Сульфатные:							
нейтральные	3	3	0	3	0	1	1
средне- и высокощелочные	4	5	5	4	0	1	1
Диалкилдитиофосфатные и диалкилфенилдитиофосфатные	0	1	0	4	4	4	4
Сукцинимидные	4	5	3	1	3	1	1

*Свойства: А – моющие, Б – диспергирующие, В – нейтрализующие, Г – антикоррозионные, Д – антиокислительные, Е – противоизносные, Ж – противозадирные.

Амины, сульфиды, различные металлоорганические, сернистые, фосфорные и нитросоединения широко используются в качестве антиокислительных присадок. [2]

Характерный состав топливных масел представлен в табл. 2. [4]

Таблица 2. Характерный состав моторных масел.

Компонент	% по объему
Базовое масло	86
Ингибитор коррозии (диалкилдитиофосфат цинка)	1
Моющие присадки (сульфонаты бария и кальция)	4
Многофункциональные добавки (полиметилметакрилат)	4
Модификатор вязкости (полиизобутилен)	5

1.1.2 Эфирные масла

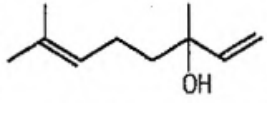
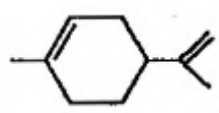
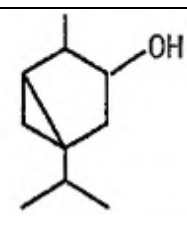
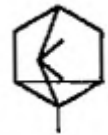
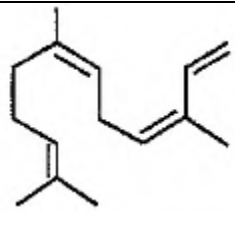
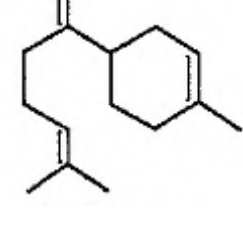
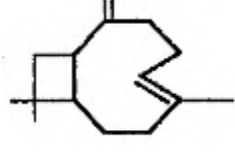
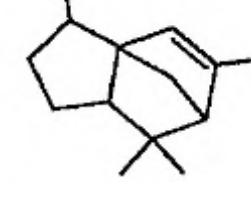
В процессе развития и роста растений в их составе образуются эфирные масла, представляющие собой многокомпонентные жидкие смеси органических соединений, обладающие характерным запахом. [12]

В химическом составе эфирных масел насчитывается от нескольких десятков до нескольких сотен компонентов, среди которых выделяются макрокомпоненты (от одного до нескольких десятков процентов) и микрокомпоненты (десятые, сотые и даже тысячные процента). Именно макрокомпоненты и определяют ценность эфирного масла и его запах. Но присутствие в составе масел микрокомпонентов в количествах, превышающих нормы, может стать причиной неприятного запаха или жгучего вкуса.

Химический состав эфирных масел представляет собой группу терпенов (углеводороды с общей формулой $(C_5H_8)_n$) и терпеноидов - их кислородными производными, а также множеством веществ ароматического и алифатического рядов. [12, 13]

Терпены в составе эфирных масел представлены монотерпенами $(C_5H_8)_2$ и сесквитерпенами $(C_5H_8)_3$. Различные их виды представлены в табл. 3. [13]

Таблица 3. Виды терпеновых соединений

Тип	Представитель	Строение	Источник
Монотерпены			
Ациклические	Линалоол		Лаванда, Кориандр
Моноциклические	Лимонен		Кожура цитрусовых
Бициклические	Туйиловый спирт		Полынь
Трициклические	Трициклен		
Сесквитерпены			
Ациклические	Фарнезен		Цитронелла
Моноциклические	Бисаболен		Бергамот
Бициклические	Кариофиллен		Гвоздика
Трициклические	Цедрен		Можжевельник

1.2 Физико-химические характеристики масел

1.2.1 Топливные масла

1.2.1.1 Старение масел

Отработавшее несколько часов в моторе масло уже отличается от свежего по внешнему виду. Масло темнеет, и в тонком слое в проходящем свете в нем легко различаются взвешенные углеродистые частицы. [2]

Моторное масло имеет свойство стареть, т.е. менять свои первоначальные характеристики в процессе эксплуатации в двигателях внутреннего сгорания под воздействием различных факторов. В табл. 4 можно ознакомиться с изменением основных характеристик масел в процессе 50-часовой работы в автомобильном двигателе.

Таблица 4. Изменение свойств масел после 50-часовой работы в автомобильном двигателе

Константы	Автол I		Автол II		Автол III		Машинное с брайтстоком	
	свежий	отработанный	свежий	отработанный	свежий	отработанный	свежий	отработанный
Удельный вес при 15°C	0,899	0,897	0,902	0,899	0,930	0,928	0,898	0,898
Температура вспышки, °C	210	105	204	103	212	99	198	104
Вязкость, E ₃₀	9,70	7,30	10,03	8,55	14,50	9,45	9,61	10,6
Кислотное число, мг КОН	0,12	0,67	0,10	0,99	0,21	0,70	0,41	0,88
Асфальтены, %	-	0,15	-	0,32	-	0,42	-	0,92
Несгораемые примеси, %	нет	0,01	нет	0,06	нет	0,07	нет	-
Смолы, %	8,0	10,6	6,4	20,5	10,0	22,8	11,6	15,4
Карбены, %	-	нет	-	0,06	-	0,80	-	0,92
Примесь топлива, %	-	3,2	-	3,2	-	2,9	-	3,3

Основные процессы, влияющие на процесс старения масла: окисление углеводородов, входящих в состав масла, работа присадок, увеличение в масле содержания продуктов неполного сгорания топлива, пыли, воды, частиц, образующихся за счет износа деталей двигателя.

В процессе старения изменяется большинство показателей качества масел. Старение сопровождается увеличением вязкости, снижением температуры вспышки, повышенной коксуемостью, зачастую наличием воды, продуктами износа, нерастворимого осадка в составе масла.

В результате взаимодействия продуктов неполного сгорания топлива, фильтрующих элементов и деталей двигателя с присадками, а также реакций разложения, изменяется концентрация, строение и, соответственно, эффективность последних. Уменьшение концентрации моющих присадок влечет за собой увеличение количества кислых продуктов в составе масла, что напрямую влияет на коррозию и износ деталей двигателя.

Моторные масла, загрязняемые в процессе работы топливом, значительно быстрее теряют свою эффективность за счет накопления в составе продуктов окисления. Наиболее опасным для масел считается попадание в его состав легких дизельных фракций, которые обладают достаточно низкой стабильностью к окислению. [3]

1.2.1.2 Изменение химического состава топливных масел в процессе эксплуатации

Свежее масло изменяет свой химический состав в результате реакций окисления, нитрования, разрыва полимерных цепочек, распада металлоорганических связей и других процессов. Причинами таких изменений являются механические нагрузки и высокий температурный режим двигателя. Основные химические изменения в маслах вызваны нагревом и окислением. Минимальные температуры распада углеводородов в моторных маслах 300-

315°C. Продукты окисления, такие как кислоты, сложные эфиры, ПАУ, смолы и асфальтены, образуются при более низких температурах. В результате окисления масла в двигателе образуются растворимые кислотные соединения и нерастворимый осадок. Лабораторные исследования показали, что окисление парафинов происходит следующим образом: Парафиновые углеводороды → гидропероксид → вода + кетон → карбоновой кислоты + альдегиды

Альдегиды с низкой молекулярной массой представлены формальдегидом, ацетальдегидом, пропионовым альдегидом и др. Эти соединения могут быть окислены до кислот, растворимых в воде. В результате образования карбоновых кислот масло теряет свою коррозионностойкость. [4]

Методом спектрометрии (прибор Spectroil Q100, предназначенный специально для анализа проб нефти) определено изменение содержания металлов и различных добавок в составе свежего и отработанного масел. На рис. 1 показано увеличение содержания металлов в процессе эксплуатации моторного масла. Наибольший прирост наблюдается за медью и железом. Эти два элемента, как правило, используются в качестве строительного материала двигателя.

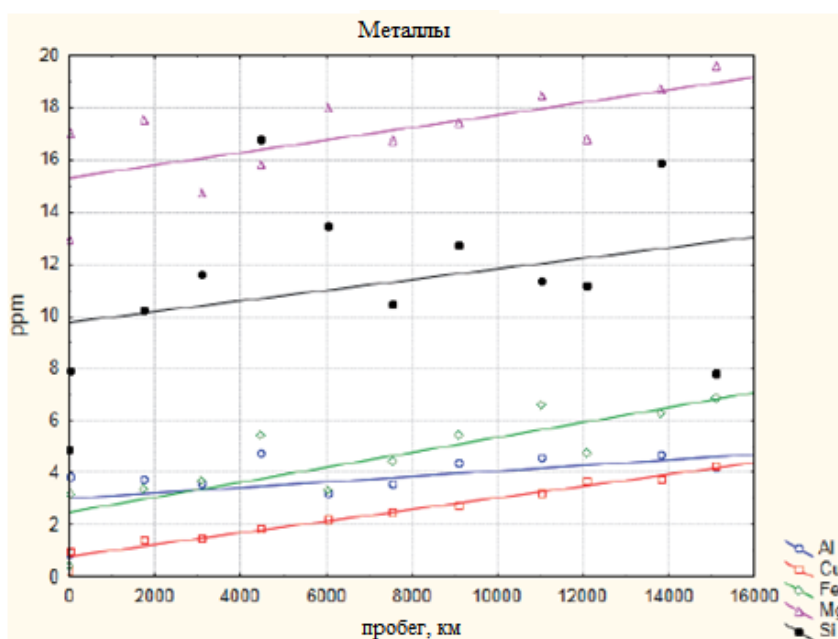


Рисунок 1. Изменение содержания металлов в процессе эксплуатации масла

Рис. 2 демонстрирует снижение содержания некоторых химических элементов, используемых в качестве присадок к маслам. Бор, содержание которого резко уменьшается, является элементом, используемым в составе антикоррозионных присадок.

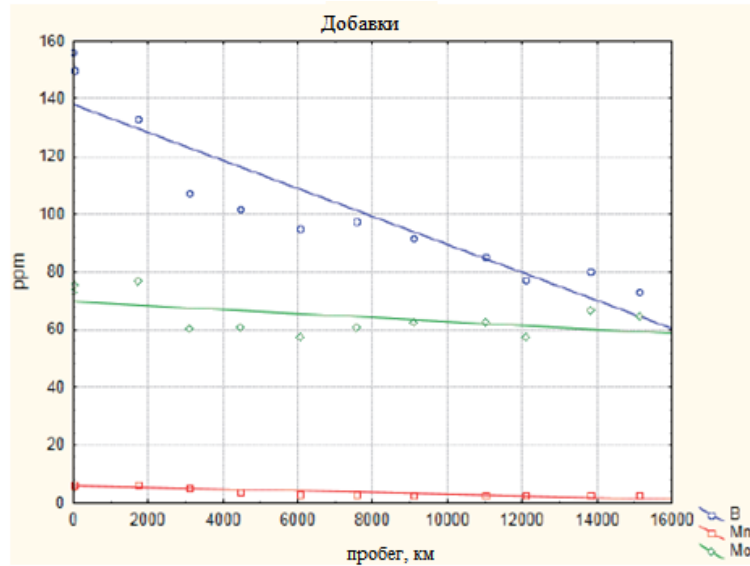


Рисунок 2. Уменьшение содержания добавок в моторном масле

На рис. 3 представлена динамика содержания фосфора и цинка. Фосфор обычно содержится в присадках к маслам, а цинк используется в качестве строительного материала двигателя.

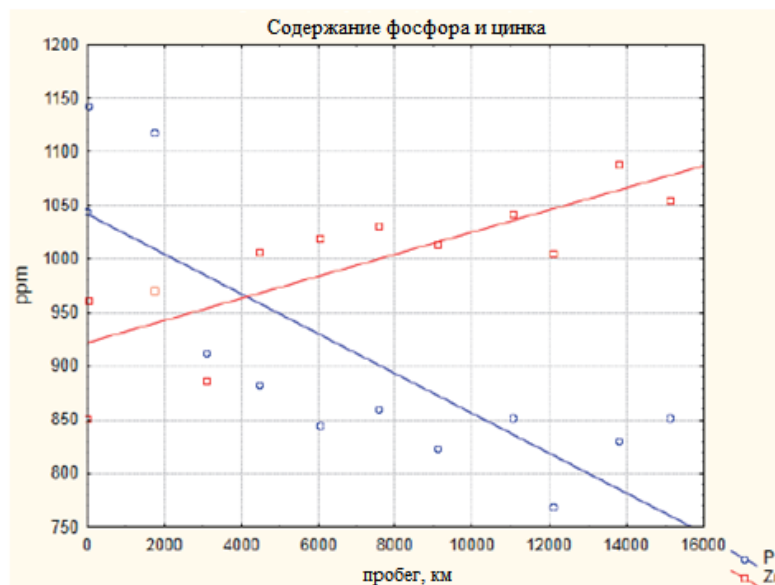


Рисунок 3. Содержание P и Zn

С графиков видно увеличение содержания в масле загрязняющих элементов (металлов) и уменьшение содержания нефтяных добавок (моющих присадок, диспергаторов, модификаторов трения и вязкости, антифризов, антиоксидантов и др.). [5]

1.2.1.3 Химический состав отработанных масел

Не существует точного описания химического состава отработанного масла, так как он напрямую зависит от состава исходной нефти, процессов ее очистки, наличия добавок и продолжительности времени его использования. В целом, моторные масла содержат в своем составе небольшое количество бензинов, добавки (синтетические моющие средства, диспергаторы, ингибиторы окисления, ингибиторы коррозии и присадки), N-, S-соединения, металлы (Pb, Zn, Ca, Ba, Mg) и широкий диапазон ароматических и алифатических углеводородов с длинными УВ-цепями (C₁₅-C₅₀). До сих пор не определены преобладающие в составе отработанных масел органические соединения. Тем не менее, выделены несколько классов соединений, обычно присутствующих в составе отработанных масел: алифатические соединения и структуры моно-, ди-, три-, полиароматических колец. Алифатические соединения составляют около 73-80% от общего веса использованного масла. Эта фракция состоит из алканов и циклоалканов (1-6 колец). Моно- и диароматические соединения составляют еще 11-15% и 2-5% от общего веса соответственно. Процентное содержание углеводородов в отработанном масле показано на рис. 4.

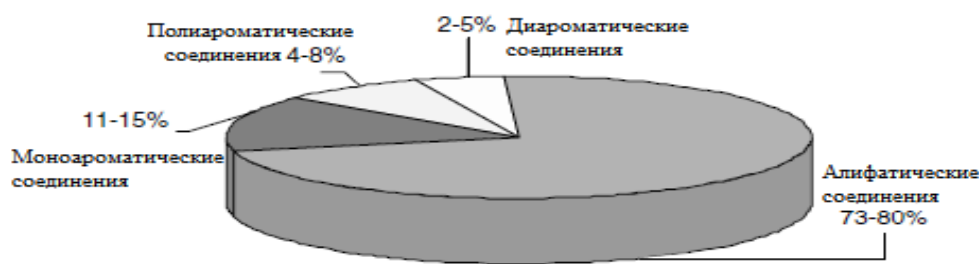


Рисунок 4. Химический состав углеводородов в отработанном моторном масле

Примерами общих моноароматических структур, входящих в состав отработанных масел, является бензол и его производные: толуол, ксилол, этилбензол (рис. 5).

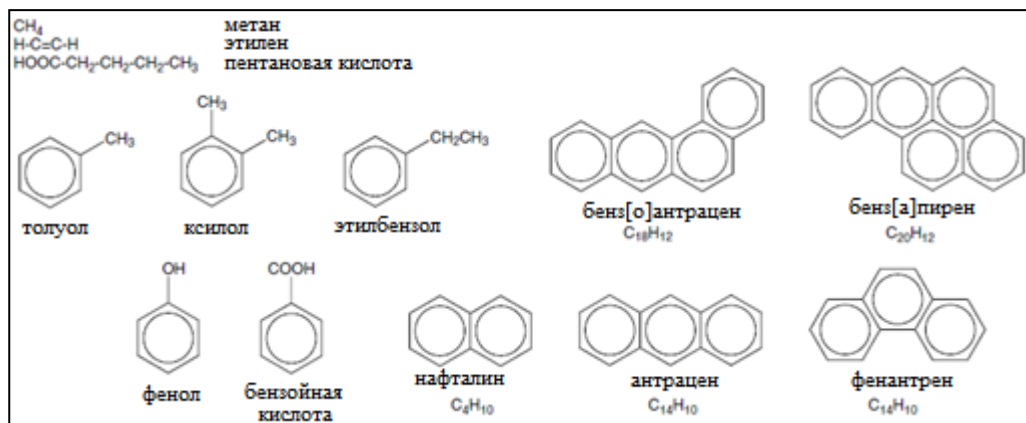


Рисунок 5. Химические структуры некоторых важных алифатических и ароматических соединений в отработанном масле

По сравнению со свежим отработанное масло содержит высокий процент полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Их концентрация может быть в 34-190 раз выше, чем в свежем моторном масле. В отработанных маслах также увеличена концентрация тяжелых металлов. Наличие их обуславливается составом исходной нефти, присадок, износом деталей двигателя и контактом масла с топливом. Было обнаружено около 13 металлов в составе отработанных масел, концентрация которых была в десять и более раз выше, чем в сырой нефти. [4]

Отработанные топливные масла могут повторно использоваться в работе двигателя после предварительной очистки.

Процесс регенерации отработанных топливных масел должен включать в себя стадии отстоя, фильтрации, центрифугирования, очистки химическими реагентами, очистки отбеливающими землями или различные их комбинации. [2]

1.2.2 Эфирные масла

1.2.2.1 Химический состав и некоторые физические константы исследуемых эфирных масел

Эфирное масло душицы обыкновенной (*Origanum vulgare* L.) – прозрачная жидкость, от буровато- до светло-желтого цвета, с сильным ароматическим запахом и острым вкусом. $D^{15}=0,8688-0,901$; α =от $-20,2^\circ$ до $-39,7^\circ$; $n_D^{20}=1,4949-1,5030$; к. ч.=1,28; эф. ч.=7,6. Компонентный состав данного эфирного масла представлен в табл. 5.

Таблица 5. Компонентный состав эфирного масла душицы обыкновенной

Компонент	Содержание, %
Фенол	28,3-44,25
в т.ч. тимол	2,2-6,7
Бициклические сесквитерпены	12,5
Спирты $C_{10}H_{18}O$	12,8-15,4
Геранилацетат	2,63

Для душицы обыкновенной зеленой характерно содержание фенолов около 60% (в т.ч. тимола 50%), р-цимола, терпенов (нитрозахлорид, нитролпиперидид), сесквитерпена, кариофиллена.

Чабрец (*Satureja hortensis* L.). Эфирное масло данного растения представляет собой жидкость от светло-желтого до зеленого цвета, приятную по запаху с константами: $D^{15}=0,887-0,912$; $n_D^{20}=1,4900-1,4954$; α = от $+0^\circ 14'$ до $-0^\circ 51'$; к. ч.=1,16-2,94; эф. ч.=3,03-6,34. В табл. 6 приведен химический состав масла чабреца.

Таблица 6. Компонентный состав эфирного масла чабреца.

Компонент	Содержание, %
Фенолы	12
Цимол	до 20
Карвакрол	30-42
Терпены	до 40

Бедренец анис (*Pimpinella anisum* L.)- масло бесцветное или слабозел-
 тое со сладким вкусом и запахом плодов аниса. Имеет следующие константы:
 $D^{15} = 0,979-0,991$; $n_D^{20} = 1,552-1,560$; $\alpha =$ от -2° до 0° . Содержит в своем составе
 анетол (80-90%), метилхавикол и анисовый кетон.

Душица майоран (*Origanum majorana* L.). Характеризуется следую-
 щими величинами: $D^{15} = 0,895-0,901$; $\alpha =$ от $+14^\circ 1'$ до $+23^\circ 4'$; $n_D^{20} = 1,4712 -$
 $1,4773$; к. ч. = $0,52 - 0,9$; эф. ч. = $18 - 30$.

В составе эфирного масла майорана присутствуют: фенолы (1-2%),
 терпены (около 40%), α -терпинеол, борнеол, терпинеол-4.

Тимьян обыкновенный (*Thymus serpyllum* L.). Прозрачное, светло-
 желтое эфирное масло, легкоподвижное. Характеризуется константами:
 $D^{15} = 0,8822-0,8826$; $\alpha =$ от $-3,24$ до -14° ; $n_D^{20} = 1,4800 - 1,4883$; к. ч. = $0,64 - 1,60$;
 эф. ч. = $9,62 - 15,15$.

Масло тимьяна из южного Казахстана содержит в своем составе до
 53% р-цимола с примесью $C_{10}H_{18}$, 1% карвакрола, тимола, незначительные
 количества сесквитерпена. В табл. 7 приведен подробный химический состав
 индийского масла.

Таблица 7. Компонентный состав эфирного масла тимьяна.

Компонент	Содержание, %
Фенолы	52,7
Терпеновые спирты	5
Цинеол	17
Терпены	8
Сесквитерпены (цингиберен и др.)	4

Фенхель лекарственный (*Fotniculum officinale* All/F/ vulgare Mill.).
 Бесцветное, с приятным запахом эфирное масло. Константы, характеризую-
 щие данное масло представлены в табл. 8.

Таблица 8. Изменения в константах эфирного масла фенхеля в течение вегетационного периода

Фазы развития	D^{20}	α_D	n_D	Фазы развития	D^{20}	α_D	n_D
Листья				Зонтики			
До цветения	0,905	+33	1,529	После цветения	0,929	+38	1,514
После цветения	0,885	+61	1,489	После завязи семян	0,948	+28	1,514
Начало завязи семян	0,867	+71	1,476	Молочная зрелость	0,959	+21	1,531
Молочная зрелость	0,865	+67	1,474	Мучная зрелость	0,966	+15	1,531
Мучная зрелость	0,859	+72	1,469				

Главными компонентами данного масла являются анетол (50-60%) и фенхон (10-12). Так же в фенхельном масле присутствуют фелландрен, лимонен, пинен, дипентен, фоеникулин $C_{14}H_{18}O$, камфен, анисовый альдегид, α -фелландрен, анискетон.

Базилик обыкновенный (*Ocimum basilicum* L.). Характеризуется следующими величинами: $D^{15}=0,8878-0,9258$; α =от -10 до $-14^{\circ}24'$; $n_D^{20}=1,4756 - 1,4960$; к. ч. = 0,17 - 1,68; эф. ч. = 4,56 – 17,2. Компонентный состав масла представлен в табл. 9 [14].

Таблица 9. Компонентный состав болгарского масла базилика

Компонент	Содержание, %
Цинеол	2,5
<i>l</i> -линалоол	40
Метилциннамат	15
Евгенол	0,3
Метилхавикол	33

1.3 Хроматографические условия исследования масел

1.3.1 Условия ВЭЖХ анализа топливных масел

В существующей системе контроля качества моторных масел отсутствуют методы анализа их компонентного состава, а основными контролируемыми характеристиками моторных масел являются их физико-химические свойства. Химический анализ не только позволит определять качество масла, но и установить причину его несоответствия нормативным требованиям.

На данный момент контроль качества топливных масел включает в себя оценку их физико-химических свойств. Методы анализа компонентного состава моторных масел, способные определять качество и соответствие нормативным требованиям, на сегодняшний день применения не нашли. [6]

1.3.1.1 Условия анализа базовых минеральных масел

Анализ базовых масел по методике [7] проводился в условиях:

- колонка КАХ-5-80-5, заполненная Силасорбом-600;
- элюент – гексан;
- расход элюента 150 мкл/мин.;
- длины волн 210, 220, 230 и 254 нм;
- температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Получение пробы для хроматографического анализа: 5 мл исследуемого масла, экстрагированного 10 мл раствора «ацетонитрил-вода» (объемное соотношение 80:20), помещают в делительную воронку и встряхивают в течение 10-15 минут. После расслаивания, фазы разделяют. К 1 мл оставшегося масла добавляют 10 мл гексана. Полученную пробу вводят в хроматограф.

Различия молекулярно-массового распределения базовых моторных масел хорошо видны в хроматограммах (рис. 6 и рис. 7). [7]

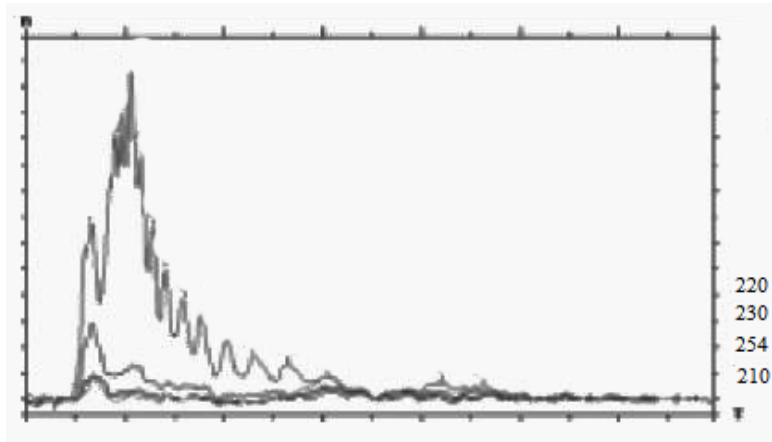


Рисунок 6. Хроматограмма базового масла И-20 в гексане

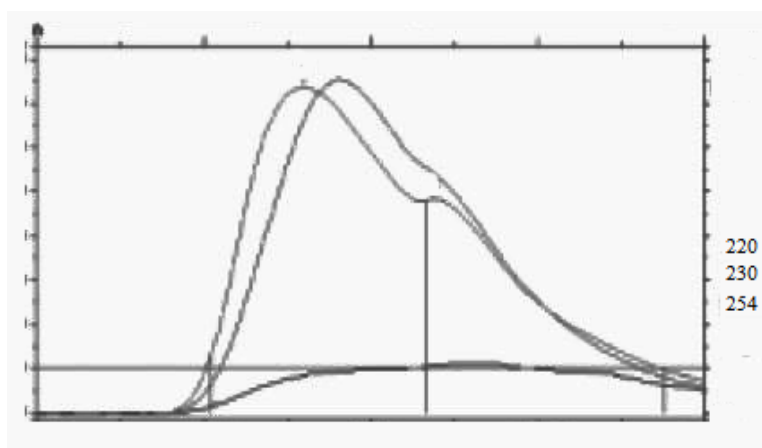


Рисунок 7. Хроматограмма базового масла И-40 в гексане

Осуществлять контроль качества моторных масел, проводить групповое разделение углеводородов и определять ароматические углеводороды в маслах позволяет метод нормально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Хроматографические условия:

- хроматограф МИЛИХРОМ-4;

- стальная колонка 62×2 мм, заполненная гидроксिलированным силикагелем силасорб-600;

- подвижная фаза - осушенный н-гексан;

- объект анализа – исходное и отработанное моторное масло ВМ-4.

Подготовка пробы: к 1 мл масла приливают 50 мл воды и встряхивают в делительной воронке в течение 15 минут. Органическую фазу отделяют через 24 часа после добавления в делительную воронку 10 мл гексана. Затем к 2 мл полученного органического слоя приливают 10 мл осушенного гексана. В количестве 1 мл полученный масляный раствор вводят в колонку.

Выбран нормально-фазовый вариант ВЭЖХ, который позволяет по количеству бензольных колец в молекуле разделять ароматические углеводороды на хроматографические зоны.

На рис. 8 представлена хроматограмма модельной смеси ароматических углеводородов, содержащих в своем составе различное число колец: бензол, нафталин, дифенил, фенантрен, тетрафен. При правильно подобранных условиях наблюдается хорошее разделение смеси на отдельные компоненты.

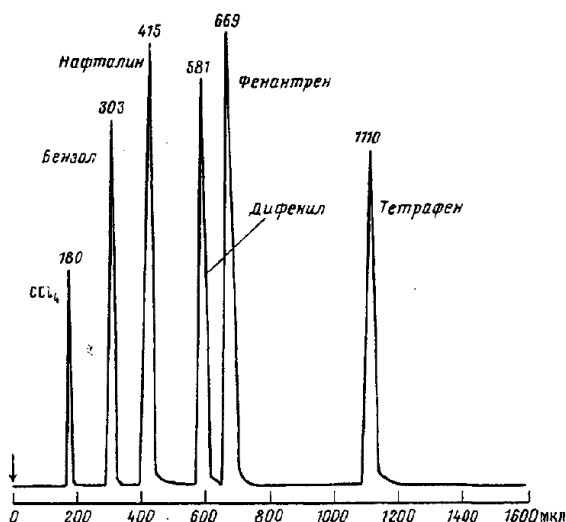


Рисунок 8. Хроматограмма модельной смеси

Хроматограмма исходного масла ВМ-4, проанализированного в тех же условиях, представлена на рис. 9. Хроматографические пики значительно расширены из-за полиметил- и алкилзамещенных ароматических углеводородов, отсутствующих в модельной смеси, но содержащихся в составе исследуемого масла. Эти углеводороды в колонке данного типа удерживаются слабее незамещенных ароматических углеводородов. Полное разделение хроматографических пиков добиться практически невозможно. Но, сопоставив хроматограммы модельной смеси и исходного масла, можно определить какой группе углеводородов соответствует каждый пик (в зависимости от числа бензольных колец).

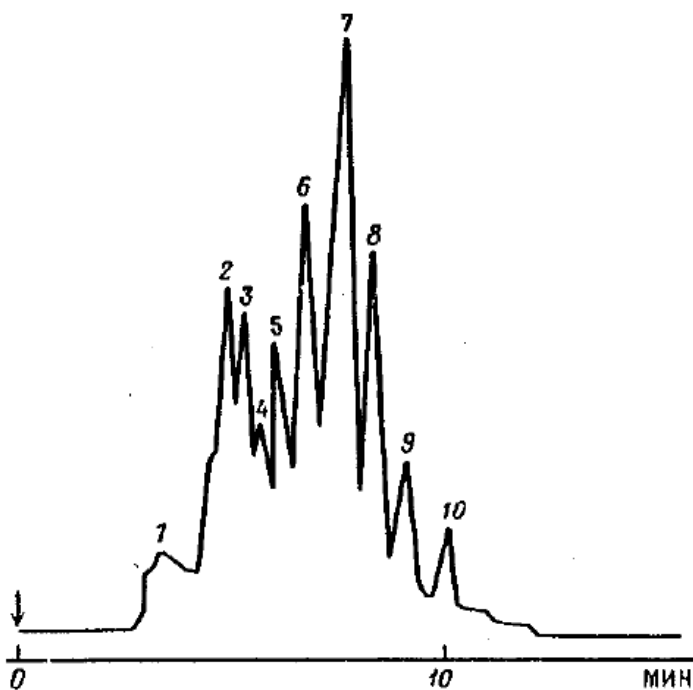


Рисунок 9. Хроматограмма исходного масла ВМ-4

Хроматограмма отработанного масла ВМ-4 представлена на рис. 10. Отсутствие бензольной фракции объясняется повышенной температурой эксплуатации масла. Образование более стойких структур, результатом которого стали процессы разложения, полимеризации и ароматизации, объясняет лучшее разделение пиков на хроматограмме. [8]

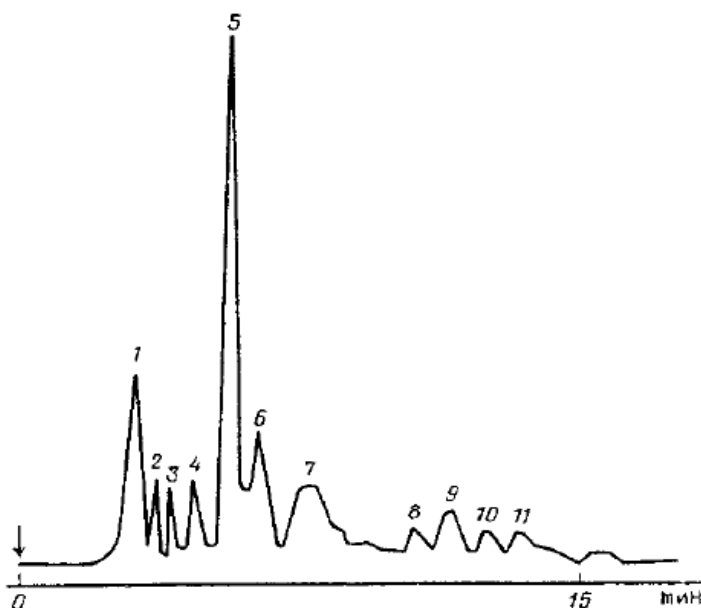


Рисунок 10. Хроматограмма отработанного масла VM-4

Также известен метод ВЭЖХ определения ароматических углеводородов в составе масел с использованием колонки, модифицированной серебром (250 мм×4,6 мм внутренний диаметр, размер частиц 5 мкм). Образцы масел растворяли в гексане до концентрации 10,000 мг/л. Подвижная фаза задавалась программой: гексан 0-6 мин и 6-15 мин ацетон. Скорость потока составляла 1 мл/мин. [9]

1.3.1.2 Условия анализа присадок к моторным маслам

Хроматографические условия для анализа присадок:

- хроматографическая колонка КАХ6-80-5, заполненная Сепароном С18;
- элюент «ацетонитрил-вода» в соотношении 80:20 по объему;
- расход элюента 150 мкл/мин;
- длины волн 210, 230, 254 и 280 нм;
- температура окружающей среды $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Подготовка пробы: 1) к 5 мл гексана добавляют 5 мл исследуемой присадки. 2 мл полученного раствора помещают в делительную воронку, добавляют 10 мл раствора «ацетонитрил-вода» (объемное соотношение 80:20) и встряхивают на встряхивающей машине 10 минут. Полученный водоацетонитрильный экстракт фильтруют.

2) 1 г присадки добавляют к 10 мл раствора «ацетонитрил-вода» (80:20), помещают полученный раствор в делительную воронку и встряхивают в течении 10 мин. Водоацетонитрильный экстракт фильтруют.

Хроматограммы присадок представлены на рис. 11 и рис. 12. Хроматографические и спектральные характеристики некоторых присадок для данных условий представлены в табл. 10.

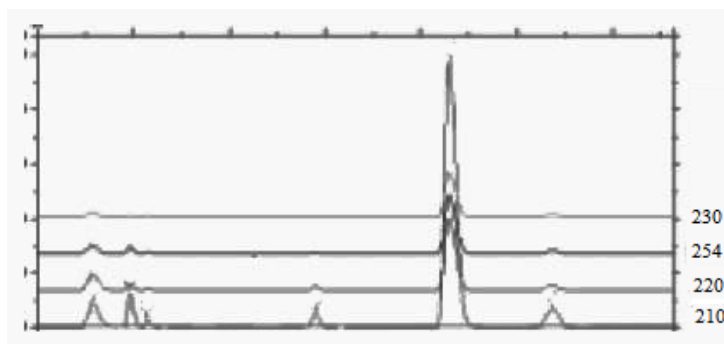


Рисунок 11. Хроматограмма водо-ацетонитрильного экстракта присадки Infinium T 4405.

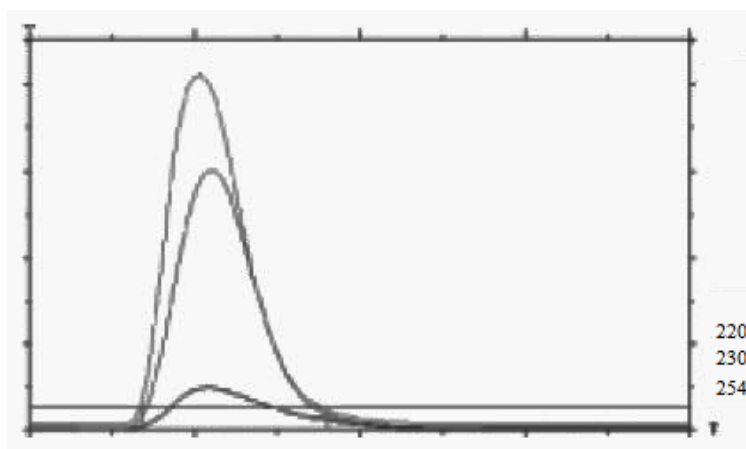


Рисунок 12. Хроматограмма экстракта присадки Д-157

Таблица 10. Хроматографические и спектральные характеристики некоторых присадок

Название присадки	Удерживаемый объем основных пиков, мкл	Спектральное отношение 230нм/210нм	Спектральное отношение 280нм/210нм
Агидол	795	0,30	0,13
Ионол	820	0,32	0,14
Фриктол	652	0,87	0,29
Infineum T 4405	1290	0,28	0,17
Хайтек 320	535	0,17	0,03
	586	0,20	0,04
Хайтек 8610	174	0,35	0,01
	696	0,26	0,12
Хайтек 521F	675	0,29	0,15
Хайтек 8204	157	0,33	0,0
	385	0,20	0,75
Хайтек 9250	159	0,37	0,0
	405	0,24	0,87
Майкосойл-Депрессор	689	0,27	0,2
EMCARATE 1110	668	0,24	0,11
Infineum C 9353	195	0,32	0,05

Данные хроматографические условия могут быть использованы для исследования компонентов присадок к моторным маслам, а также для стандартизации распределения компонентов, являющихся смесью полимеров и олигомеров. [7]

В статье [6] приводятся результаты исследований условий ВЭЖХ для определения дитиофосфатов цинка в моторных маслах различных марок. Присадки, содержащие дитиофосфаты цинка, используются практически у

всех производителей моторных, промышленных и трансмиссионных масел. Наиболее эффективное выделение присадки из масел достигается использованием в качестве сорбента силикагеля и С18.

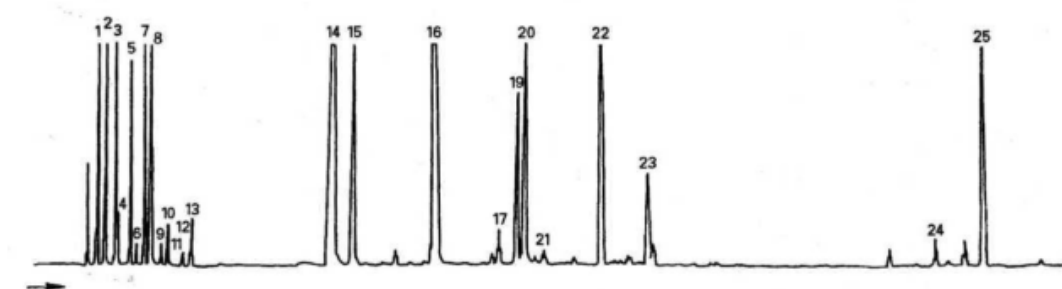
1.3.2 Условия ГЖХ анализа эфирных масел

В работе [40] применен метод капиллярной газо-жидкостной хроматографии для определения химического состава эфирных масел орегано и чабреца.

Анализ проводился на хроматографе Кристалл 2000М. Детектор пламенно-ионизационный, колонка капиллярная SPB-1 (50 м × 0,32 мм со слоем фазы 0,25 мкм). Изменение температуры колонки программировалось от 60-250°C со скоростью 8°C/мин.

Метод ГЖХ анализа эфирных масел применяется для быстрой оценки качества и подлинности эфирного масла. Анализ в работе [41] проводился на хроматографе «Цвет-800». Детектор пламенно-ионизационный, колонка капиллярная длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм, неподвижная фаза – Seclosil В. Изменение температуры программировалось от 70-200°C. Идентификация основных компонентов проводилась путем сравнения времен удерживания компонентов пробы с временами удерживания стандартных веществ.

На рис. 13 и 14 представлены хроматограммы эфирного масла шалфея, полученные методом ГЖХ с использованием двух фаз: полиэтиленгликоля 20000 (полярная фаза) и OV 1701 (аполярная фаза) [42].



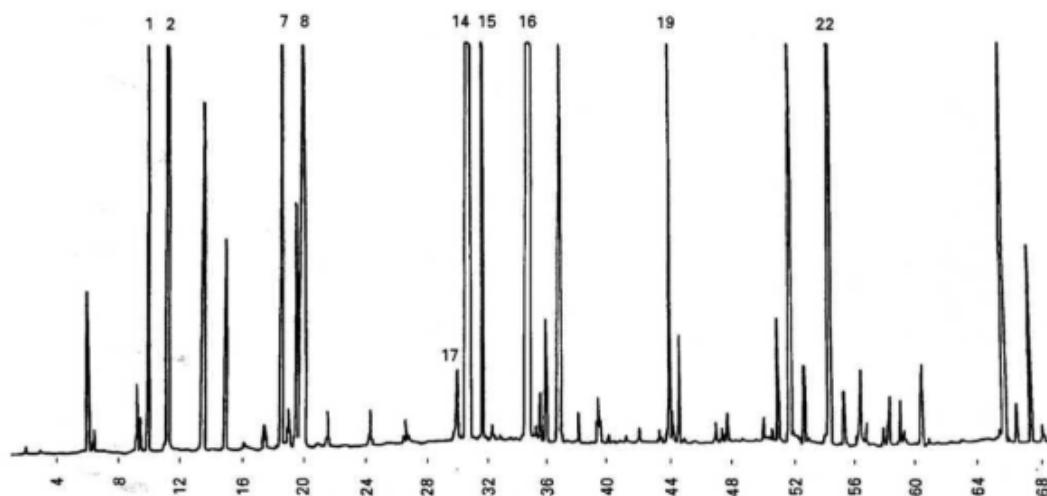
Обозначение пиков

1 α-Пинен	14 α-Туйон
2 Камфен	15 β-Туйон
3 β-Пинен	16 Камфора
4 Сабинен	17 Линалоол
5 Мирцен	18 Линалилацетат
6 α-Терпинен	19 Борнилацетат
7 Лимонен	20 β-Кариофиллен
8 1,8-Цинеол	21 Терпинен-4-ол
9 цис-Оцимен	22 α-Гумулен
10 γ-Терпинен	23 α-Терпинеол + борнеол
11 транс-Оцимен	24 Кариофиллен оксид
12 пара-Цимол	25 Виридофлорол
13 Терпинолен	

Рабочие условия

Колонка: капиллярная колонка, кварцевое стекло, длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм.
 Стационарная фаза: полиэтилен гликоль 20000.
 Температура печи: начальная изотерма 70 °С в течение 15 мин, нагрев от 70 °С до 180 °С со скоростью 2 °С в минуту, окончательная изотерма 180 °С в течение 15 мин.
 Температура инжектора: 180 °С.
 Температура детектора: 200 °С.
 Детектор: пламенно-ионизационный.
 Несущий газ: водород, 0,5 бар.
 Объем инжектирования: 0,1 мм³.
 Отношение деления потока: 1/100.

Рисунок 13. Типичная хроматограмма эфирного масла шалфея в полярной фазе



Обозначение пиков

1 α-Пинен	14 α-Туйон
2 Камфен	15 β-Туйон
3 β-Пинен	16 Камфора
4 Сабинен	17 Линалоол
5 Мирцен	18 Линалилацетат
6 α-Терпинен	19 Борнилацетат
7 Лимонен	20 β-Кариофиллен
8 1,8-Цинеол	21 Терпинен-4-ол
9 цис-Оцимен	22 α-Гумулен
10 γ-Терпинен	23 α-Терпинеол + борнеол
11 транс-Оцимен	24 Кариофиллен оксид
12 пара-Цимол	25 Виридофлорол
13 Терпинолен	

Рабочие условия

Колонка: капиллярная колонка, кварцевое стекло, длина 50 м, внутренний диаметр 0,32 мм.
 Стационарная фаза: OV 1701
 Температура печи: начальная изотерма 70 °С в течение 15 мин, нагрев от 70 °С до 180 °С со скоростью 2 °С в минуту, окончательная изотерма 180 °С в течение 15 мин.
 Температура инжектора: 180 °С.
 Температура детектора: 200 °С.
 Детектор: пламенно-ионизационный.
 Несущий газ: водород, 0,5 бар.
 Объем инжектирования: 0,1 мм³.
 Отношение деления потока: 1/100.

Рисунок 14 Типичная хроматограмма эфирного масла шалфея в аполлярной фазе

1.4 Идентификация компонентов масел

1.4.1 Качественная и количественная оценка компонентов топливных масел в жидкой фазе

В источнике [10] имеется информация об анализе исходного и отработанного масел. Анализ включал газовую хроматографию/масс-спектрометрию (ГХ/МС) воднощелочной фракции масел, содержащей в себе водорастворимые продукты, и самих масел. Масла были также проанализированы с помощью ИК-спектроскопии для определения продуктов распада в маслах и получении информации о процессах окисления и истощения присадок. Сложный процесс деградации был оценен изменением общей оптической плотности масел различного времени эксплуатации в двигателе.

Новые масла различных производителей были проанализированы с использованием ГХ/МС для определения химического состава. Таблицы 11-15 содержат идентифицированные компоненты топливных масел, полученные путем прямого ввода проб.

Таблица 11. Основные компоненты, полученные в результате анализа жидкой фазы масла «Car and Driver»

Компонент	ppm
1-нонадецен	5,6
Бутиловый эфир бензойной кислоты	7,9
Генейкозан ($C_{21}H_{44}$)	13,7
Гексатриаконтан ($C_{36}H_{74}$)	8,5
Дифениламин	5,2
Октадекан ($C_{18}H_{38}$)	6,2
Тритетраконтан ($C_{43}H_{88}$)	4,9

Таблица 12. Основные компоненты, полученные в результате анализа жидкой фазы масла «Castrol»

Компонент	ppm
Гексатриаконтан (C ₃₆ H ₇₄)	5,1
Нонадекан (C ₁₉ H ₄₀)	6,4
Тритетраконтан (C ₄₃ H ₈₈)	6,7

Таблица 13. Основные компоненты, полученные в результате анализа жидкой фазы масла «Mobil»

Компонент	ppm
2,6-бис(1,1-диметилэтил)-фенол	1,8
Бутиловый эфир бензойной кислоты	75,9
Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆)	3,7
Дифениламин	6,1
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	4,1
Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	1,8

Таблица 14. Основные компоненты, полученные в результате анализа жидкой фазы масла «Pennzoil»

Компонент	ppm
1,3-диметилбензол	9,9
1,4-диметилбензол	23,1
2,6-бис(1,1-диметилэтил)-фенол	46,9
4-метилпентан-2-ол	59,4
Ди-т-бутилфенол	154,7
Этилбензол	5,7
Метилциклопентан	97,1
Три-т-бутилфенол	5,2

Таблица 15. Основные компоненты, полученные в результате анализа жидкой фазы масла «Valvoline»

Компонент	ppm
Дифениламин	4,6
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	3,7
Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)	10,7
Триаконтан (C ₃₀ H ₆₂)	6,5

Типы соединений, идентифицированные в новых маслах, представляют собой алканы и фенолы. Фенол и его соединения предположительно являются антиоксидантами, добавленными производителями для сохранности химического состава масла и предотвращения деградации. Тем не менее, количество фенолов у шести производителей существенно отличались. После 235 миль использования содержание соединений типа фенола значительно уменьшилось или же вовсе отсутствует.

На четырех образцах моторного масла Pennzoil, отобранного через различные промежутки времени был проведен полуколичественный анализ. Анализируемое масло является наиболее широко используемым в двигателях (класс вязкости 10W-30). Образцы отработанного были отобраны из легкового автомобиля 1996 Toyota Tercel с бензиновым двигателем с пробегом около 90000 миль вручную на 235, 4080, 8376 милях. Изменения в составе этих образцов по сравнению с новым маслом показаны в табл. 16. Истощение фенолов наблюдается после 235 миль и формирование нафталина - после 4080 миль.

Таблица 16 . Основные компоненты, полученные в результате анализа отработанного масла «Pennzoil»

Компонент	Время удерживания (мин)	235 миль	4080 миль	8138 миль
		ppm	ppm	ppm
Бензальдегид	14,57	1,24	2,92	3,32
1,2,3,4-тетрагидро-2-метилнафталин	16,68	-	-	4,2
1,2,3,4-тетрагидро-5-метилнафталин	18,35	-	-	6,0
2,6-бис(1,1-диметилэтил)-фенол	24,10	6,17	-	-
2,3,5,-триметилнафталин	27,10	-	0,97	1,05
2,3,6-триметилнафталин	27,20	-	1,91	2,01

Гетероциклические соединения, содержащие серу, азот и кислород, являются частью сложной смеси смазочного базового масла. Соединений серы, как правило, играют роль природных антиоксидантов, они могут разрушать промежуточные пероксидные соединения и останавливать цепной механизм окисления.

Тем не менее, когда количество всех серосодержащих соединений анализировали методом прямой пробы (рис. 15), никакой закономерности, объясняющей различия между новым и отработанным маслом, обнаружено не было. Можно было бы ожидать, что общее количество серы уменьшается, так как ее соединения участвуют в антиокислительных реакциях.

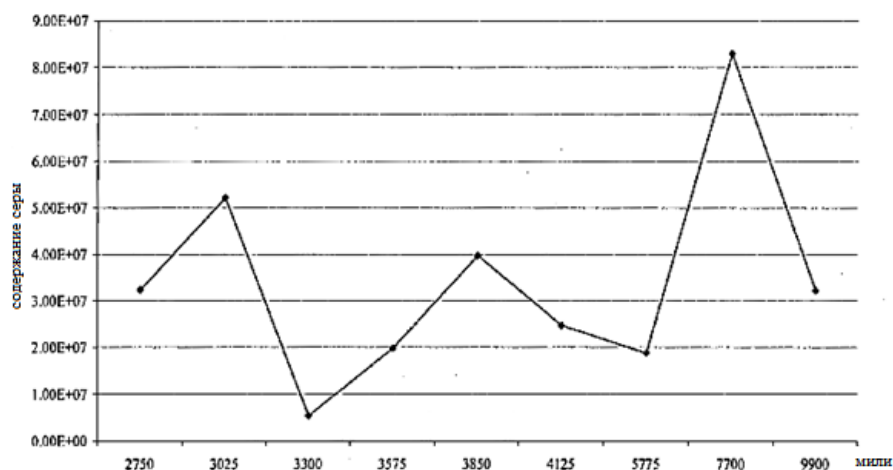


Рисунок 15. Изменение содержания серы в отработанных маслах в зависимости от времени работы двигателя (пробега).

Отработанные масла были проанализированы методом ИК-спектроскопии для быстрой идентификации типичных нефтепродуктов. Для того, чтобы оценить старение отработанных моторных масел в жидкой фазе, анализ проводился на пяти частотах: 2953, 2925, 2855, 1461, и 1377 cm^{-1} . Поглощения, связанные с карбонильными соединениями, не были найдены в данном анализе.

На рис. 16 показано поглощение при каждой частоте для анализируемых проб масел. Поглощение при каждой частоте уменьшается вместе с процессом старения масла. ИК-спектры показаны на рис.17.

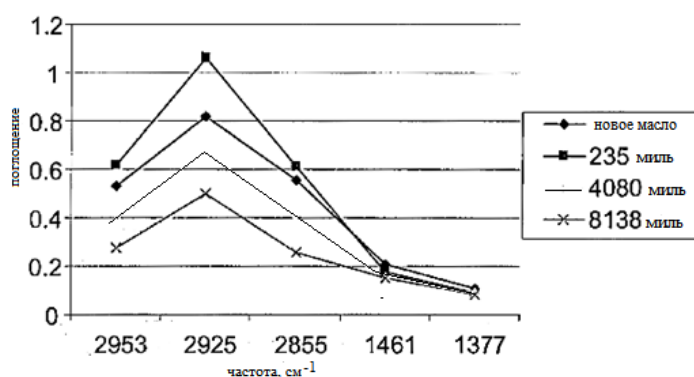


Рисунок 16. Зависимость величины поглощения от процесса старения масла при заданных частотах

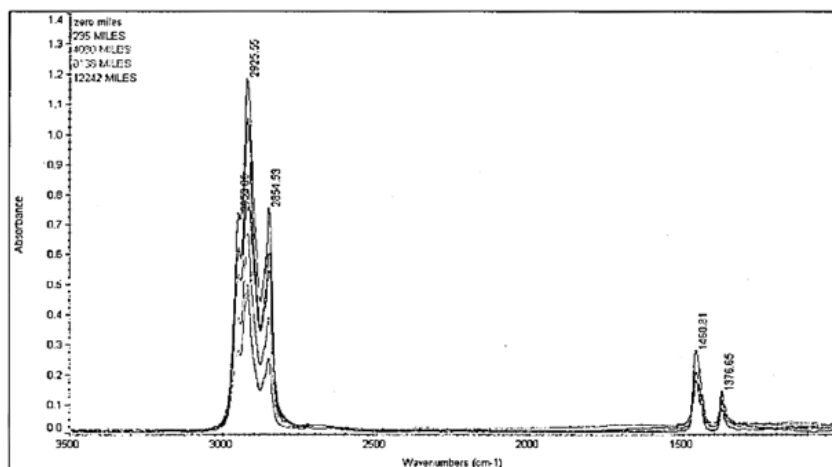


Рисунок 17. ИК-спектры исследуемых образцов

Метод прямой пробы моторных масел в ГХ/МС оказался недействительным в обнаружении различий между продуктами деградации новых и подержанных масел. Большие количества алканов, нафталинов, алифатических соединений и замещенных бензола, сделали новые и отработанные масла идентичными. Тем не менее, воднощелочная фракция, извлекаемая из масел, дала четкую дифференциацию между новыми и старыми маслами в ГК/МС анализе (рис. 18). Основные компоненты отработанного масла (8376 миль) приведены в табл. 17.

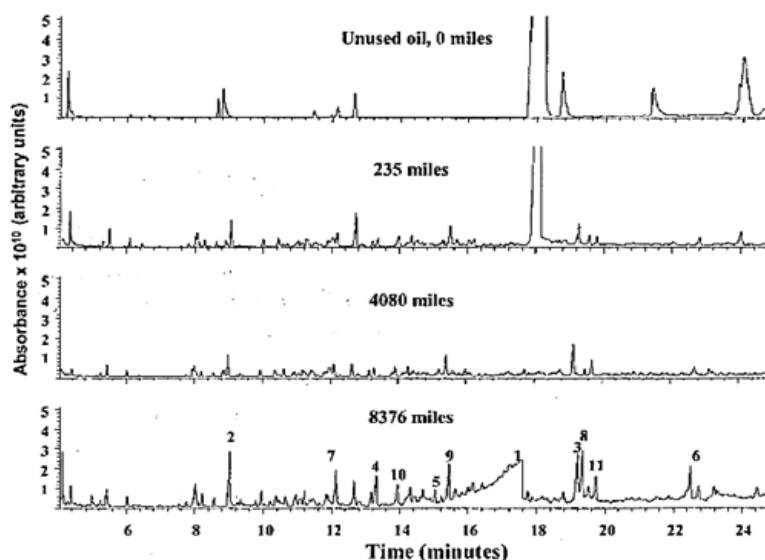


Рисунок 18. ГХ/МС анализ воднощелочной фракции исследуемых образцов масел

Таблица 17. Основные компоненты отработанного топливного масла (8376 миль)

№	Время удерживания (мин)	Компонент
1	17,74	Бензойная кислота
2	9,02	1,2,4-триметилбензол
3	19,2	1-метилнафталин
4	13,31	1,2,4,5-тетраметилнафталин
5	15,44	нафталин
6	22,5	7-гексадецен
7	12,12	1-этил-2,4-диметилбензол
8	19,74	2-метилнафталин
9	15,63	2-метил-1-бутенилбензол
10	13,93	2,3-дигидро-2-метиленден-1
11	19,52	тридецен

1.4.2 Качественная и количественная оценка компонентов эфирных масел

Идентификация и количественная оценка компонентов эфирных масел чаще всего производится методом ГХ/МС, т.к. данный метод не требует предварительной очистки анализируемой пробы от индивидуальных веществ. [16]

В табл. 18 представлены хроматографические условия для анализа некоторых эфирных масел.

Таблица 18. Хроматографические условия анализа эфирных масел

Название	Бергамотовое эфирное масло [17]		Эфирное масло хвои [18]	Эфирное масло сирени [19]	Эфирное масло тимьяна [20]
	Неполярная колонка	Полярная колонка			
Колонка	Капилляр в стекле, $l=25$ м, $d=0,32$ мм	Кварцевая капиллярная, $l=25$ м, $d=0,22$ мм	Кварцевая капиллярная $l=60$ м	Капиллярная $l=30$ м, $d=0,25$ мм	Кварцевая НР-5 $d=0,25$ мм
Неподвижная фаза	SE 52	Полиэтиленгликоль 20000	100% диметилсилоксан	ДВ-5	5%-дифенил-95%-диметилсилоксан
Температура термостата	Исх. 60°C ; кон. 160°C	Исх. 65°C 8 мин; кон. 200°C	Исх. 70°C ; кон. 150°C	Исх. 50°C ; кон. 250°C	Исх. 40°C ; кон. 270°C
Температура испарителя	280°C	230°C	250°C	250°C	280°C
Температура детектора	280°C	250°C		250°C	
Детектор	Пламенно-ионизационный				
Газ-носитель	гелий	водород		гелий	гелий
Вводимый объем	1 мм^3	$0,2\text{ мм}^3$		2мкл	

Типичные хроматограммы эфирного масла бергамота представлены на рис. 19 и 20.

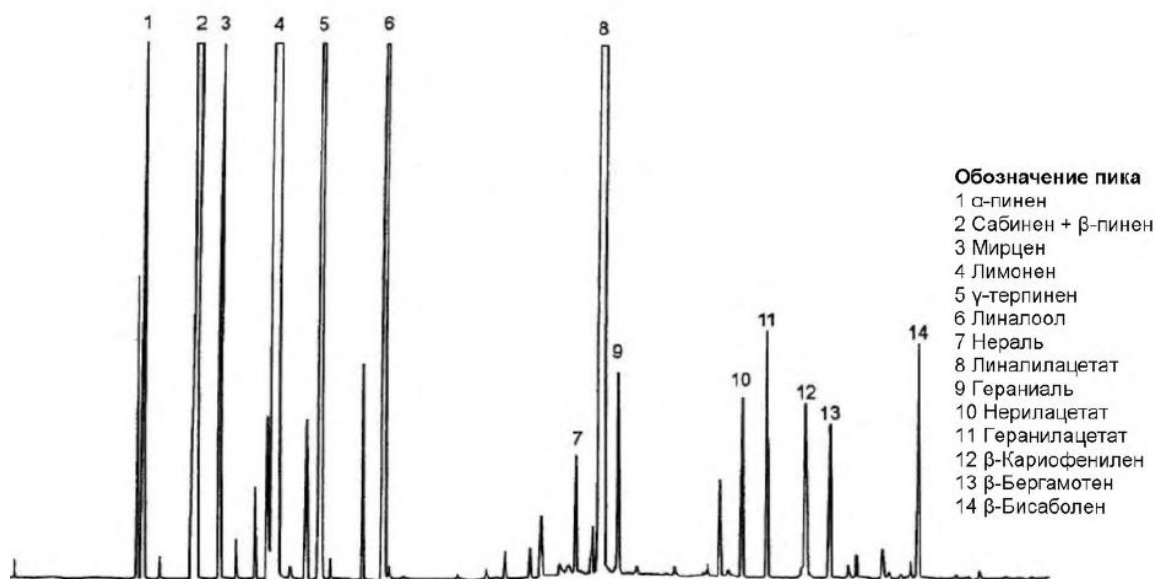


Рисунок 19. Хроматограмма анализа бергамотового масла в неполярной колонке

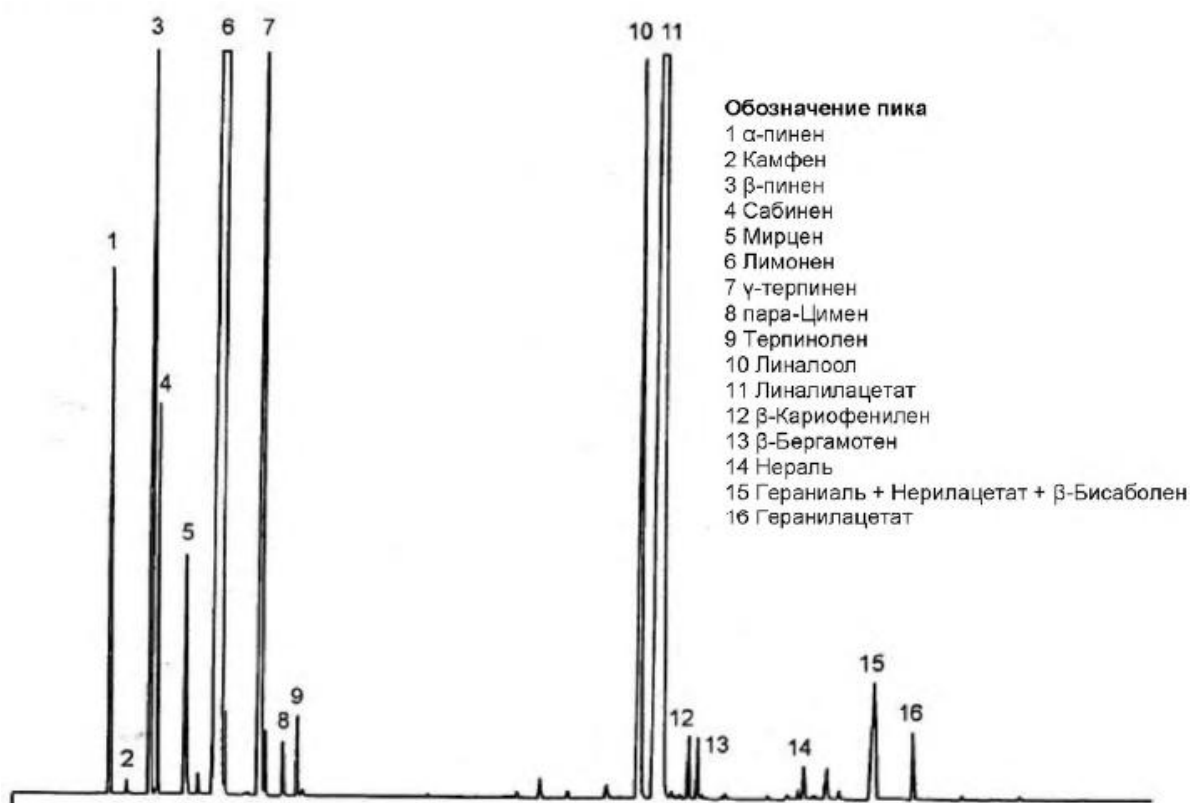


Рисунок 20. Хроматограмма анализа бергамотового масла в полярной колонке

Хроматографический профиль данного масла приведен в табл. 19.

Таблица 19. Хроматографический профиль бергамотового масла

Компонент	Минимальное, %	Максимальное, %
β -пинен	5,5	9,5
Лимонен	30	45
γ -терпинен	6	10
Линалоол	3	15
Линалилацетат	22	36
Гераниаль	0,25	0,50
β -бисаболен	0,30	0,55

Спектроскопические методы анализа (УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия) используются в основном для установления структуры впервые выделенного вещества и возможны только после выделения из эфирных масел терпеноидов.

ВЭЖХ в анализе эфирных масел применяется редко. Это связано с невозможностью применения хроматографических колонок для разделения многокомпонентных смесей схожих по составу веществ. Но существует важное преимущество метода ВЭЖХ в возможности анализа малолетучих соединений.[16]

В работе [15] была разработана методика анализа эфирных масел методом ВЭЖХ. Подобраны следующие условия:

- Хроматограф жидкостной микроколоночный «Милихром А-02»;
- Колонка ProntoSIL-120-5-C18 AQ;
- подвижная фаза «ацетонитрил-вода» (45:55);
- скорость потока 100мкл/мин;
- температура колонки 35оС;

объем пробы 2 мкл;

- длины волн 200, 210, 220, 240 и 300нм.

Хроматограмма пихтового масла с идентифицированными веществами приведена на рис. 21.

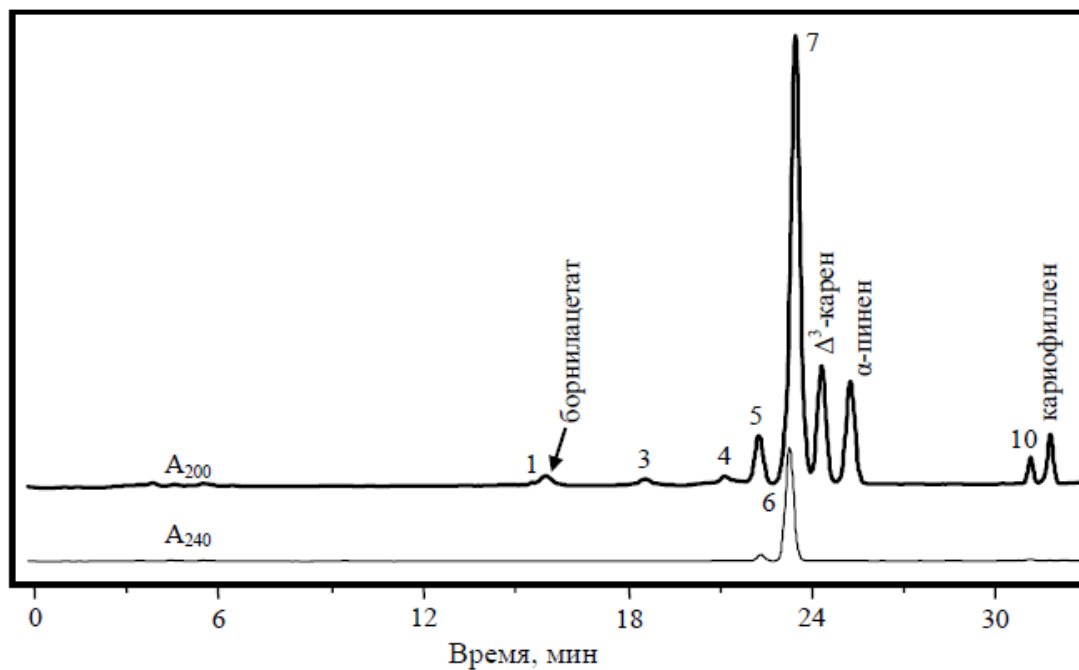
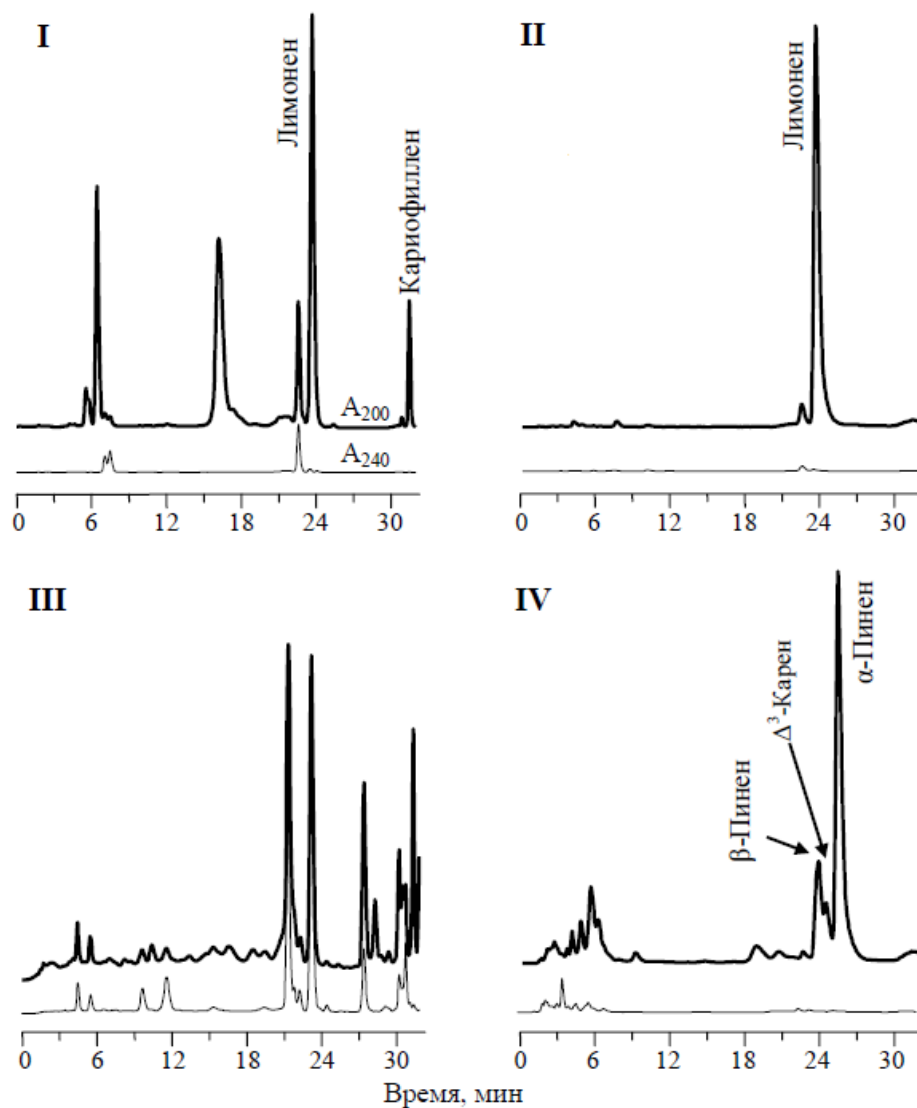


Рисунок 21. Хроматограмма образца пихтового масла

Такие же условия использовались для анализа грейпфрутового, бергамотового и кедрового эфирных масел, а также скипидара. Полученные хроматограммы приведены на рис. 22.



I- бергамотовое масло; II- грейпфрутовое масло; III- кедровое масло; IV- скипидар.

Рисунок 22. Хроматограммы эфирных масел

В работе [21] описывается анализ изменения состава елового эфирного масла в процессе испарения методом ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C . Эксперимент показал, что в составе эфирного масла ели преобладают структуры, показанные на рис. 23.

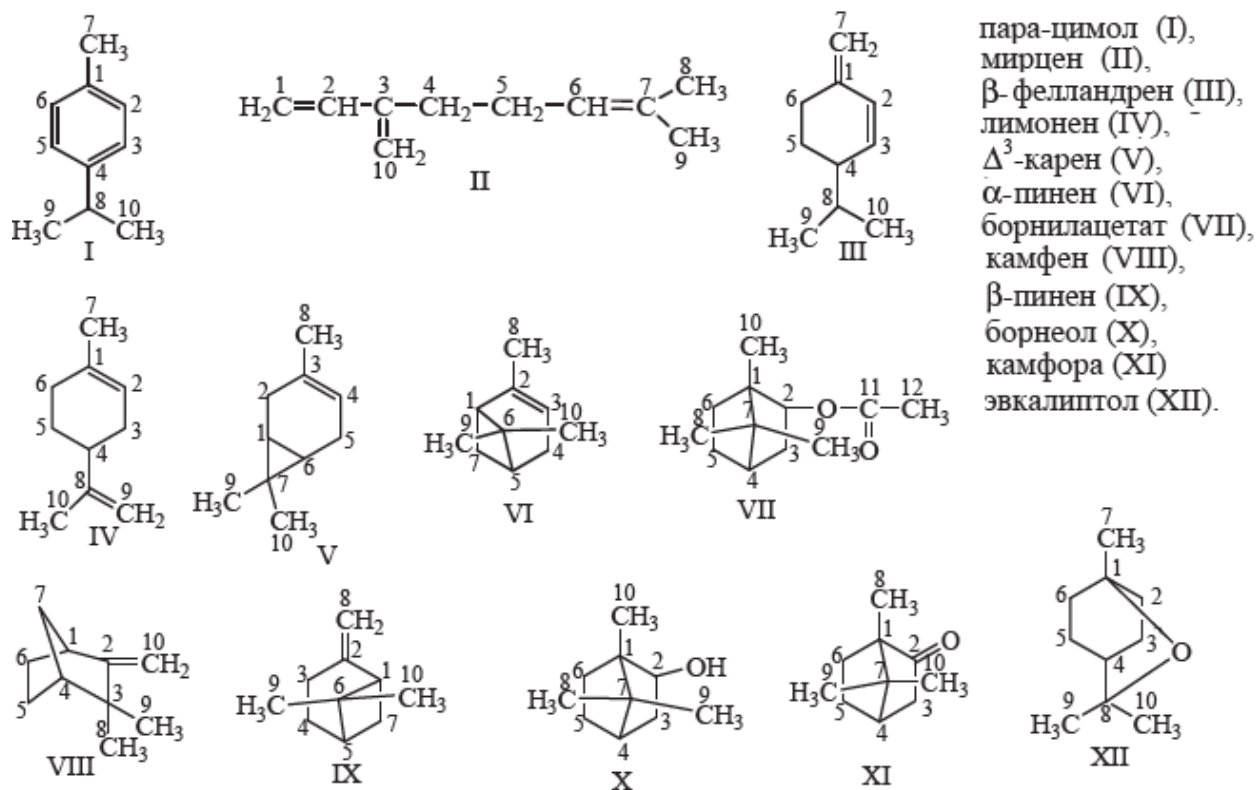


Рисунок 23. Структуры основных компонентов эфирного масла ели

1.4.3 Тополого-графовый подход

Тополого-графовый подход, пользующийся только информацией о структуре вещества, занимает особое место среди методов математического моделирования, используемых для определения взаимосвязи между структурой и свойствами.

Топологические индексы (ТИ), изначально применявшиеся для прогнозирования физико-химических свойств углеводородов, в различной степени описывают форму и размер исследуемых молекул [22]. Они также применяются для оценки индексов удерживания в хроматографии. [23, 24, 25].

ТИ строятся за счет преобразования молекулярного графа (МГ) в число [22]. МГ – наглядное изображение атомных пространственных отношений в молекуле, где эффективным атомам соответствуют вершины, а связям - ребра. Например, на рис. 24 приведен МГ молекулы метана[26].

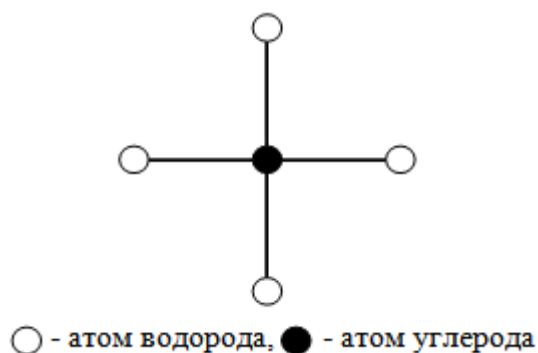


Рисунок 24. МГ молекулы метана

На примере индекса Винера, применяющегося в т.ч. в хроматографии, рассмотрим получение ТИ для молекулы н-бутана (рис. 25). Матрица расстояний, построенная исходя из МГ молекулы н-бутана без учета атомов водорода, преобразуется в число путем суммирования элементов ее верхней (или нижней) треугольной части [22].

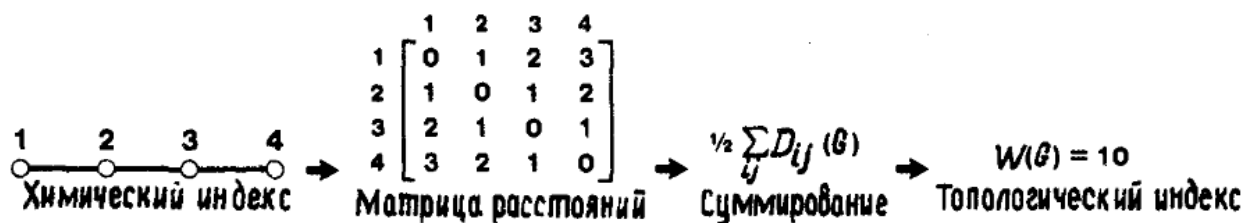


Рисунок 25. Схема получения индекса Винера

Первоначально ТИ использовались для корреляций с такими параметрами, как температура кипения, молекулярная рефракция, теплоты реакций и плотность. Постепенно этот круг параметров расширялся. Например, модифицированный индекс Винера, учитывающий реальные длины связей в молекуле, превосходно коррелирует с поверхностным натяжением, вязкостью и индексом хроматографического удерживания [22, 27, 28]. Одного индекса Винера для точного расчета индекса удерживания недостаточно. В этом случае нужно учитывать количество заместителей в молекуле, количество бутановых цепей и полное число атомов углеводорода в молекуле [22, 29].

ТИ хорошо коррелируют с различными физико-химическими параметрами, в том числе хроматографическим удерживанием. Это свойство ТИ положено в основу нестандартной идентификации, предполагающей построение количественных зависимостей «структура-хроматографическое удерживание».

Среди методов нестандартной идентификации распространен «метод структурных аналогов», оценивающий свойства соединений по соответствующим свойствам их структурных аналогов [30].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и оборудование

1. Газовый хроматограф «Кристалл 4000М» с пламенно-ионизационным детектором
2. Хроматографическая колонна ZB-150m×0,25mm×0,5mm (USA)
3. Генератор водорода
4. Гелий
5. Газохроматографический шприц Hamilton на 10мкл
6. Гексан, для хроматографии
7. Гептан, для хроматографии
8. Октан, для хроматографии
9. Бензол, ч.
10. Метилбензол (толуол)
11. Фенол
12. Этилбензол, ч.
13. Изопропилбензол (кумол)
14. 2-изопропил-5-метилфенол (тимол)
15. Винилбензол (стирол)
16. Метоксибензол (анизол)
17. 2-Метилфенол
18. 3-Метилфенол

19. 2-Этилфенол
20. 3-Этилфенол
21. п-Аллилфенол (хавикол)
22. п-Аллил-2-метоксифенол (Эвгенол)
23. 1-Метил-3-изопропилбензол (м-Цимол)
24. Эфирное масло душицы (*Origanum vulgare*)
25. Эфирное масло чабреца (*Satureja hortensis* L.)
26. Эфирное масло тимьяна (*Thymus serpyllum* L.)
27. Эфирное масло майорана (*Origanum majorana* L.)
28. Эфирное масло гвоздики (*Eugenia caryophyllata* Th.)
29. Эфирное масло базилика (*Ocimum viride* Willd.)
30. Эфирное масло фенхеля (*Foeniculum vulgare* L.)
31. Эфирное масло аниса (*Pimpinella anisum* L.)
32. ВЭЖХ хроматограф Agilent LC-1220

2.2 Методика расчета топологических индексов

2.2.1 Индексы Винера

Индекс Винера – первый индекс, отражающий топологическую структуру химического графа. В расчете данного индекса учитываются длины связей между всеми парами атомов в углеродном скелете, за счет чего он с высокой степенью точности описывает геометрические параметры молекул.

МГ преобразуется в число за счет построения матрицы расстояний и суммирования ее элементов верхней (нижней) части треугольника. Элементами матрицы расстояний является число связывающих пару соответствующих вершин ребер.

Формула расчета Индекса Винера:

$$W = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N dij , \quad (1)$$

где d_{ij} - недиагональные элементы матрицы, при $i \neq j$, или кратчайшие расстояния между вершинами i и j ;

N - число таких вершин в молекулярном графе.

Недиагональные элементы матрицы расстояний рассчитываются по формуле:

$$dij = \frac{1}{b_{kl}} \frac{36}{z_k \cdot z_l} , \quad (2)$$

где z_k, z_l – заряды ядер (порядковый номер) атомов i и j , связанных между собой;

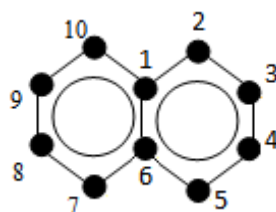
b –порядок связи.

При $i = j$ диагональные элементы матрицы расстояний определяются следующим образом:

$$d_{ii} = 1 - \frac{6}{z_i}, \quad (3)$$

где z_i – число всех валентных электронов [31].

Таким образом, матрица расстояний для расчета индекса Винера молекулы нафталина имеет следующий вид:



Недиагональные элементы:

$$d_{c-c} = \frac{1}{1,5} \times \frac{36}{6 \cdot 6} = 0,66$$

Диагональные элементы:

$$d_{c-c} = 1 - \frac{6}{6} = 0$$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0,66	1,32	1,98	1,32	0,66	1,32	1,98	1,32	0,66
2		0	0,66	1,32	1,98	1,32	1,98	2,64	1,98	1,32
3			0	0,66	1,32	1,98	2,64	3,3	2,64	1,98
4				0	0,66	1,32	1,98	2,64	3,3	2,64
5					0	0,66	1,32	1,98	2,64	1,98
6						0	0,66	1,32	1,98	1,32
7							0	0,66	1,32	1,98
8								0	0,66	1,32
9									0	0,66
10										0

Индекс Винера молекулы нафталина численно равен: $W = 71,4$.

Существуют также модифицированные индексы Винера, главным отличием которых от традиционных индексов является использование в качестве элементов матрицы расстояний реальные длины связей между атомами в молекуле. Значения этих длин взяты из квантово-химических расчетов, осуществленных в программе HyperChem. Модифицированный индекс Винера превышает традиционный почти в два раза и имеет лучший коэффициент корреляции в зависимости «структура-свойство». Для молекулы нафталина модифицированный индекс Винера $W^* = 145,2$.

Традиционные и модифицированные индексы Винера, рассчитанные в работе, приведены в таблице 20.

Таблица 20. Традиционные и модифицированные индексы Винера

Вещество	W	W*
Бензол	17,82	37,80
Фенол	28,26	58,38
2-метилфенол	43,15	82,23
3-метилфенол	46,21	88,35
2-этилфенол	64,96	122,21
3-этилфенол	66,28	124,95
2-изопропил-5-метилфенол (тимол)	115,61	219,28
2-метил-5-изопропилфенол (карвакрол)	119,58	216,63
Толуол	29,76	59,52
Нафталин	71,40	148,90
Дифенил	143,26	281,52
Фенантрен	178,86	379,40

Антроцен	182,16	386,40
Тетрафен	363,66	771,40
Хризен	360,36	764,40
Бензапирен	447,48	949,20

2.2.2 Индексы связанности Рандича

Индексы связанности Рандича содержат в себе информацию о числе всех атомов в молекуле, их связях между собой и о наличии разветвлений в соединении. Рассчитывается для различных уровней связанности атомов в молекуле между собой [32].

Индекс связанности нулевого порядка:

$${}^0\chi = \sum(\delta_i)^{-1/2}, \quad (4)$$

где δ_i – валентная величина.

Валентная величина рассчитывается по формуле:

$$\delta_i = z_i - h_i, \quad (5)$$

где z_i – число электронов валентной оболочки i -го атома, h_i – число атомов водорода, связанных с i -ым атомом.

Индекс связанности первого порядка :

$${}^1\chi = \sum(\delta_i \times \delta_j)^{-1/2}, \quad (6)$$

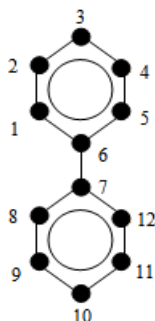
где δ_i и δ_j – валентные величины для двух атомов связи q , i и j – атомы, образующие данную связь.

Валентные величины для некоторых гетероатомных группировок приведены в таблице 21.

Таблица 21. Валентные величины для гетероатомных группировок [33].

Группа	δ	Группа	δ
-NH ₂	3	-ОН	5
>NH	4	О (в фуране)	6
>N-	5	>СО	6
N (в пиридине, хинолине)	5	F	-20
N (в нитрогруппе)	6	Cl	0,690
-CN	5	Br	0,254
-О-	6	I	0,085

Расчет индексов связанности молекулы дифенила имеет следующий вид:



$${}^0\chi = 10/\sqrt{3} + 2/\sqrt{4} = 6,77$$

$${}^1\chi = 8/\sqrt{(3 \cdot 3)} + 4/\sqrt{(4 \cdot 3)} + 1/\sqrt{(4 \cdot 4)} = 4,07$$

$${}^2\chi = 4/\sqrt{(4 \cdot 4 \cdot 3)} + 6/\sqrt{(3 \cdot 4 \cdot 3)} + 6/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3)} = 2,73$$

$${}^3\chi = 4/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3)} + 8/\sqrt{(3 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 3)} + 8/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 4)} = 1,88$$

$${}^4\chi = 2/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3)} + 10/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4)} + 12/\sqrt{(3 \cdot 4 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 3)} = 1,13$$

$${}^5\chi = 2/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4)} + 16/\sqrt{(3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 4)} = 0,83$$

Рассчитанные в работе индексы связанности приведены в таблице 22.

Таблица 22. Индексы связанности Рандича

Вещество	χ^0	χ^1	χ^2	χ^3	χ^4	χ^5
Бензол	3,46	2,00	1,15	0,67	0,38	0,22
Фенол	3,83	2,13	1,65	0,76	0,43	0,24
2-метилфенол	4,76	2,30	1,78	0,87	0,56	0,31
3-метилфенол	4,76	2,55	1,83	1,00	0,57	0,30
2-этилфенол	5,46	3,11	1,98	1,37	0,80	0,41
3-этилфенол	5,46	3,10	2,02	1,31	0,72	0,45
Тимол	7,26	3,91	3,07	1,80	1,09	0,59
Карвакрол	7,26	3,90	2,61	1,83	0,94	0,66
Толуол	4,39	2,49	1,65	0,94	0,49	0,30
Нафталин	5,62	3,40	2,34	1,65	1,13	0,70
Дифенил	6,77	5,82	2,39	1,88	1,26	0,83
Фенантрен	7,77	4,80	3,50	2,65	1,95	1,18
Антроцен	7,77	4,80	3,55	2,66	1,43	1,15
Тетрафен	9,92	5,97	4,13	3,07	2,36	1,80
Хризен	9,92	5,72	4,66	3,65	2,38	2,05
Бензапирен	10,92	6,97	5,20	3,68	3,09	2,25

2.3 Методика проведения эксперимента

2.3.1 Методика хроматографического исследования образцов масляных отложений с ТЭЦ

Целью работы было исследование методами ВЭЖХ и ГХ/МС образцов масляных отложений на наличие в их составе действующего вещества – «пленочного амина», а также компонентов масел И-40 и ТП-22С.

Образец действующего компонента - «пленочного амина» - был отхроматографирован в условиях ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрии. На основании полученных хроматограмм проводилась дальнейшая идентификация компонента в остальных представленных образцах. Исследуемые образцы масел и отложений были предварительно подготовлены: образцы были

проэкстрагированы водно-ацетонитрильной смесью и гексаном, отдельные пробы отложений были также предварительно растворены в фосфорной кислоте. Водно-ацетонитрильные вытяжки были проанализированы в условиях ВЭЖХ для получения предварительных результатов. В дальнейшем эти, а также гексановые вытяжки были исследованы хромато-масс-спектрометрически.

ОФ-вариант ВЭЖХ выполнен на жидкостном хроматографе фирмы Agilent LC-1220 со спектрофотометрическим детектором, колонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (4,6·100 мм, 5 мкм). Подвижная фаза: ацетонитрил-вода, 8:2 (по объему).

Метод хромато-масс-спектрометрии выполнен на приборе GCMS-QP2010Ultra (ЭИ, 70 эВ) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30м.

2.3.2 Методика хроматографического исследования образцов отработанных топливных масел

Исследование образцов отработанных топливных масел проводилось с целью выявления в их составе различий, обуславливающих их ингибирующие способности. Для анализа масел, а также модельной смеси (бензол, толуол, нафталин, дифенил), в работе использовались методы ВЭЖХ и ГХ/МС.

Все пробы масел были предварительно разделены на две фракции: водно-растворимую и органическую. Для этого к исследуемому образцу приливали раствор ацетонитрил-вода (8:2 об.) и 10 мин тщательно перемешивали. После расслоения фазы разделяли. Оставшееся масло растворяли в гексане. Гексановая вытяжка исследовалась в НФ-варианте ВЭЖХ, водно-ацетонитрильная – в ОФ-варианте.

Метод ВЭЖХ был выполнен на жидкостном хроматографе Agilent LC-1220 со спектрофотометрическим детектором. Для осуществления ОФ-варианта ВЭЖХ использовалась колонка ZORBAX Eclipse Plus C18 (4,6·100

мм,5 мкм), подвижная фаза – ацетонитрил:вода (8:2 об.). НФ-вариант ВЭЖХ осуществлен с помощью полярной колонки, в качестве подвижной фазы использовался гексан. Метод ГХ/МС осуществлен на приборе GCMS-QP2010Ultra (ЭИ, 70 эВ) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30м.

Фактор удерживания компонентов модельной смеси рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}, \quad (7)$$

где t_R - время удерживания;

t_M – мертвое время (время удерживание несорбирующегося вещества).

Рассчитанные значения фактора удерживания приведены в табл. 23.

Таблица 23. Величины фактора удерживания

Вещество	Фактор удерживания	
	НФ-вариант ВЭЖХ	ОФ-вариант ВЭЖХ
Бензол	0,040	0,666
Толуол	0,043	0,897
Нафталин	0,102	1,079
Дифенил	0,099	1,350

2.3.3 Методика хроматографического исследования эфирных масел

Целью работы являлось определение качественного состава эфирных масел методом капиллярной газожидкостной хроматографии (ГЖХ) в отсутствии веществ-стандартов.

Метод ГЖХ осуществлялся на хроматографе "Кристалл 4000М" с пламенно-ионизационным детектором. Колонка ZB-150m×0,25mm×0,5mm (USA). Температура термостата колонки - 230°C, испарителя - 315°C. Помимо изотермического режима, анализ проводили при изменении температуры

колонки от 40 до 300 °С; температура испарителя - 315,0 и детектора - 300,0°С.

Относительное удерживание веществ-стандартов рассчитывали по формуле:

$$r = \frac{t_R - t_M}{t_{R_{\text{бенз}}} - t_M}, \quad (8)$$

где t_R – время удерживания компонента;

t_M – мертвое время удерживания (время удерживания несорбируемого вещества);

$t_{R_{\text{бенз}}}$ - время удерживания бензола (или фенола).

Значения относительного удерживания веществ-стандартов приведены в табл. 24.

Таблица 24. Значения относительного удерживания

Вещество	Относительное удерживание (Стандарт фенол)
Фенол	1
Тимол (в этаноле)	2,85
2-Метилфенол	1,29
3-Метилфенол	1,38
2-Этилфенол	1,75
3-Этилфенол	1,99

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Результаты исследования масляных отложений с ТЭЦ

В работе были исследованы масляные отложения с эжектора, коренного вентиля и конденсатора ТЭЦ на наличие в их составе следов действующего компонента («пленочного амина») и масел И-40 и ТП-22С.

«Пленочный амин» - это реагент на основе аминов, действующим веществом которого могут быть следующие компоненты: диэтилгидроксиламин, циклогексиламин, алифатического диамина, 2-аминоэтанол или (Z)-N-9-октадеценилпропан-1,3-диамина.

Исследование водно-растворимых вытяжек образцов методом ВЭЖХ на наличие в их составе компонентов масел показало наличие остатков масла ТП-22С в составе отложений с коренного вентиля. Что в дальнейшем подтверждается результатами хромато-масс-спектрометрии.

Анализ результатов ВЭЖХ-исследования показал отсутствие следов «пленочного амина» в составе водно-ацетонитрильных вытяжек представленных образцов. Но утверждать о полном отсутствии органических аминов в водно-растворимых фракциях масляных отложений, основываясь только на методе ВЭЖХ, нельзя, т.к., возможно, исходные амины, входящие в состав действующего компонента, могли претерпевать различные структурные изменения в ходе эксплуатации.

Анализ ГХ/МС гексановых вытяжек образцов подтвердил наличие в них компонентов «пленочного амина». Пленочный амин представлен смесью различных аминов, в том числе олеиламина, а также различными углеводородами.

Олеиламин обнаружен во всех образцах масляных отложений: в отложениях с эжектора 0,6% олеиламина, в отложениях с коренного вентиля - 0,6%, в отложениях с конденсатора - 0,2%.

Для всех предоставленных отложений (растворитель гексан) выявлено схожесть составов, основные компоненты имеют время удерживание 16,997; 17,059; 20,163; 22,883; 23,407 при чем вещества с временем удерживания 16,997; 20,163; 22,883 присутствуют в пленочном амине.

Таким образом, во всех образцах отложений обнаружено присутствие компонентов «пленочного амина», а в отложениях с коренного вентиля - наличие компонентов масла ТП-22С.

3.2 Результаты исследования отработанных топливных масел

В работе проводилось хроматографическое исследование четырех проб отработанных топливных масел с целью выявления в их химическом составе различий, обуславливающих разные ингибирующие способности каждого. Все пробы представляли собой темные, вязкие жидкости. Предварительно они были разбавлены сольвентом и подвержены фильтрации и выделению из них свободных асфальтеновых кислот и асфальтенов, после чего испытаны в качестве ингибиторов коррозии. В табл. 25 приводится информация по каждой из исследуемых проб.

Таблица 25. Пробы отработанных топливных масел

№	Тип масла	Пробег	Тип автомобиля	Тип топлива	Условия эксплуатации масла	Скорость коррозии (Сталь 20), г/(м ² ·ч)
1	2	3	4	5	6	7
1	Моторное ММО1 полусинтетическое	400 мото/час	Газель	Газ (пропан-бутановая фракция)	400°С, 3-4атм	44,8348

Продолжение табл. 25

1	2	3	4	5	6	7
2	Моторное ММО1 полусинтетическое	400 мото/час	Пикап	Бензин	400°С	21,5941
3	Моторное специальное ММО2	400 мото/час	шелл	Дизель	400°С	37,3366
4	Трансмиссионное	отработанное	Для смазки мостов автомобиля	-	От -40°С до +40°С	49,4209

Хроматографическое исследование гексановых вытяжек всех проб позволяет утверждать о схожести их составов. Гексановая вытяжка содержит в своем составе компоненты базового масла, которое, по результатам исследования, для всех типов масел одинаково.

Различия химического состава образцов наблюдается в водно-ацетонитрильной вытяжке, содержащей в себе добавляемые производителем присадки.

Таким образом, различие ингибирующих свойств отработанных топливных масел объясняется различием составов добавляемых к ним присадок еще на стадиях производства и подготовке к выпуску.

Полученные результаты ВЭЖХ и ГХ/МС исследований представлены в виде хроматограмм на рис.1-6 Приложения А.

В работе также оценена возможность идентификации ароматических соединений в составе отработанных топливных масел методом ВЭЖХ в отсутствии веществ-стандартов.

Для осуществления бесстандартной идентификации соединений в рамках тополого-графического подхода мы использовали метод структурных аналогов, основанный на постепенном усложнении структуры исходного соединения. В качестве исходного соединения нами был выбран бензол. Усложнение его структуры осуществлялось за счет роста количества ароматических

колец в соединении. Выбранные нами ряды структурных аналогов приведены на рис. 26.

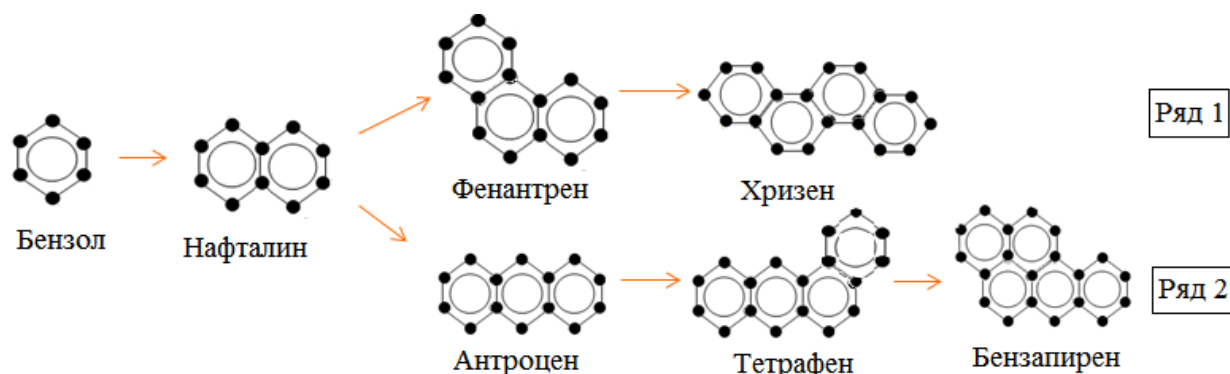


Рисунок 26 – Формирование структурных аналогов бензола

Для каждого из приведенных на рисунке веществ нами были рассчитаны индексы Винера и индексы связанности Рандича от нулевого до пятого порядка.

Для построения зависимостей «топологический индекс – хроматографическое удерживание» нам необходимы значения фактора удерживания или относительного удерживания приведенных выше веществ. Ввиду отсутствия в лаборатории некоторых ароматических веществ, необходимых для подтверждения теории нестандартной идентификации, значения факторов удерживания были взяты из литературных источников и приведены в табл. 26 [8].

Таблица 26. Значения фактора удерживания

Вещество	Брутто-формула	Фактор удерживания k
Нафталин	$C_{10}H_8$	0,58
Антроцен	$C_{14}H_{10}$	1,02
Фенантен	$C_{14}H_{10}$	1,1
Тетрафен	$C_{18}H_{12}$	1,84
Хризен	$C_{18}H_{12}$	1,9
Бензапирен	$C_{20}H_{12}$	2,07

Были построены графики зависимости традиционного и модифицированного индексов Винера, а также индексов связанности Ранзича третьего, четвертого и пятого порядков от факторов удерживания. Полученные графики приведены на рис. 27-31.

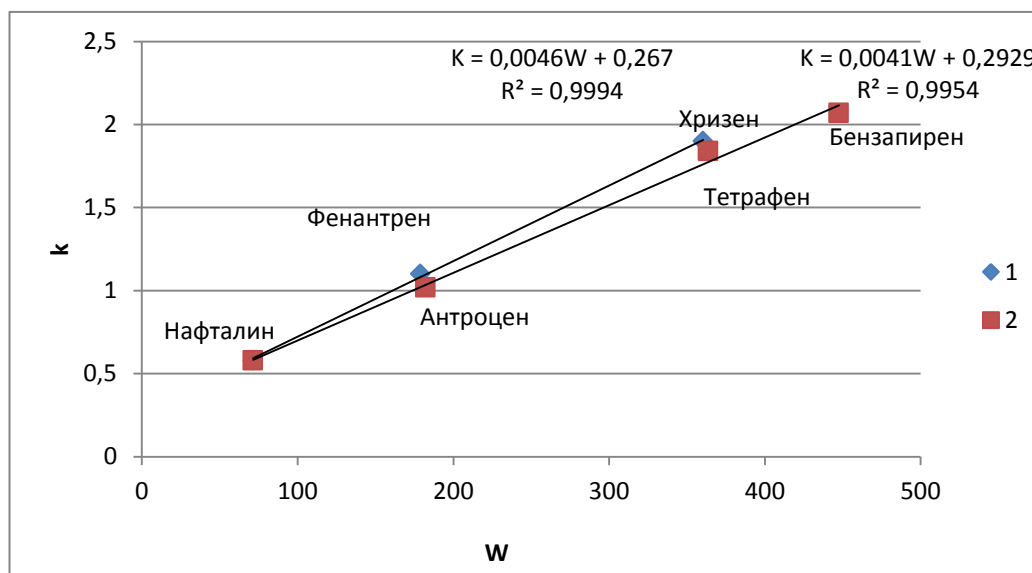


Рисунок 27 – Зависимость фактора удерживания структурных аналогов бензола от традиционного индекса Винера

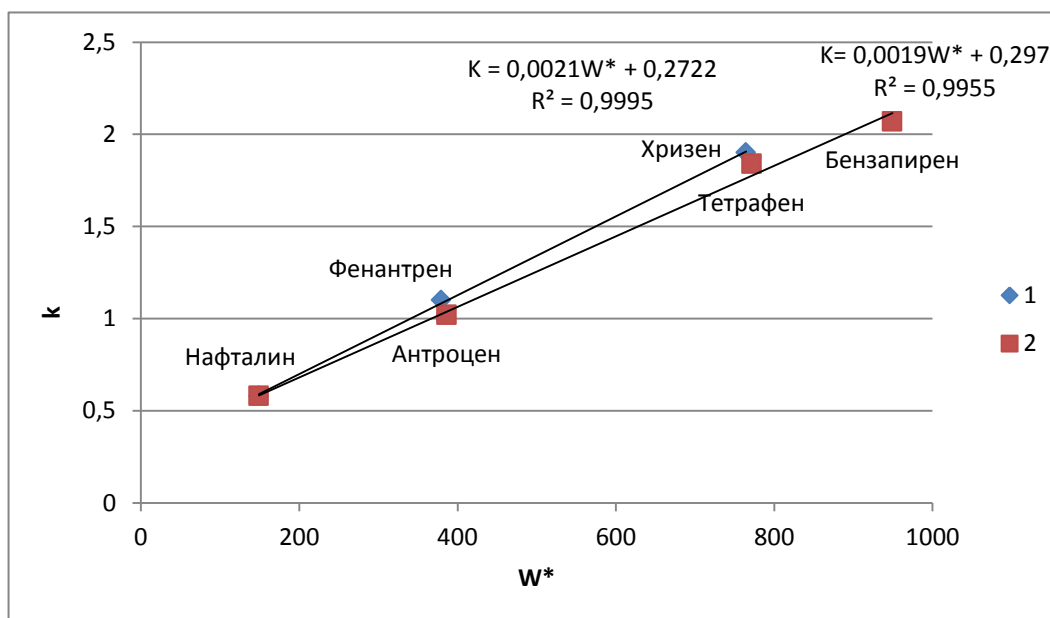


Рисунок 28 – Зависимость фактора удерживания структурных аналогов бензола от модифицированного индекса Винера

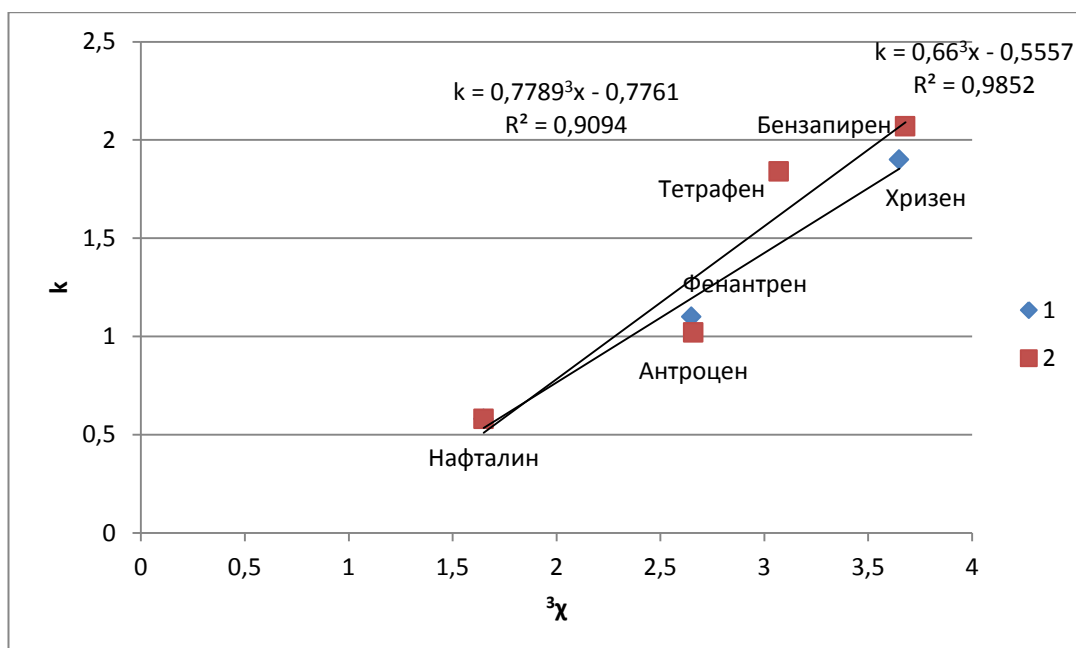


Рисунок 29 – Зависимость фактора удерживания структурных аналогов бензола от индекса связанности Рандича третьего порядка

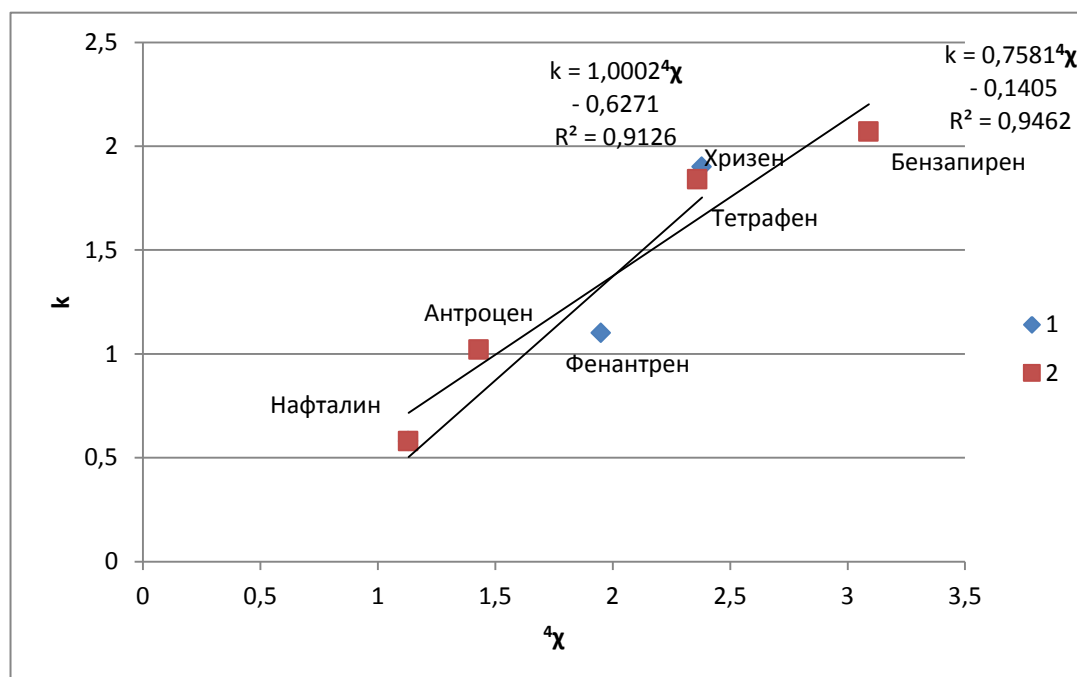


Рисунок 30 – Зависимость фактора удерживания структурных аналогов бензола от индекса связанности Рандича четвертого порядка

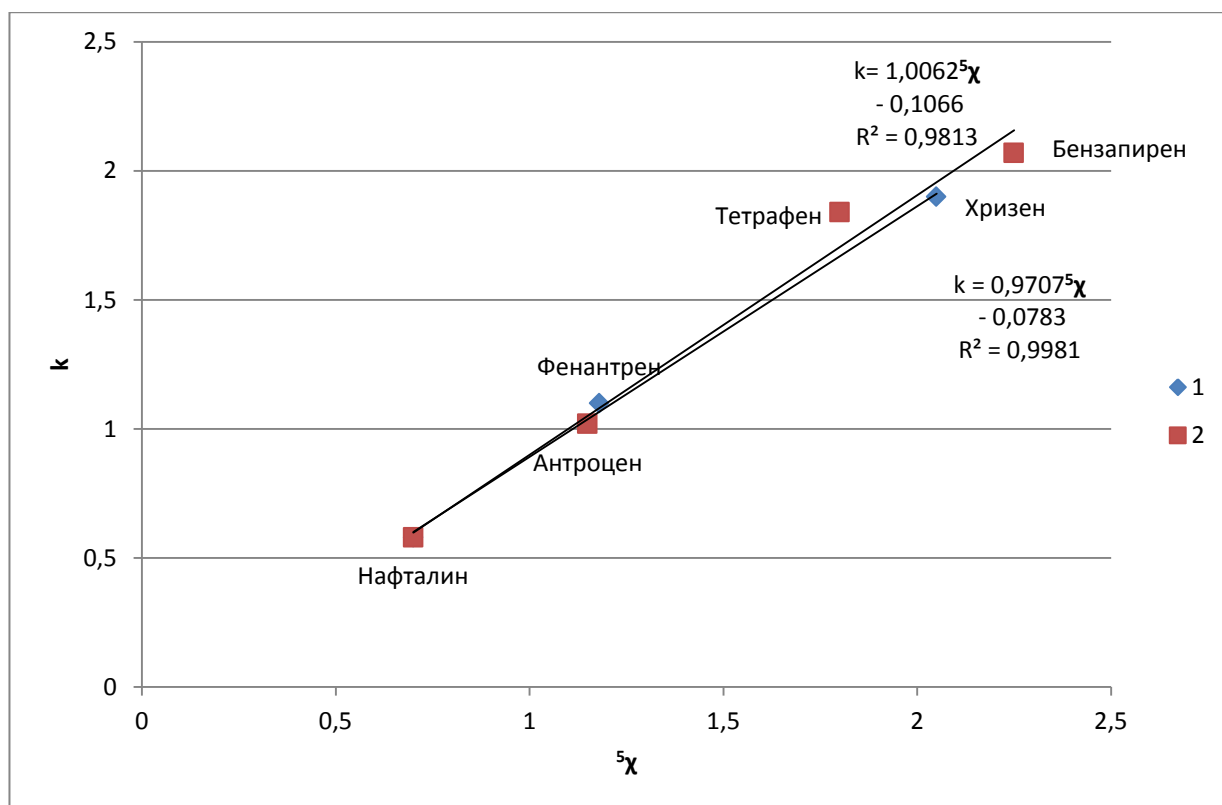


Рисунок 31 – Зависимость фактора удерживания структурных аналогов бензола от индекса связанности Рандича пятого порядка

Зависимости традиционного и модифицированного индексов Винера от фактора удерживания имеют высокие коэффициенты корреляций, следовательно, обладают высокой прогностической способностью. Коэффициент корреляции зависимости модифицированного индекса Винера от фактора удерживания больше такой же зависимости традиционного индекса Винера всего на 0,0001. Это значит, что расчет более сложного – модифицированного – индекса, где учитываются реальные длины связей в соединении, в данной работе нецелесообразен.

Анализ графиков зависимостей фактора удерживания от индексов связанности Рандича разного порядка позволяет сделать вывод о том, что, чем выше порядок индекса связанности, тем больше коэффициент корреляции, а, следовательно, выше прогностическая способность приведенных вы-

ше зависимостей. Наибольшим коэффициентом корреляции обладает зависимость индекса связанности Рандича пятого порядка.

Полученные зависимости позволяют нам утверждать о возможности нестандартной идентификации ароматических соединений методом ВЭЖХ.

Для идентификации ароматических соединений в составе исследуемых образцов нами была составлена, исходя из наличия веществ в лаборатории, модельная смесь и сформирован ряд структурных аналогов: бензол – толуол – нафталин – дифенил.

Данные вещества были исследованы в НФ- и ОФ-вариантах ВЭЖХ. Для каждого из них были рассчитаны факторы удерживания. Построены графики зависимостей «ТИ - хроматографическое удерживание» (рис. 32-35).

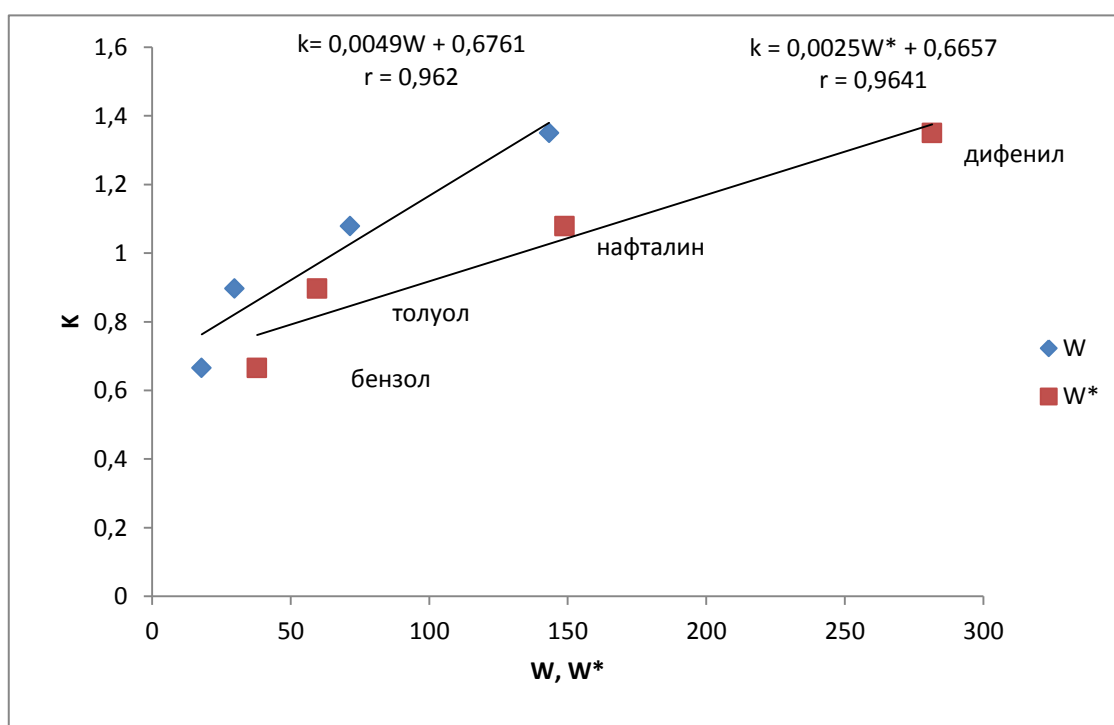


Рисунок 32 – Зависимость фактора удерживания компонентов модельной смеси от традиционного и модифицированного индексов Винера, ОФ-вариант ВЭЖХ

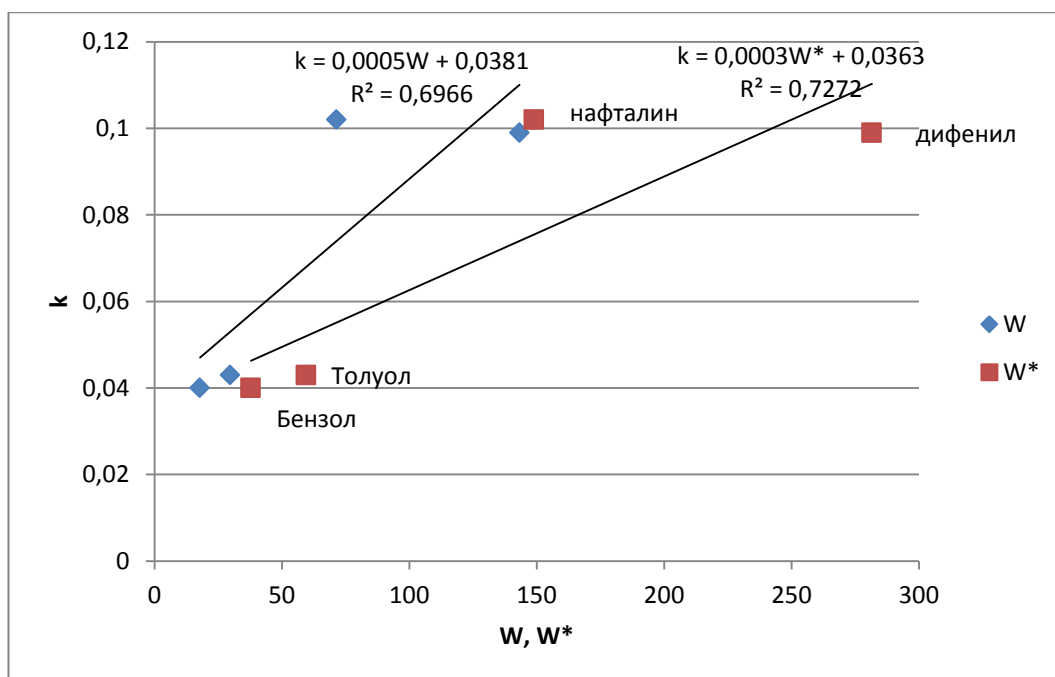


Рисунок 33 – Зависимость фактора удерживания компонентов модельной смеси от традиционного и модифицированного индексов Винера, НФ-вариант ВЭЖХ

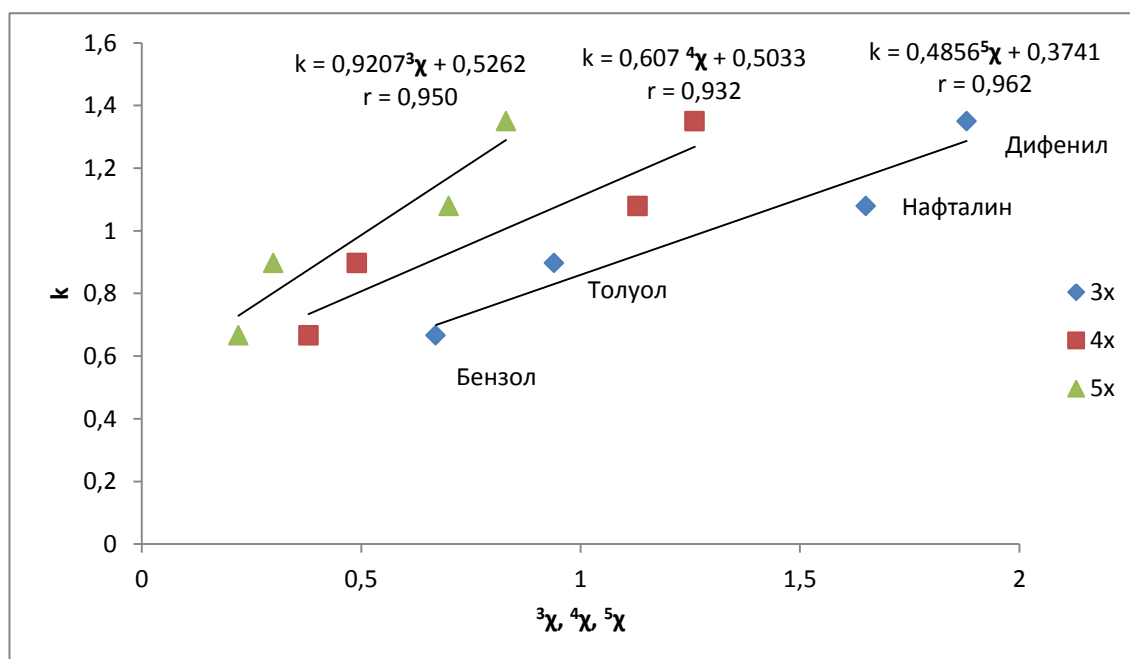


Рисунок 34– Зависимость фактора удерживания компонентов модельной смеси от индексов связанности Рандича третьего, четвертого и пятого порядка, ОФ-вариант ВЭЖХ

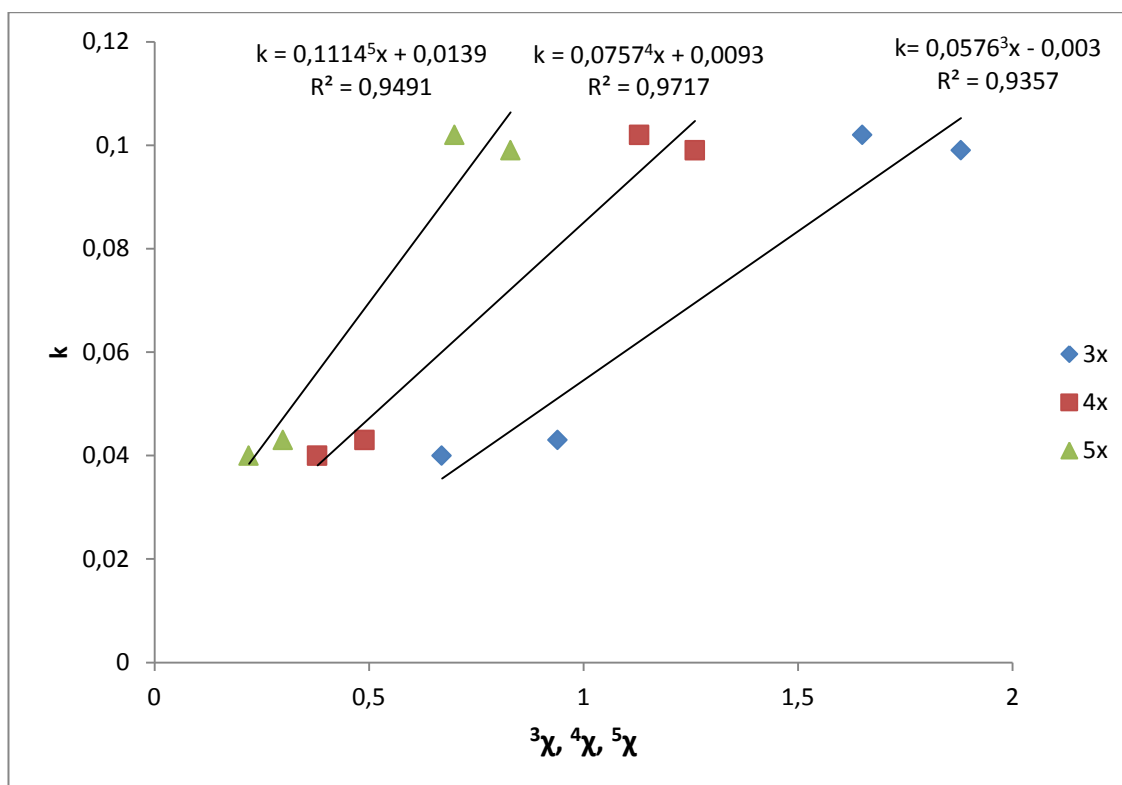


Рисунок 35 – Зависимость фактора удерживания компонентов модельной смеси от индексов связанности Рандича третьего, четвертого и пятого порядка, НФ-вариант ВЭЖХ

Низкие коэффициенты корреляции означают невозможность бесстандартной идентификации в условиях НФ-варианта ВЭЖХ. Идентификацию ароматических соединений в составе образцов провели на примере хроматограммы водно-ацетонитрильной вытяжки 2 пробы, полученной в ОФ-варианте ВЭЖХ. Для этого по известным индексам Винера и индексам связанности Рандича с помощью построенных зависимостей определили факторы удерживания бензола, антроцена и тетрафена. Полученные результаты представлены на рис. 36.

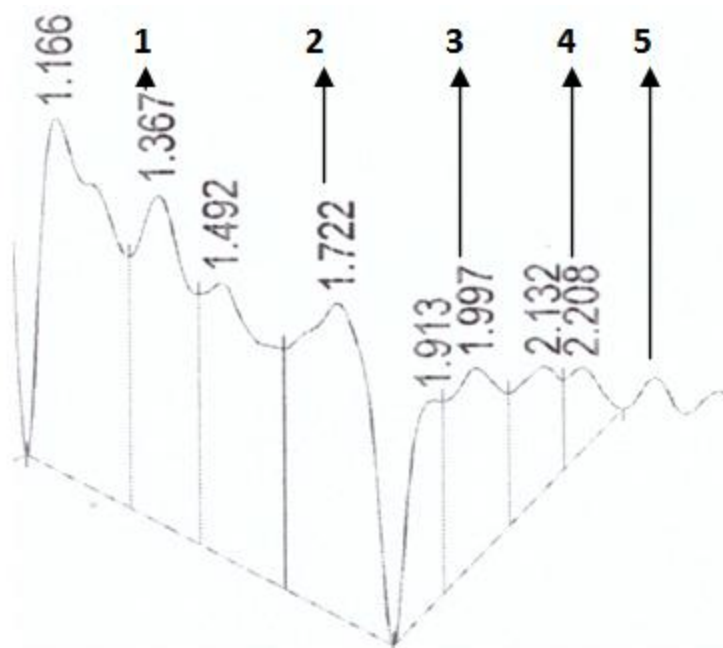


Рисунок 36 – Фрагмент хроматограммы водноацетонитрильной вытяжки пробы №2

1 – структурные аналоги бензола; 2 – дифенила; 3 – нафталина; 4 – антроцена; 5 – тетрафена.

Полученные результаты были подтверждены методом ГХ/МС.

3.3 Результаты исследования эфирных масел

В работе были проанализированы эфирные масла душицы, майорана, чабреца, тимьяна на наличие в них тимола и карвакрола. Данная пара веществ имеет одну брутто-формулу и является парой структурных изомеров, отличающихся положением заместителей. При идентификации таких веществ требуется дополнительная информация, даже если анализ осуществляется методом масс-спектропии, т.к. данный метод не различает схожие по структуре соединения.

Для решения проблемы нестандартной идентификации данных веществ в составе эфирных масел мы воспользовались методом структурных аналогов в рамках тополого-графого подхода. На рис. 37 представлены ряды структурных аналогов для карвакрола и тимола.

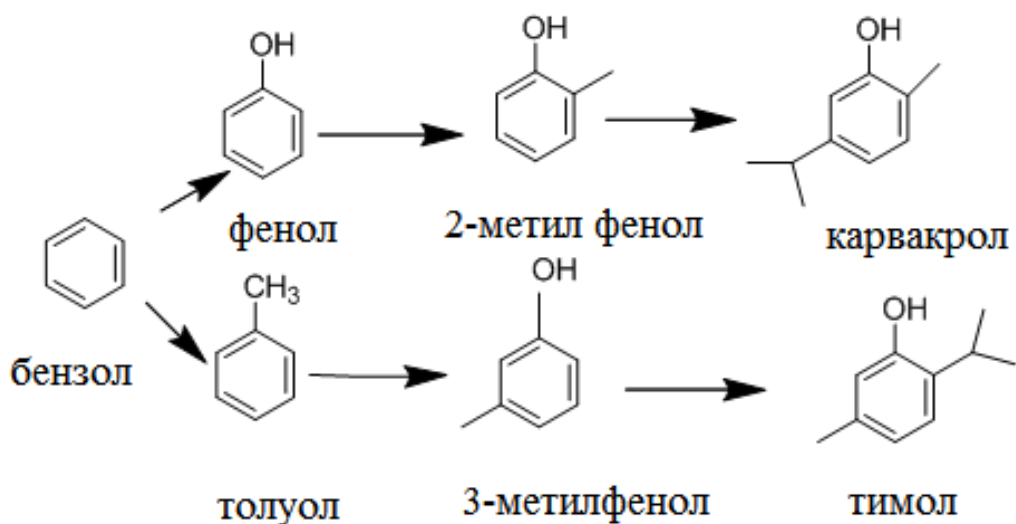
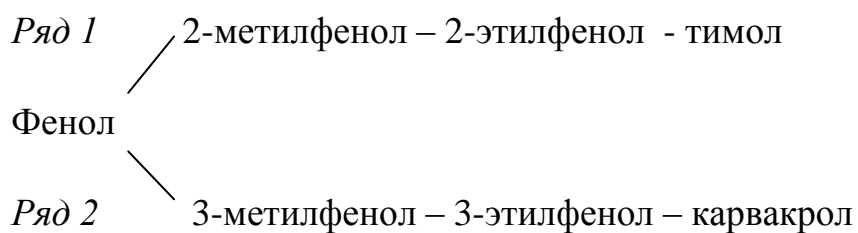


Рисунок 37 – Ряды структурных аналогов для карвакрола и тимола

Исходя из наличия веществ в лаборатории и учитывая вышесказанное, нами были сформированы следующие ряды:



Тимол был отхроматографирован в качестве вещества-стандарта.

Для каждого из приведенных выше веществ были рассчитаны традиционные и модифицированные индексы Винера и индексы связанности Рандича от нулевого до пятого порядка. Для проведения идентификации в отсутствии веществ-стандартов были построены зависимости «ТИ - относительное удерживание» (рис. 38-43).

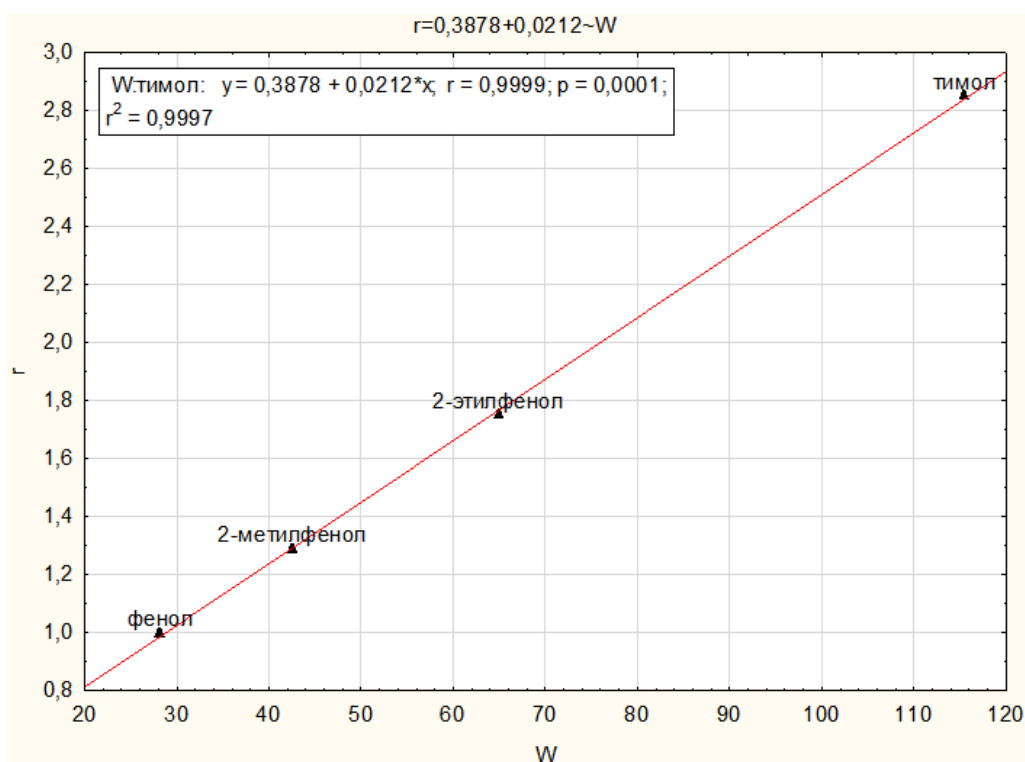


Рисунок 38 – Зависимость относительного удерживания структурных аналогов ряда 1 от традиционного индекса Винера

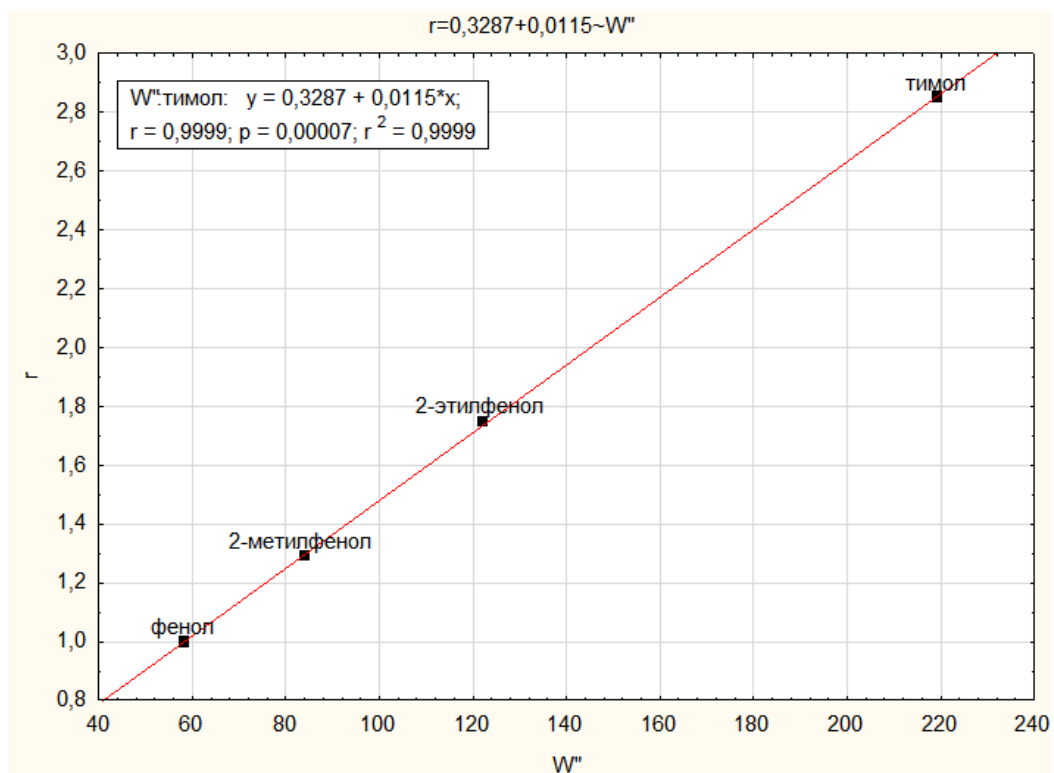


Рисунок 39 – Зависимость относительного удерживания структурных аналогов ряда 1 от модифицированного индекса Винера

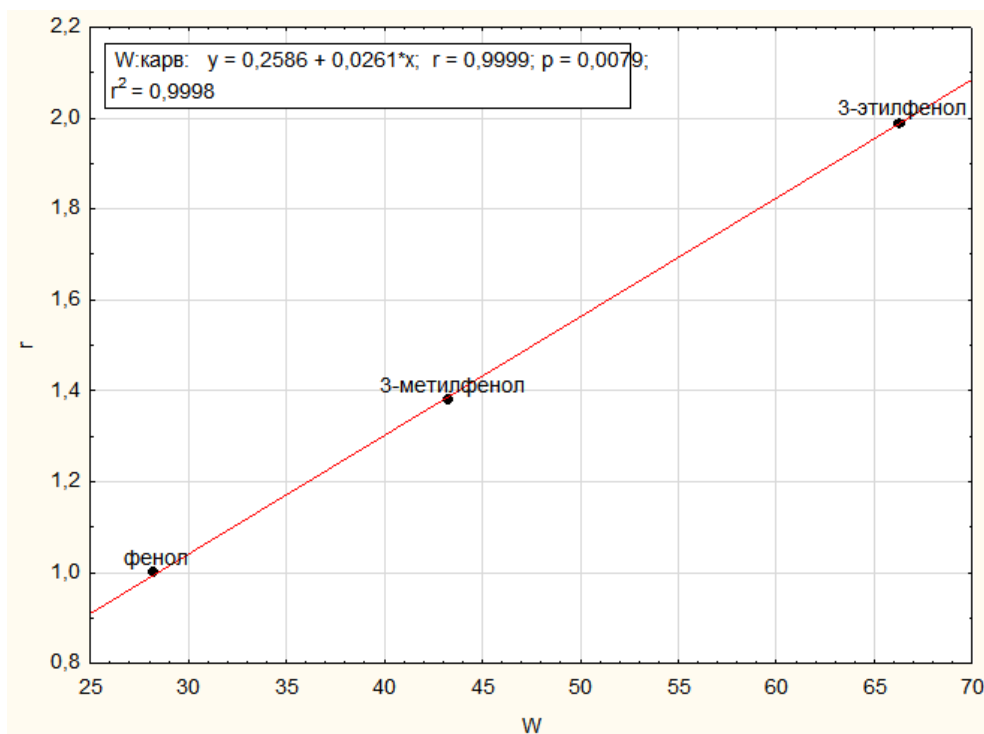


Рисунок 40- Зависимость относительного удерживания (стандарт – фенол) структурных аналогов ряда 2 от традиционного индекса Винера

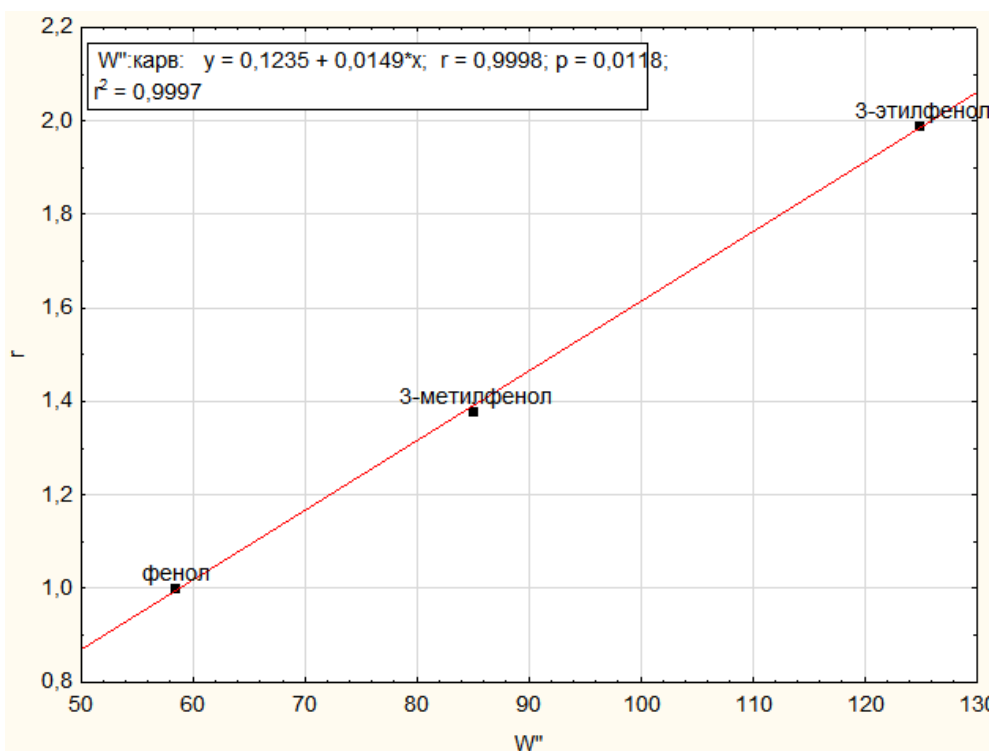


Рисунок 41 - Зависимость относительного удерживания (стандарт – фенол) структурных аналогов ряда 2 от модифицированного индекса Винера

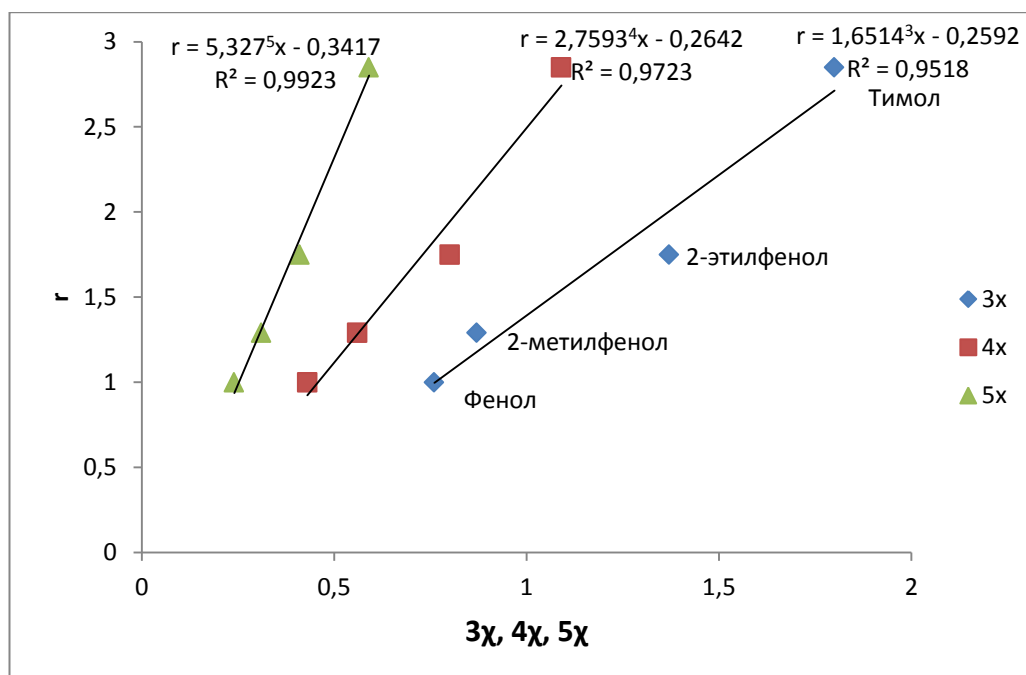


Рисунок 42 – Зависимость относительного удерживания структурных аналогов ряда 1 от индексов связанности Рандича третьего-пятого порядков

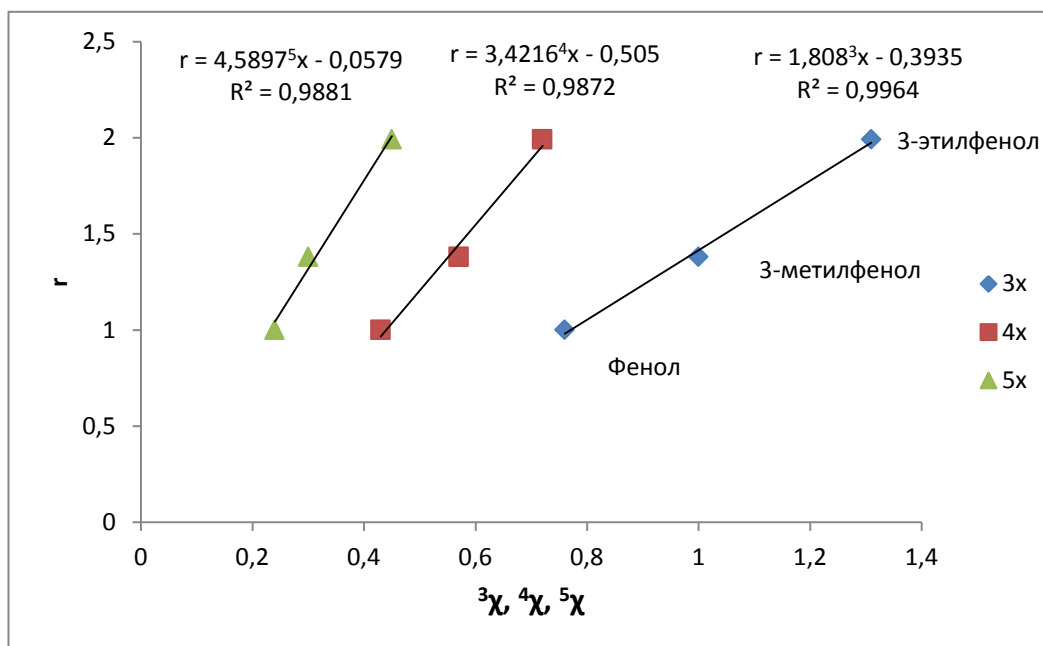


Рисунок 43 – Зависимость относительного удерживания структурных аналогов ряда 2 от индексов связанности Рандича третьего-пятого порядков

Высокие значения коэффициентов корреляций позволяют утверждать о хорошей прогностической способности построенных зависимостей.

Коэффициенты корреляций зависимостей относительного удерживания от традиционного и модифицированного индесов Винера отличаются на 0,0001. Это означает, что расчет более сложного индекса, учитывающего реальные длины связей в соединении (модифицированного), необязателен.

По построенным нами зависимостям, зная индекс Винера и индекс связанности Рандича искомого соединения (карвакрола), мы можем получить относительное удерживание данного вещества. На рис. 44 представлена возможность определения относительного удерживания карвакрола по известному индексу Винера.

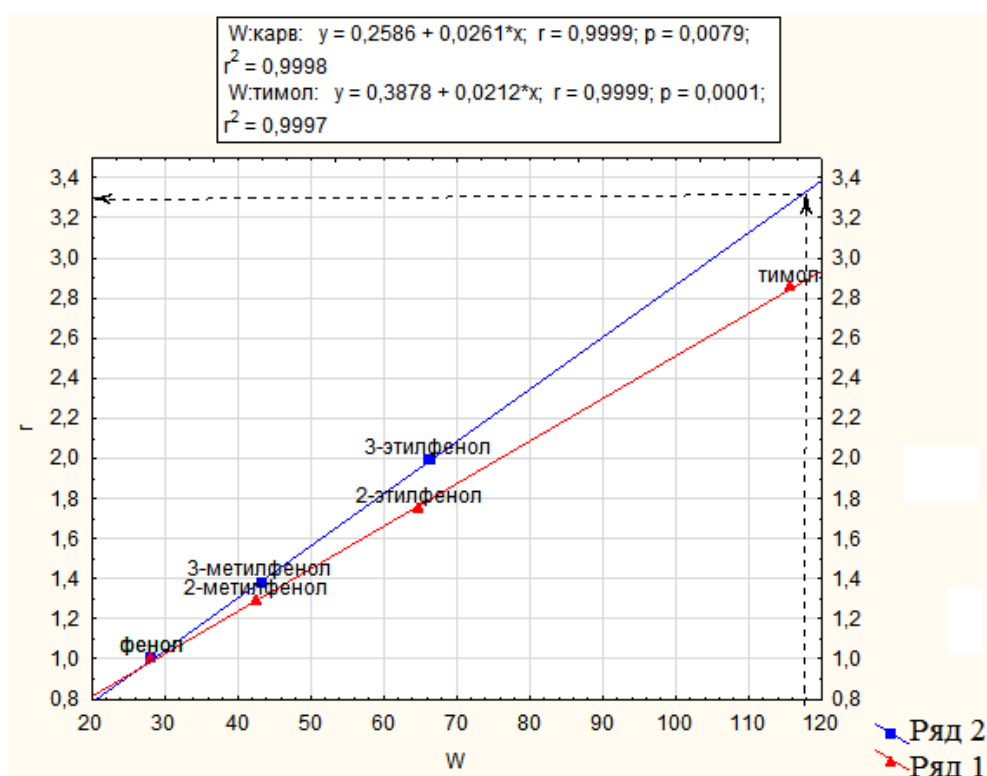


Рисунок 44- Предсказание времени удерживания карвакрола по значению его индекса Винера

Расчет относительного удерживания карвакрола по полученным уравнениям:

$$r = 0,0261 \cdot W + 0,2586 = 0,0261 \cdot 119,58 + 0,2586 = 3,38$$

$$r = 4,5897 \cdot \chi - 0,0579 = 4,5897 \cdot 0,66 - 0,0579 = 2,97$$

Экспериментальное значение, полученное их хроматограммы эфирного мала чабреца, составило 3,30. Погрешность определения по индексу Винера – 2,4%, что сопоставимо с погрешностью хроматографического эксперимента; по индексу связанности Рандича пятого порядка – 10%.

Определив хроматографическое удерживание тимола и карвакрола, мы идентифицировали пики данных компонентов на хроматограммах эфирных масел. В эфирном масле душицы содержание карвакрола более 70%, чабреца – 30% тимола и 2-3% карвакрола, тимьяна – 60-65% тимола, 4,5 – 5% карвакрола, майорана - 1,5-2,0% тимола и 1,0-1,5% - карвакрола.

В эфирном масле гвоздики в данной работе идентифицировали его основной компонент – эвгенол. Для этого составили ряд структурных аналогов «фенол – метилфенол – аллилфенол – эвгенол» и построили зависимость традиционного индекса Винера от относительного удерживания данных веществ (рис. 45).

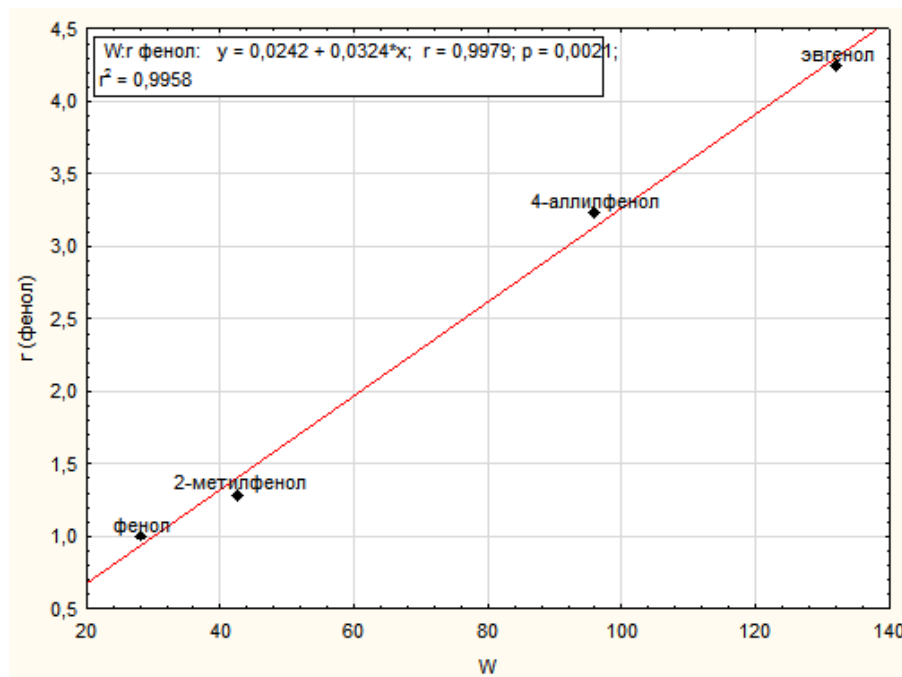


Рисунок 45- Зависимость традиционного индекса Винера от относительного удерживания структурных аналогов ряда эвгенола.

По результатам исследования в анализируемом нами образце гвоздичного эфирного масла содержание эвгенола составляет более 80%.

В маслах базилика, аниса, фенхеля идентифицировались эстрагол и изоэстрагол (анетол). Данная пара веществ отличается положением двойной связи в заместителе. Для идентификации этих компонентов был составлен ряд структурных аналогов: анизол – стирол – 4-аллилбензол. Построена зависимость традиционного индекса Винера от относительного удерживания данных веществ (рис. 46).

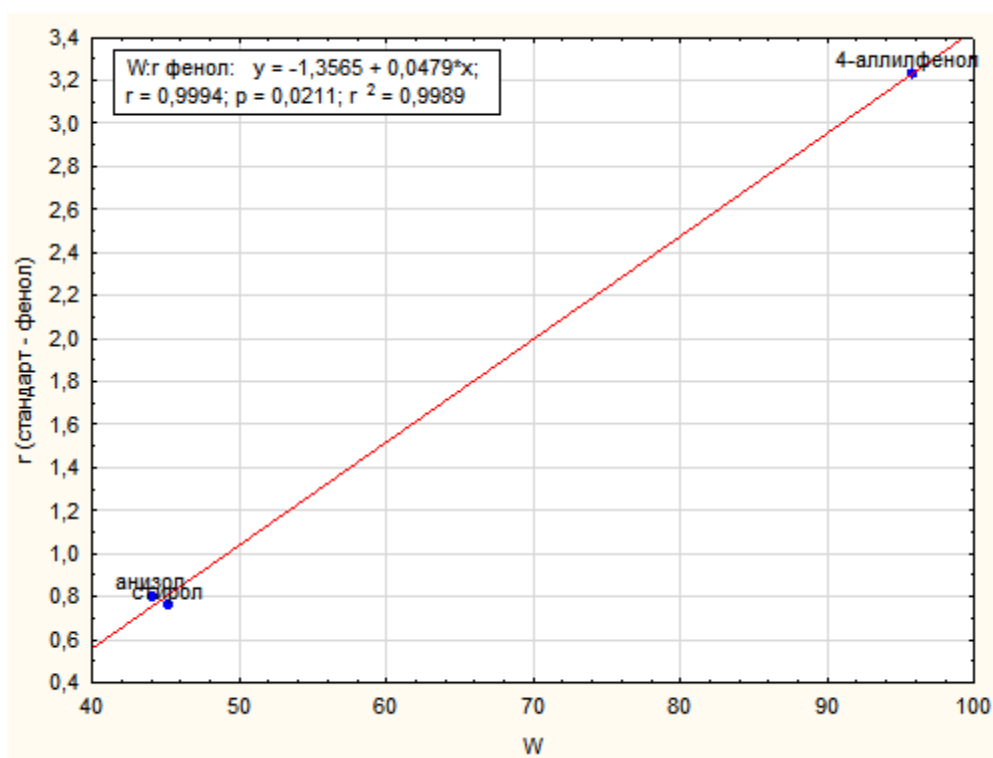


Рисунок 46 - Зависимость относительного удерживания от индексов Винера структурных фрагментов анетола и эстрагола

К сожалению, данная зависимость не подходит для идентификации компонентов, даже имея высокий коэффициент корреляции. Это связано с тем, что анетол, имеющий больший индекс Винера, чем эстрагол, на неполярной фазе удерживается дольше. Это может быть объяснено наличием у анетола объемной метильной группы заместителя. Поэтому идентификация

данных компонентов осуществлялась сопоставлением хроматограмм всех трех масел и результатов хроматомасс-спектрометрии.

Эстрагол является основным компонентом эфирного масла базилика и содержится в нем до 90%. Анетол идентифицирован в маслах аниса (85%), фенхеля(55%).

Полученные результаты исследования эфирных масел были подтверждены методом ГХ/МС. Полученные в результате исследования хроматограммы приведены на рис. 1-6 Приложения Б.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены возможности комплексного подхода при исследовании органических соединений в составе сложных технических объектов на примере трех групп образцов со сложной матрицей.

2. В результате исследования использованных топливных масел, установлено, что суммарное ингибирующее действие отработанных топливных масел обусловлено действием остаточных ингибирующих присадок и образующихся при модификации пленочных структур.

3. Анализ отложений с различных узлов паровых котлов на присутствие в них компонентов реагентов для обработки воды – органических аминов (пленочных аминов) дает положительный результат. Исследования показывают, что на всех узлах паровой системы происходит накопление аминокпродуктов. Доля азотсодержащих гетероциклов в отложениях составляет от 35 до 52%.

4. Методом капиллярной ГЖХ исследованы эфирные масла базилика (*OcimumBasilicum*), листьев гвоздики (*EugeniaCaryophyllata*), душицы (*OriganumvulgareL.*), майорана (*OriganummajoramaL.*), чабреца (*ThymusserpyllumL.*), тимьяна (*ThymusVulgaris*), фенхеля (*FoeniculumVulgare*) и аниса (*PimpinellaAnisum*).

5. Для основных компонентов фенольной фракции масел и их структурных аналогов, а также для компонентов топливных масел впервые рассчитаны традиционные и модифицированные индексы Винера и индексы связанности Рандича пяти порядков.

6. Построены корреляции «ТИ – хроматографическое удерживание» и проведена нестандартная идентификация некоторых компонентов эфирных и топливных масел. Для жидкостной хроматографии такие корреляции полу-

чены впервые. Показана применимость топологического подхода для ВЭЖХ.

7. Полученные результаты подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ахметов С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых /С. А. Ахметов.- СПб.: Недра, 2009.- 832 с.
- 2 Папок К. К. Справочник по моторным маслам / Папок К. К. – Москва — Ленинград : Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1949. – 263 с.
- 3 Беляев С.В. Моторные масла и смазка двигателей: Учебное пособие/С. В. Беляев; Петрозаводск. Гос. ун-т Петрозаводск, 1993. 70 с.
- 4 Kenneth E. Boulding Waste Management Practices: Municipal, Hazardous, and Industrial/ Management of Used Oil, 2005.
- 5 Vojtěch Kumbar¹, Josef Glos, Jiří Votava¹. MONITORING OF CHEMICAL ELEMENTS DURING LIFETIME OF ENGINE OIL/ ACTA UNIVERSITATIS AGRICULTURAE ET SILVICULTURAE MENDELIANAE BRUNENSIS/Number 1, 2014.
- 6 Артюх Е.В., Киселева Н.В., Колычев И.А. ВЭЖХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИТИОФОСФАТОВ ЦИНКА В МОТОРНЫХ МАСЛАХ/ Кубанский государственный университет, Краснодар, 2013.
- 7 Гаврилина В.А., Сычев С.Н., Бутырин А.Н. Разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)/ Химия. Биология. Фармация. 2003. №2.
- 8 Ланин С.Н. ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ВАКУУМНЫХ МАСЕЛ/ Интернет-журнал "Технологии техносферной безопасности". Выпуск №3 (июнь 2009 г.)
- 9 D. Мао, H. Van De Weghe, Lookman, G. Vanermen, N. De Brucker, L. Diels Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography/ ARTICLE in FUEL · FEBRUARY 2009.

- 10 И.И. Сидоров, Н.А. Турышева Л.П. Фалеева, Е.И. Ясюкевич. Технология натуральных эфирных масел и синтетических душистых веществ/ Сидоров И.И., Турышева Н.А., Фалеева Л.П., Ясюкевич Е.И. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1984.— 368 с.
- 11 Л.Гуринович, Т.Пучкова. ЭФИРНЫЕ МАСЛА: химия, технология, анализ и применение. 2005. - 190 с.
- 12 Горяев М. И., Эфирные масла флоры СССР, А.-А., 1952.
- 13 Поконова Ю. В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. - В кн.: Исслед. в области химии и технол.продуктов перераб. горюч. ископаемых.- Л.: Изд.ЛТИ им.Ленсовета, 1979, е.19-41.
- 14 Балтенас Р., Сафонов А. С., Ушаков А. И., Шергалис В. Научно-техническое издание. – М.: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.
- 15 Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. – Уфа: ООО Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302с.
- 16 Потоловский Л.А. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов: сборник научных трудов. - Москва: Гостоптехиздат, - 1955. - 322 с.
- 17 Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
- 18 Милютина Л.В., Ведрученко В. Р., Блинов П. Н. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. Часть 2: Методические указания к лабораторным работам. — Омск: Омский гос. ун-т путей сообщения, 2002. — 43 с.
- 19 Моторное масло. Патент РФ №2485173, МПК: С10М169/00, С10N40/25 опубл. 20.06.2013.
- 20 Пластичная смазка Патент №: 2493242, МПК: С10М101/02, опубл. 20.09.2013.
- 21 ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

- 22 Клайн Г. Аналитическая химия полимеров. – М.: Химия, 1963.-543с.
Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. – М.: Химия, 1965. -677с.
- 23 Химия и физика высокомолекулярных соединений : практикум для студентов очной и заочной форм обучения специальностей 240401 «Химическая технология органических веществ» и 020101 «Химия» / сост. Ю. Н. Орлов. – Тольятти: ТГУ, 2009. – 66 с.
- 24 ГОСТ 2070-82 Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов.
- 25 Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. - М.: Химия, 1965. - 506 с.
- 26 .Березкина, В. Г. Препаративная газовая хроматография / В. Г. Березкина, К. И. Сакодынский. – М.: Мир, 1994. – 408 с.
- 27 Зенкевич И.Г., Пименов А.И., Пожарицкая О.Н. и др.Сравнение хромато-графических профилей как метод идентификации компонентов лекарственного растительного сырья в комплексных препаратах // Растит.ресурсы – 2003. – Т.39, вып.3. – С.143 – 152.
- 28 Зенкевич И.Г. Аналитические параметры компонентов эфирных масел для хроматографической и хромато-масс-спектрометрической идентификации. Моно- и сесквитерпеновые углеводороды // Растит. ресурсы – 1996. – Т.32, вып.1– 2. – С.48 – 58.
- 29 Харитоновна А.Г., Буланова А.В., Ро К.Х. Связь топологических характеристик с физико-химическими параметрами производных бензойной кислоты //Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. 2005. №2 (36). С.207 – 221.
- 30 Химические приложения топологии и теории графов: Пер. с англ. / под ред. Р. Кинга. - М. :Мир, 1987.-560с.
- 31 Набивач, В.М. Сорбционно-структурные корреляции в ряду гетероциклических азотистых соединений / В.М. Набивач. - Журн. физич. химии. : 1993. - 821–826 с .

- 32 Randic M. In search of structural invariants // J. Math. Chem. 1992.V. 9.P. 97–146.
- 33 Hansen P.J., Jurs P.C. Chemical applications of graph theory // J. Chem. Educ. 1988. V. 65. P. 574–580.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

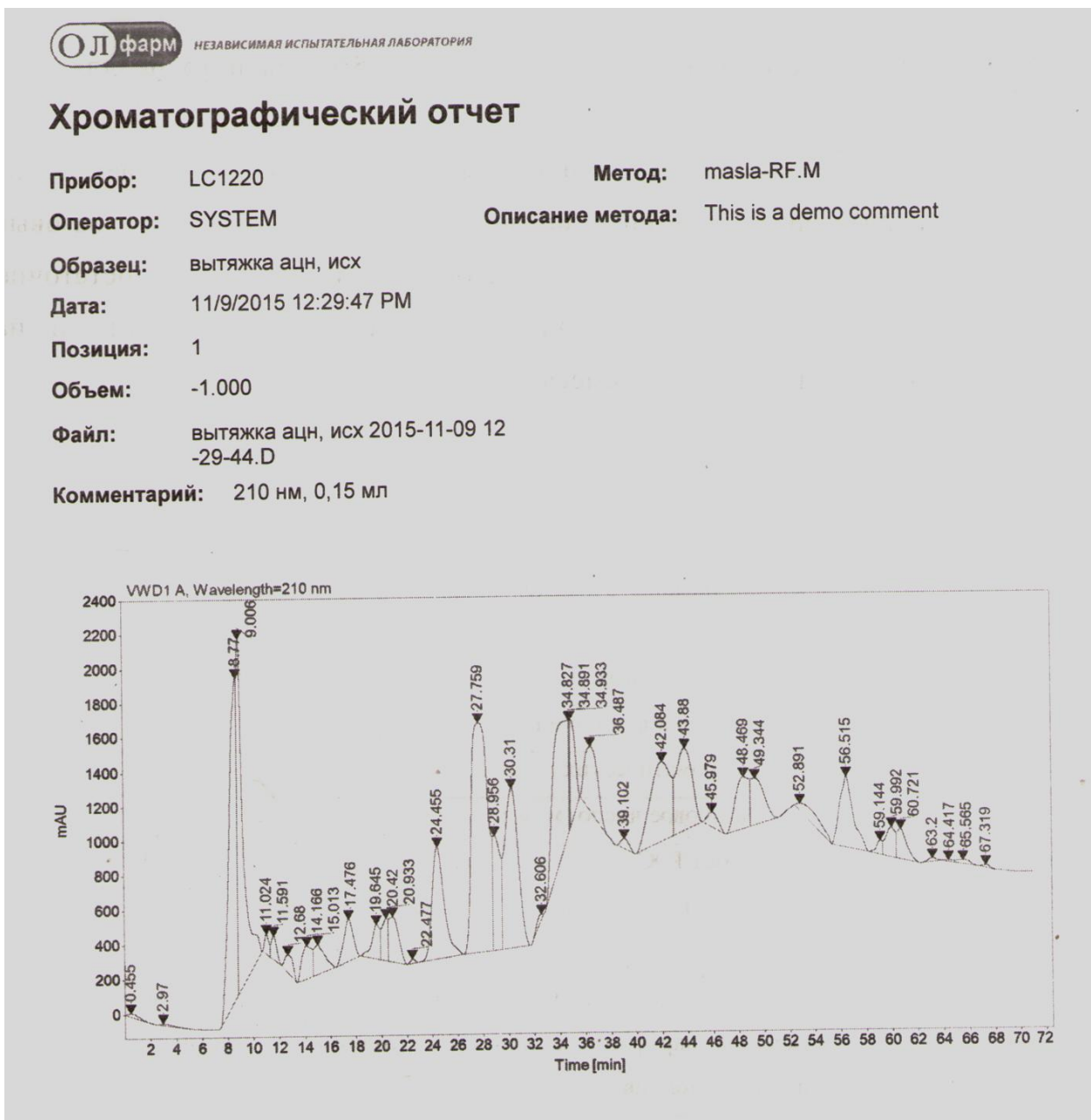


Рисунок 1– Хроматограмма первой пробы из водно-ацетонитрильной вытяж-

КИ

Хроматографический отчет

Прибор: LC1220

Метод: masla-RF.M

Оператор: SYSTEM

Описание метода: This is a demo comment

Образец: вытяжка ацн, проба 2

Дата: 11/9/2015 1:50:53 PM

Позиция: 1

Объем: -1.000

Файл: вытяжка ацн, проба 2 2015-11-09 13-50-51.D

Комментарий: 210 нм, 0,15 мл

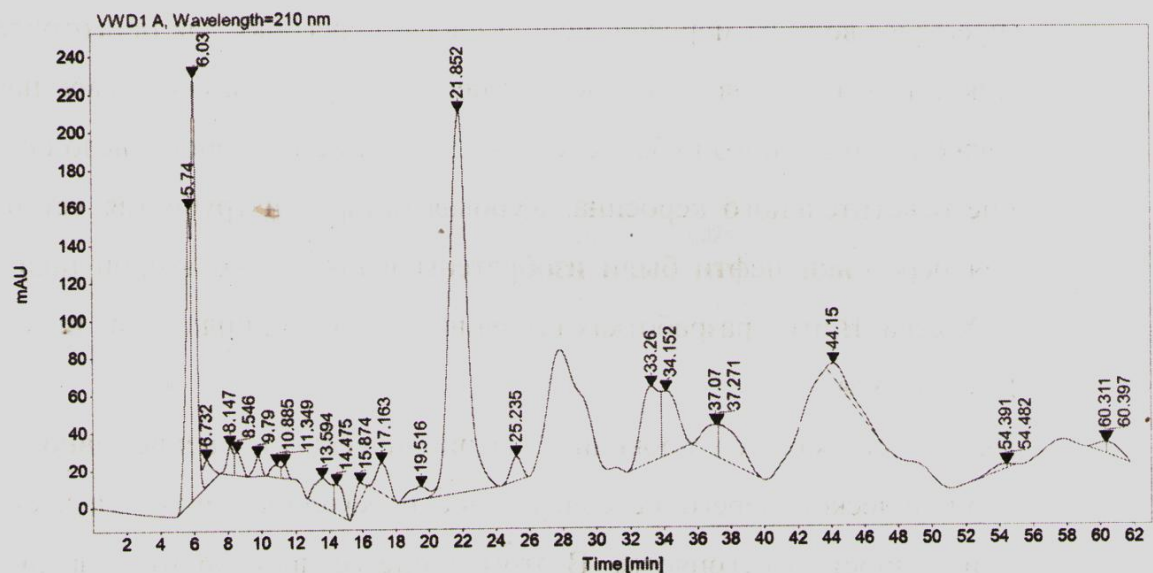


Рисунок 2 - Хроматограмма второй пробы из водно-ацетонитрильной вытяжки

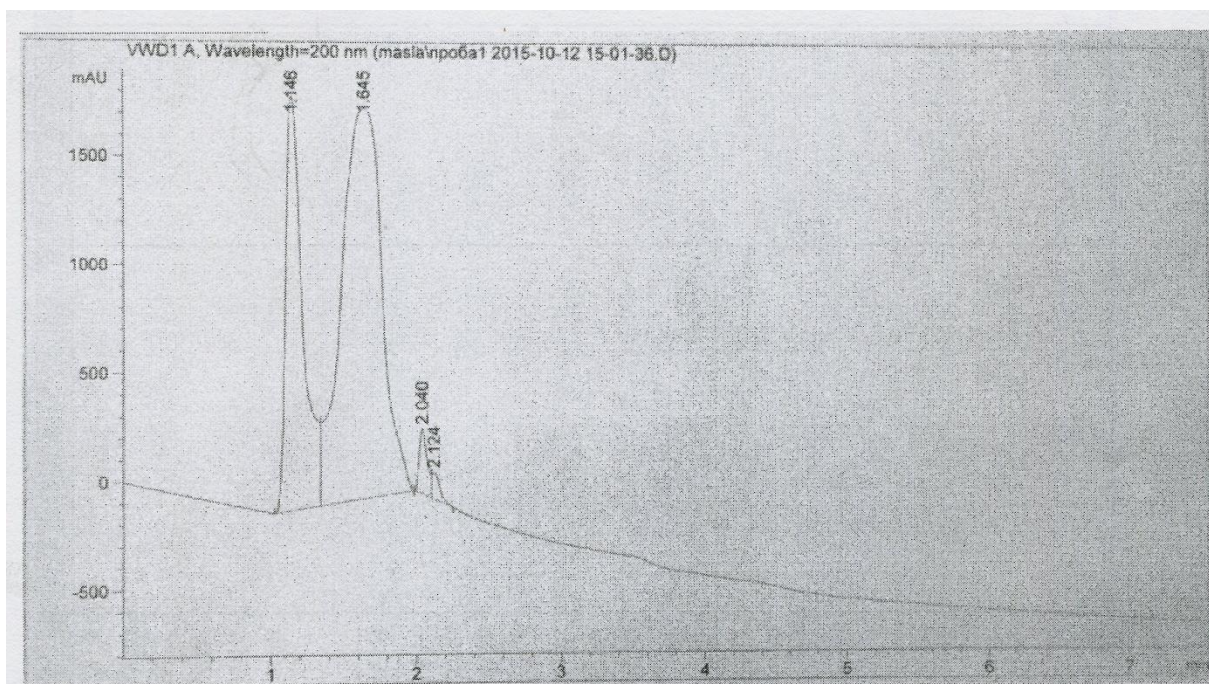


Рисунок 3 – Хроматограмма первой пробы ОММ №1

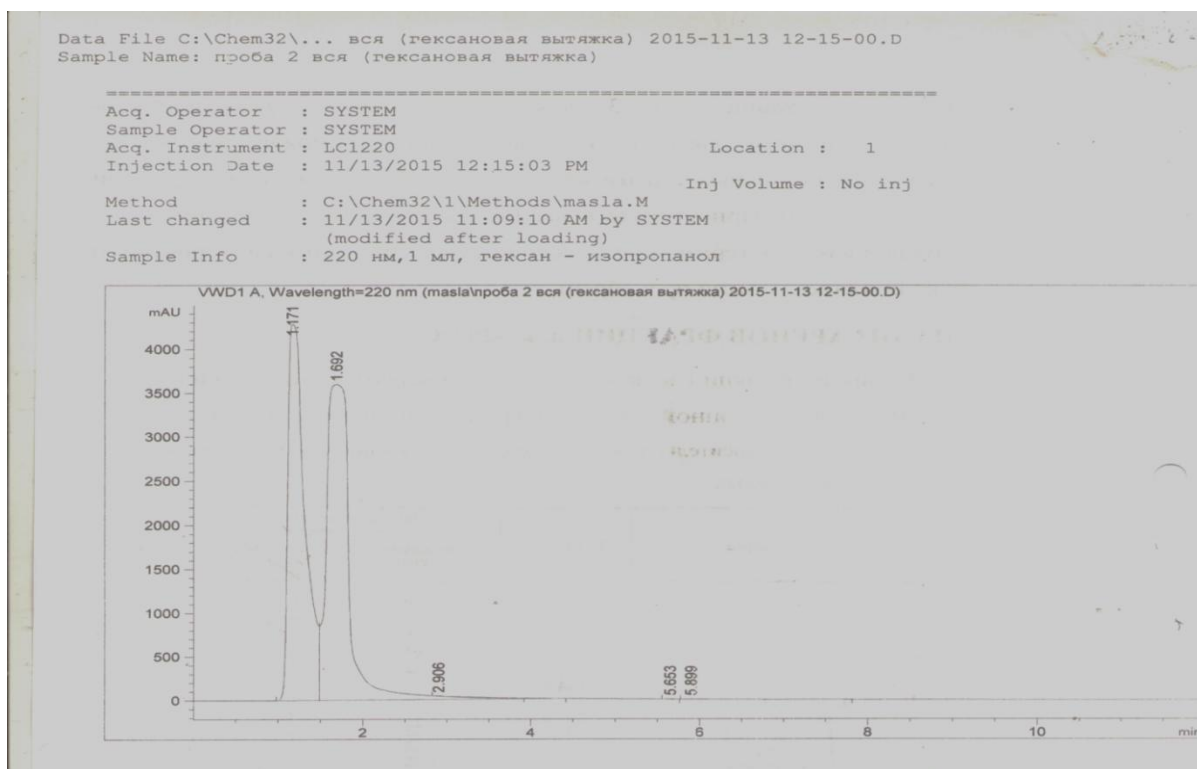


Рисунок 4 – Хроматограмма второй пробы ОММ №2

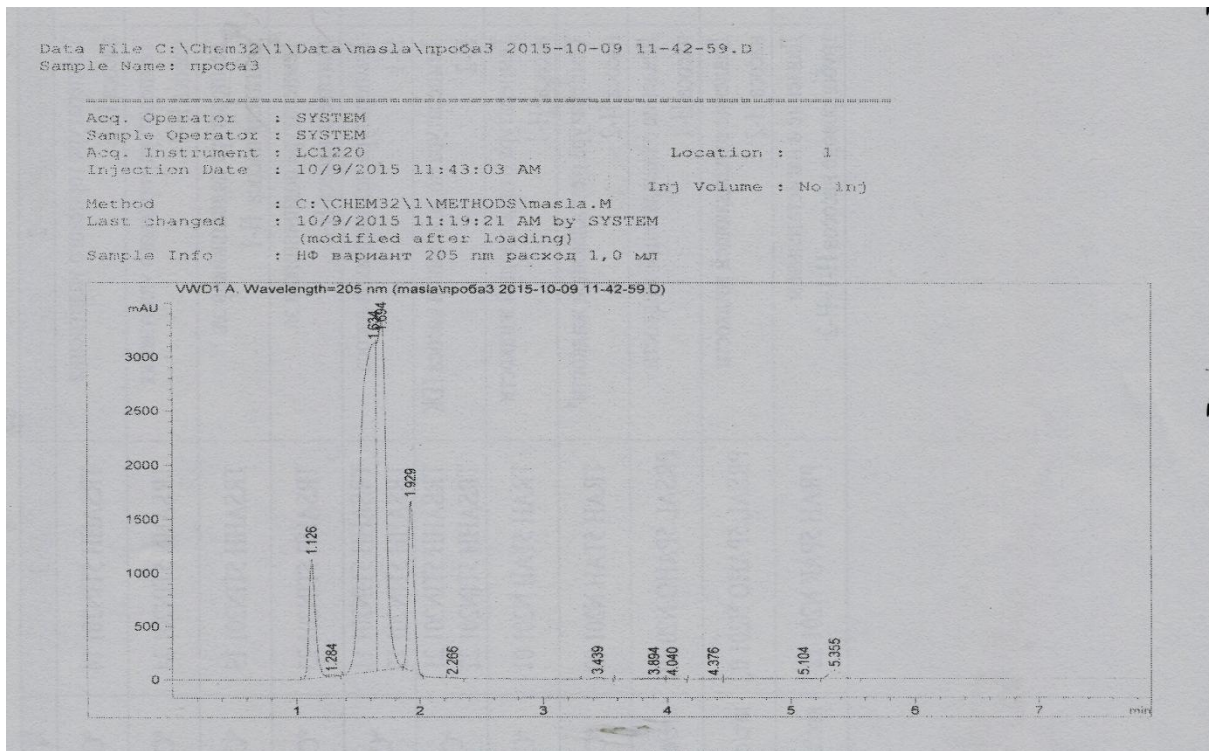


Рисунок 5 – Хроматограмма третьей пробы ОММ № 3

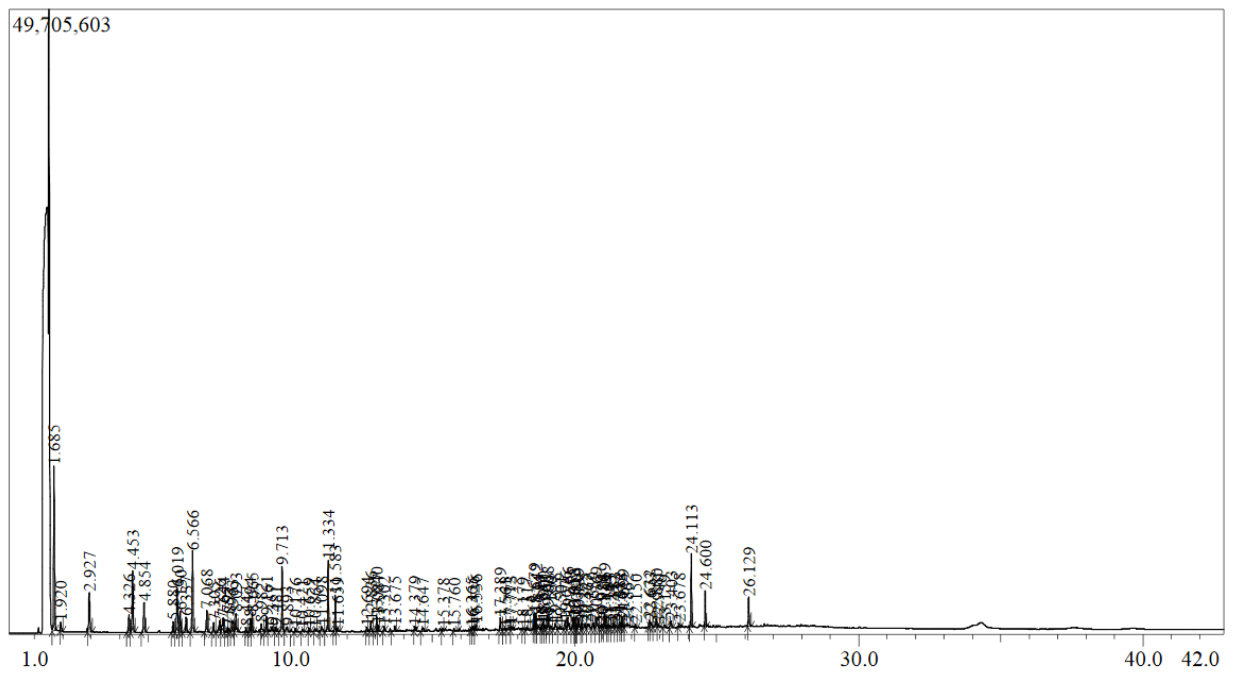


Рисунок 6 – Результаты ГХ/МС пробы №2

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Рисунок 1. Эфирное масло базилика (*Oscimumviride*Willd.)

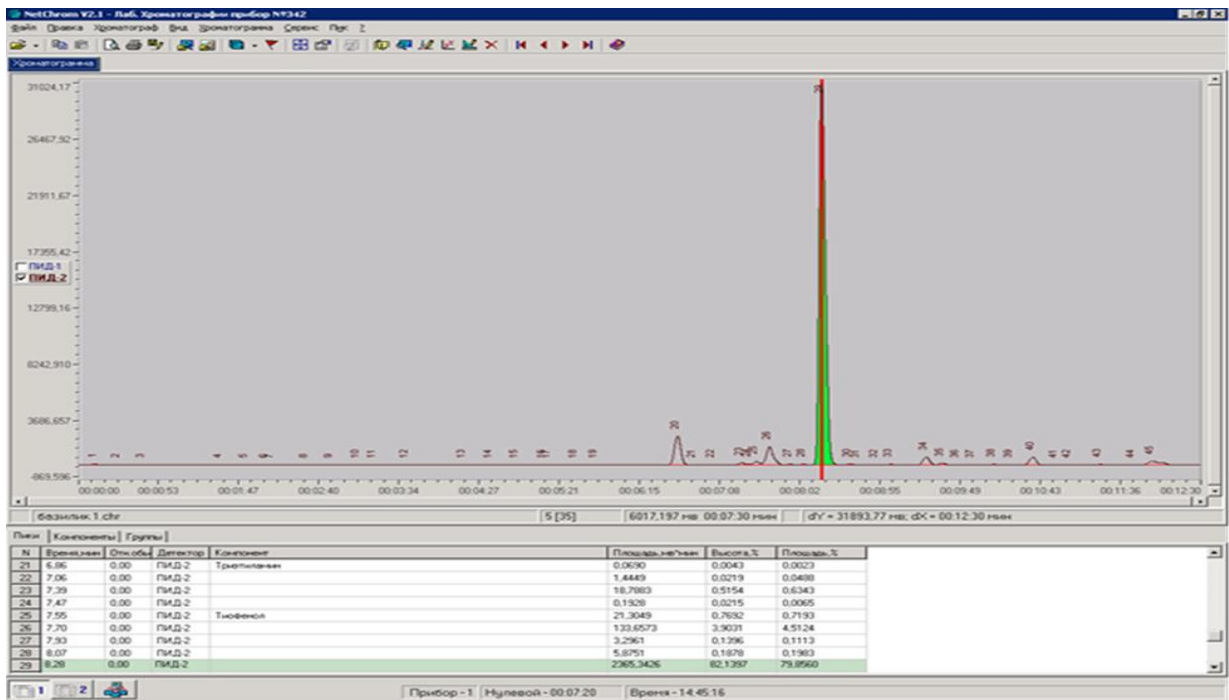


Рисунок 2. Эфирное масло гвоздики (*Eugeniacyrophyllata*Th.)

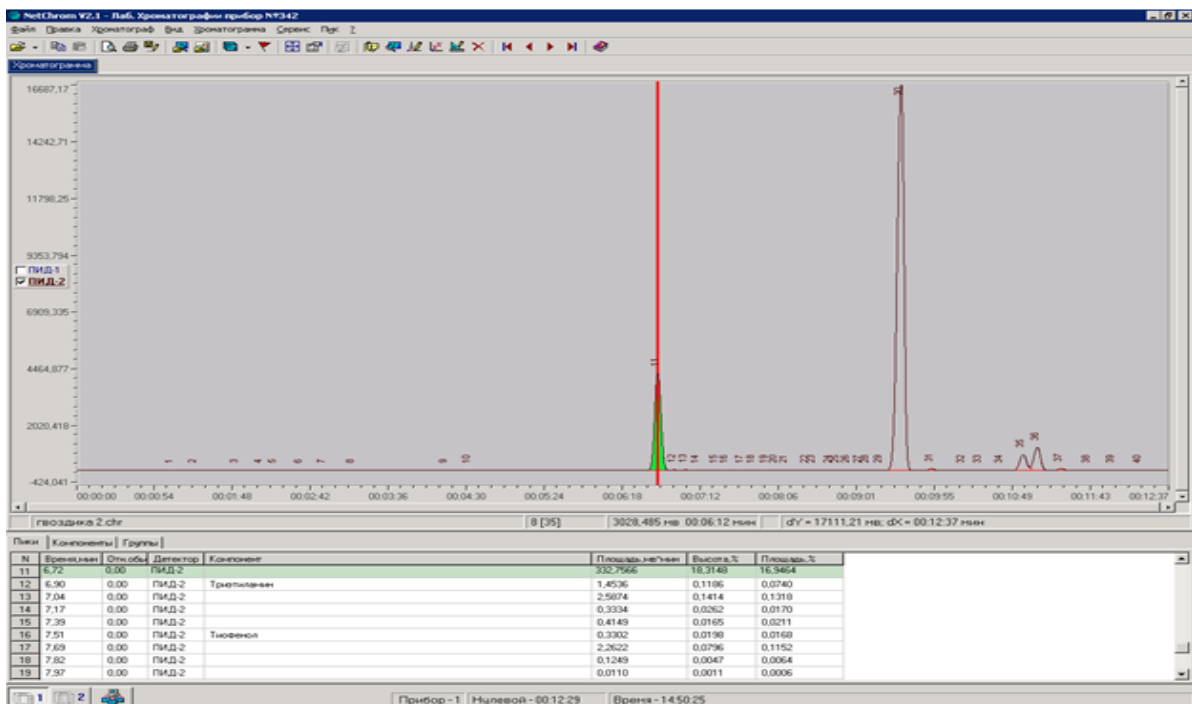


Рисунок 3. Эфирное масло душицы (*Origanumvulgare*)

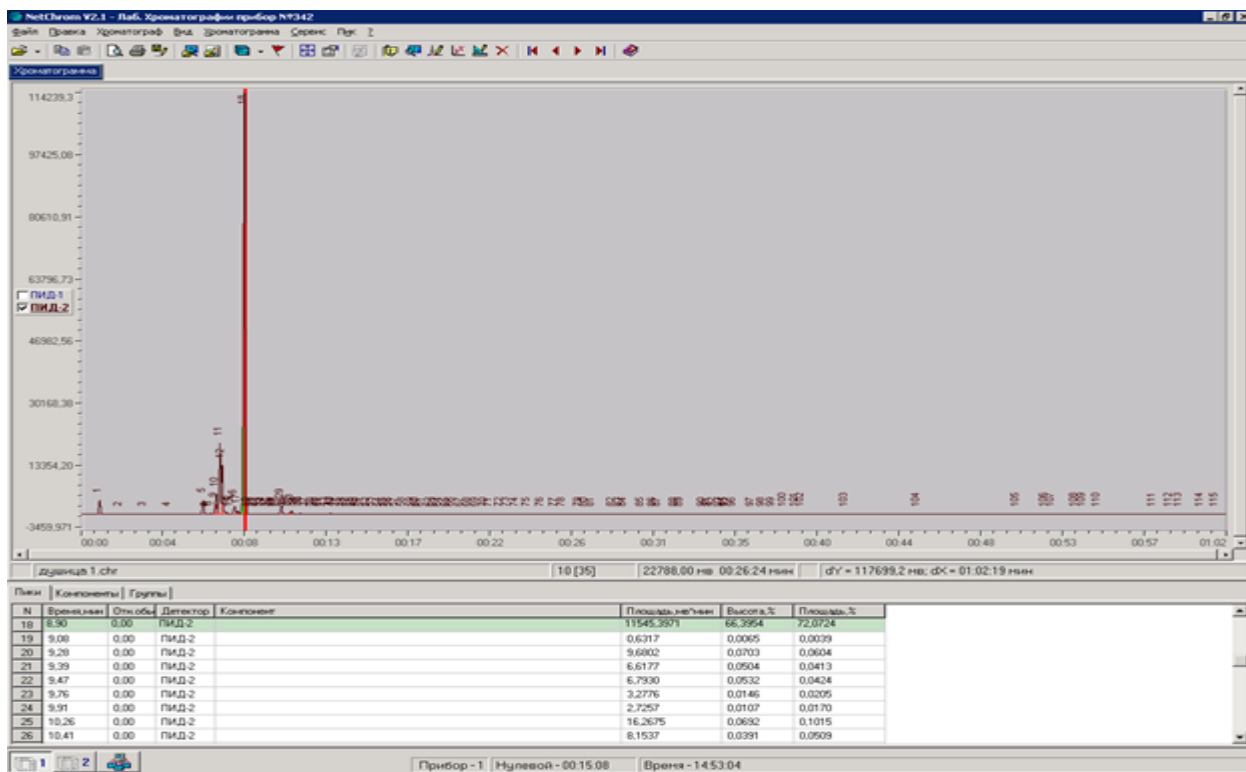


Рисунок 4. Эфирное масло Майоран (*Origanum majorana* L.)

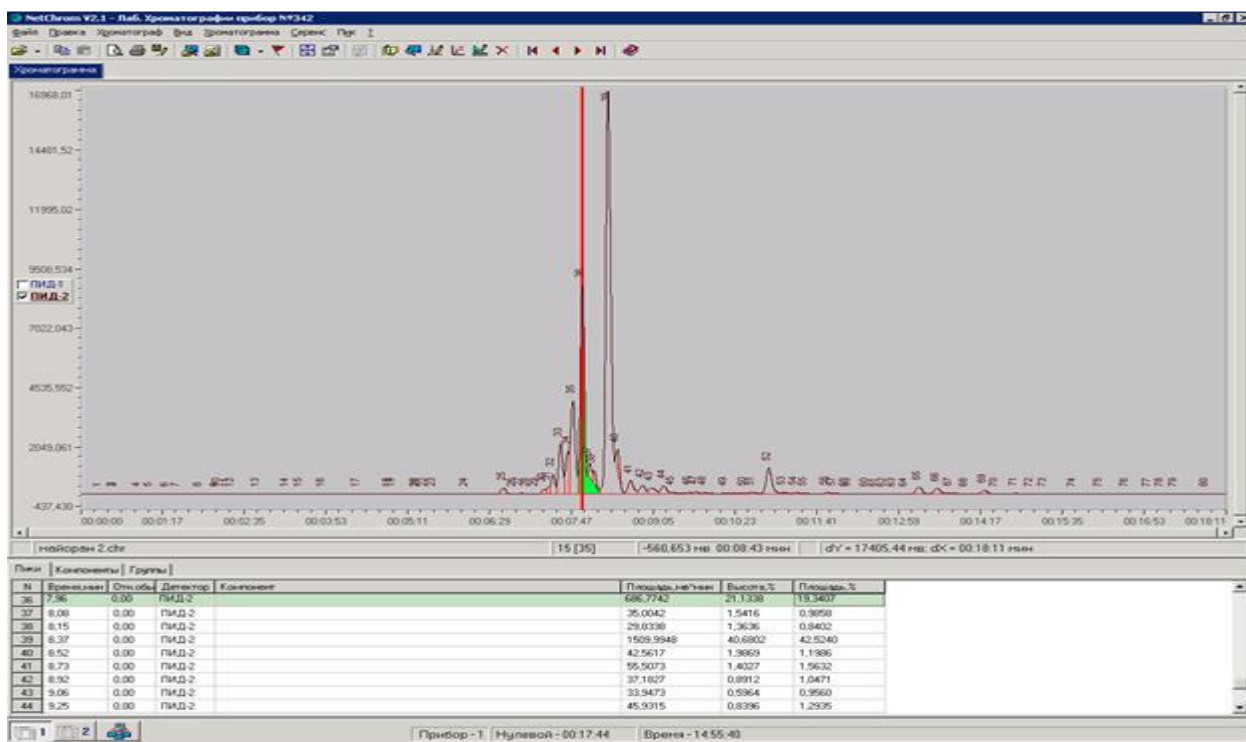


Рисунок 5. Эфирное масло фенхеля (*Foeniculum vulgare* L.)

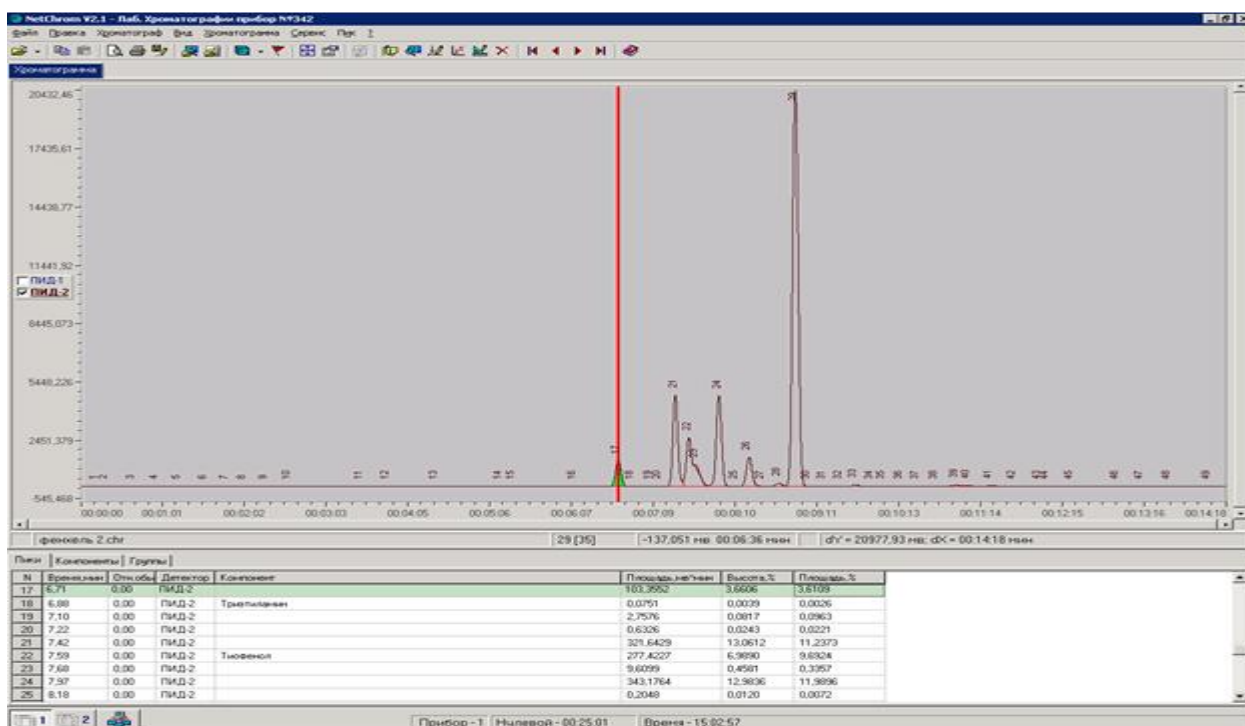


Рисунок 6. Эфирное масло чабреца (*Saturejahortensis* L.)

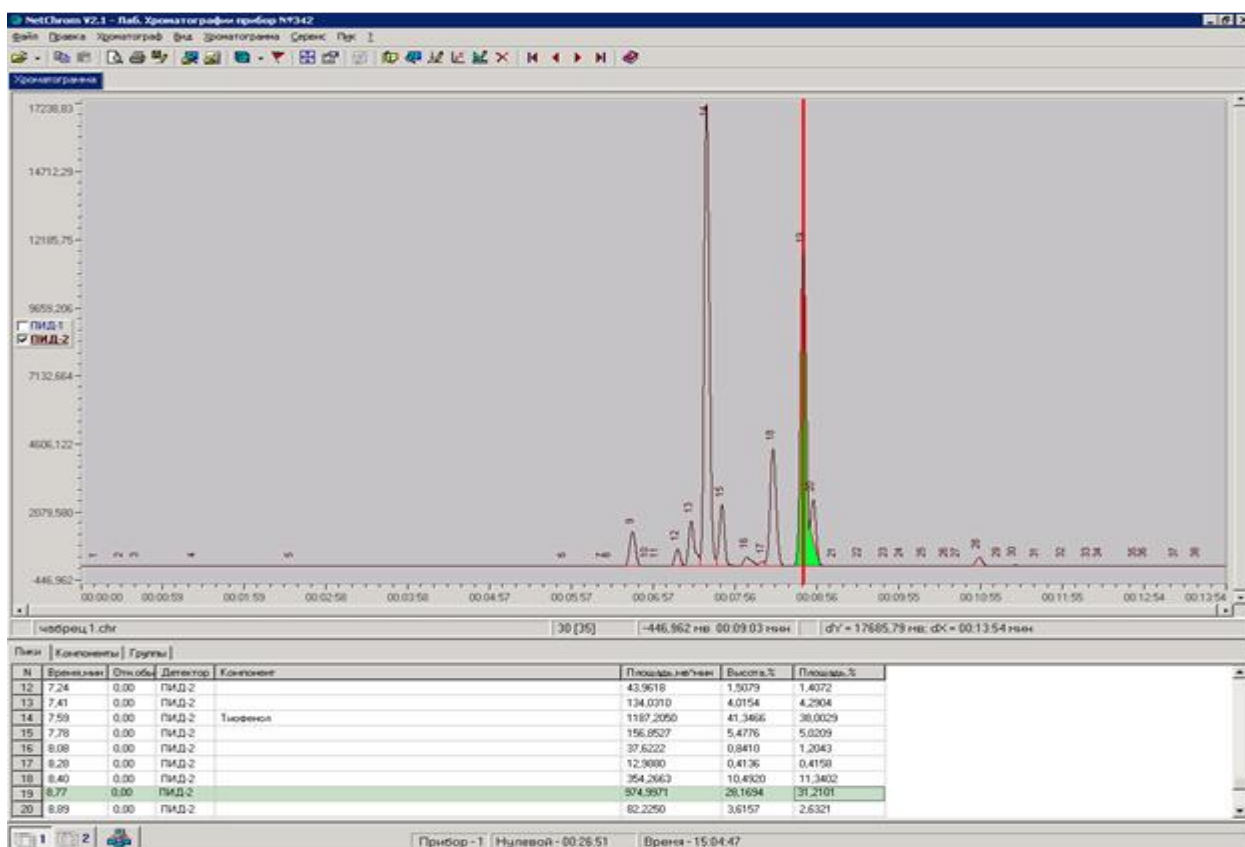


Рисунок 7. Эфирное масло аниса (*Pimpinellaanisum L.*)

