УДК 543.544.5.068.7+543.683

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК В ТУРБИННОМ МАСЛЕ

© 2019 г. З. А. Темердашев<sup>*a*, \*, Ю. А. Иванова<sup>*a*</sup>, И. А. Колычев<sup>*b*</sup>, Е. С. Аверина<sup>*a*</sup>, А. В. Руденко<sup>*b*</sup>, И. И. Занозина<sup>*c*</sup></sup>

<sup>а</sup>Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия <sup>b</sup>OOO "Газпром трансгаз Краснодар" ул. Дзержинского, 36, Краснодар, 350051 Россия <sup>c</sup>Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке ул. Научная, 1, Новокуйбышевск, Самарская обл., 446200 Россия \*e-mail: temza@kubsu.ru Поступила в редакцию 28.01.2019 г. После доработки 04.06.2019 г.

Принята к публикации 04.06.2019 г.

Предложена методика одновременного определения функциональных присадок (ионол, В 15/41, Д-157) в турбинном масле, включающая извлечение двухстадийной твердофазной экстракцией и анализ экстракта методом обращено-фазовой ВЭЖХ. Предложенная методика одновременного определения функциональных присадок апробирована при анализе промышленного образца отработанного турбинного масла ТП-22 С. Показано, что оперативный контроль содержаний присадок в процессе эксплуатации компрессорных станций позволит своевременно отследить динамику деградации турбинного масла за период его использования и сформулировать рекомендации по интервалам его замены в системе.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, антикоррозионные присадки, деэмульгирующие присадки, турбинное масло, твердофазная экстракция, ВЭЖХ, УФ-детектирование. **DOI:** 10.1134/S0044450219120132

При транспортировке горючего природного газа по магистральным газопроводам используют газотурбинные установки, в которых для смазывания и охлаждения подшипников нагнетателей применяют турбинные масла, эксплуатационные свойства которых зависят от основы масла и композиции функциональных присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие свойства смазочных масел. Применение присадок является наиболее эффективным методом сохранения физико-химических свойств масел в процессе длительной эксплуатации [1, 2]. Качество смазочного материала и его остаточный ресурс находятся в прямой зависимости от состава функциональных присадок, его ухудшение часто связывают со снижением их концентраций и появлением новых соединений в результате термического воздействия.

В газотурбинных установках на компрессорных станциях ПАО "Газпром" наиболее часто применяют турбинное масло ТП-22 С, изготовленное из смеси малосернистых и сернистых нефтей. Свежее турбинное масло ТП-22 С согласно ТУ 38.101.821-83 содержит антиокислительную, антикоррозионную и деэмульгирующую присадки. В табл. 1 приведены основные методы определения присадок, входящих в состав исследуемого турбинного масла и его аналогов, а также их характеристики. Стандартизированные методики оценки эксплуатационных свойств масла сводятся в основном к определению ряда обобщенных показателей, устанавливаемых визуально, - стабильности против окисления (титрование, гравиметрия), противокоррозионной стойкости (смешивание с водой) и деэмульсации (встряхивание пробы с дистиллированной водой и отстаивание в градуированной делительной воронке) - и характеризуются длительностью и сложностью.

Механизм деградации турбинного масла на практике оценивают методом ИК-спектрометрии по различиям в спектрах свежего и отработанного турбинного масла в спектральном диапазоне 1690—1750 см<sup>-1</sup>, обусловленным образованием спиртов, кетонов, альдегидов и карбоксильных групп [6—12]. Определение анти-

Тип присадки	Контролируемые параметры масла	Метод определения	Подготовка проб	Продолжи- тельность анализа	Нормативный документ или литературный источник
Антиокислительная (ДБК, ионол, топанол, агидол-1)	Стабильность против окисления	Титрование Гравиметрия Вольтамперометрия	Окисление в вакуумметре точных измерений	15 ч	[35]
		ИК-спектрометрия	Растворение	н. д.	[6-12]
			Разделение жидкостно-адсорб- ционной хроматографией	14 ч	[13, 14]
		TCX	Растворение	н. д.	[15, 16]
		Газовая хроматография	ЕЖЖ	От 2—5 ч	[11]
		вэжх	ЄЖЖ	30—50 мин	[18, 19]
			ЕФТ	н. д.	[20]
Антикоррозионная (В 15/41)	Противокорро- зионная стойкость	Визуальное определе- ние коррозии	Смешивание с водой	24 ч	[21–23]
		ИК-спектрометрия	Растворение	н. д.	[11–6]
		ВЭЖХ	ЕЖЖ	30-50 мин	[19, 24, 25]
Деэмульгирующая (Д-157)	Деэмульсация	Измерение объема эмульсии в единицу времени	Встряхивание пробы с дистилли- рованной водой и отстаивание в градуированной делительной воронке	5 ч	[26–28]
		Метод объемной концентрации	Смешивание масла и водой с использованием шприца Гамильтона	н. д.	[29]
	Концентрация присадки	ВЭЖХ	ЄЖЖ	От 30 мин	[30, 31]
Примечание: н. д. — нет данн	ных, ЖЖЭ – жидкостно-жи	цкостная экстракция, ТФЭ –	- твердофазная экстракция, TCX – тон	нкослойная хрома	тография.

Таблица 1. Методы определения функциональных присадок в турбинном масле ТП-22 С и его аналогах

ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 74 № 12 2019

923

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

Прибор	Неподвижная фаза (диаметр частиц, мкм)	Длина колонки × × внутренний диаметр, мм	Элюент (расход, мкл/мин)	Температура термостата колонки, °С	Объем пробы, мкл	Детектор
Милихром 4	Силасорб 600 (5)	$100 \times 2$	Гексан (150)	25	5	УΦ
SHIMADZU LC-20AD/T LPGE KIT	Silasorb C18 (5)	120 × 2	Ацетонитрил—фосфат- ный буферный раствор с рН 7.5 (150)	25	3	УФ

Таблица 2. Условия хроматографирования экстрактов образцов турбинного масла

окислительных присадок в маслах наиболее информативно методом тонкослойной хроматографии (TCX) [15, 16], с помощью которого выполразделение компонентов няют масла И последующее сравнение хроматограмм испытуемого масла и эталонных растворов. В некоторых работах присадки определяют методами ТСХ, газовой хроматографии и ВЭЖХ [18, 19]. При определении антикоррозионных присадок (например, В 15/41) в энергетических маслах применяют методы ИК-спектрометрии с Фурье преобразованием [9–11] и ВЭЖХ [12, 19, 23, 24]. Описана [19] методика совместного определения ионола и антикоррозионной присадки В 15/41 в энергетических маслах методом обрашено-фазовой ( $\mathbf{O}\Phi$ ) ВЭЖХ. Деэмульгирующие присадки определяют также методами ВЭЖХ [29, 30] и масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением [31]. Для определения высокомолекулярных присадок и продуктов их деградации в маслах находит применение гель-проникающая хроматография с рефрактометрическим детектированием [22, 23].

Описанные в литературе методы контроля качества работающего масла являются сложными, требуют использования оборудования различного типа, трудоемки и длительны. Одновременное определение всех типов функциональных присадок турбинного масла в процессе его эксплуатации позволило бы избежать указанных недостатков.

Цель данного исследования — изучение возможности одновременного хроматографического определения функциональных присадок в турбинном масле.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. Использовали образцы свежего и отработанного турбинного масла ТП-22 С, предоставленные ООО "Газпром трансгаз Краснодар", а также функциональные антиокислительную (ионол), антикоррозионную (В 15/41) и деэмульгирующую (Д-157) присадки.

Материалы и методики исследований. Использовали: гексан, сорт 2 (Криохром, Россия), ацетон х. ч. (Экос, Россия), ацетонитрил, сорт 5 (Криохром, Россия), изопропанол ос. ч. (Экос, Россия), бензойную кислоту, ч. д. а. (Реахим, Россия),  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  ч. д. а. (Реахим, Россия),  $KH_2PO_4$  ч. д. а. (Реахим, Россия). Исследования методом TCX проводили на пластинах Sorbfil (ЗАО "Сорбполимер", Россия).

Условия хроматографического исследования образцов турбинного масла приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор метода исследования и оптимизация **условий пробоподготовки.** Анализ литературы [1, 2, 6-12] позволяет предположить, что оценка эксплуатации турбинного масла путем контроля процесса деградации функциональных присадок возможна. Метод ОФ ВЭЖХ является оптимальным методом определения присадок в турбинных маслах с учетом необходимости анализа матриц сложного состава, разнообразия определяемых компонентов, в том числе нелетучих соединений, возможностей одновременного разделения и детектирования компонентов. Существующие на сегодняшний день методики определения присадок в смазочных маслах не позволяют одновременно контролировать содержание функциональных присадок всех типов в турбинном масле. Так, хроматографическая методика определения антиокислительной и антикоррозионной присадок в энергетических маслах [19], как показали наши исследования, непригодна для установления содержания всех функциональных присадок турбинного масла ТП-22 С (рис. 1), так как в этих условиях практически не экстрагируется деэмульгирующая присадка Д-157.

Компоненты базового масла существенно влияют на аналитические характеристики методики определения присадок с помощью ОФ ВЭЖХ, поэтому на стадии пробоподготовки необходимо их полное извлечение из базового масла. По данным [17–19, 23, 24, 29, 30] основным способом экстракции присадок является жидкостно-жидкостная экстракция (ЖЖЭ), но она имеет ряд недостатков, связанных с температурой, временем, стабильностью и степенью извлечения аналитов, кроме того экстракты в этих



**Рис. 1.** Хроматограммы при разных длинах волн экстракта турбинного масла, полученного жидкостножидкостной экстракцией ацетонитрилом по методике [19]. Присадка I – В 15/41, присадка II – ионол. Длина волны детектора *1* – 230, *2* – 254, *3* – 274 нм.

условиях не в полной мере освобождены от компонентов базового масла.

Для устранения перечисленных выше недостатков нами изучена возможность применения метода твердофазной экстракции (ТФЭ) аналитов. В этом случае необходима оптимизация состава элюента, так как присадки обладают различной растворимостью в органических растворителях. Изучена возможность ТФЭ присадок на силикагеле методом ТСХ, причем на первом этапе в качестве подвижной фазы использовали гексан. Такой прием используют в криминалистике при определении присадок в масле методом ТСХ [16]. В этих условиях элюирование компонентов базового масла максимально. Доказательством данного факта, как показали и наши исследования, является отсутствие люминесцирующих зон в УФ-области, соответствующих аренам базового масла. На втором этапе ТФЭ извлекали из адсорбента все функциональные присадки. С этой целью изучены различные подвижные фазы, обеспечивающие приемлемую подвижность и хроматографирование аналитов, например смеси гексан-ацетон (9:1) и (1:1) (по объему). В качестве оптимального растворителя выбрали ацетон, который обеспечивает количественное элюирование и необходимые условия для хроматографического определения всех присадок. Дальнейшие исследования ТФЭ присадок заключались в оптимизации условий их элюирования подвижными фазами с повышающейся полярностью.

Компоненты масла выделяли с использованием патрона для ТФЭ с силикагелем (0.17 г) – аналога силикагеля, нанесенного на пластины для ТСХ (зернение 5-17 мкм). Установлено, что 25 мкл турбинного масла в 100 мкл гексана количественно сорбируются на патроне. Для оптимизации условий элюирования компонентов базового масла применяли различные объемы гексана на стадии ТФЭ. Наличие присадок в элюате устанавливали методом нормально-фазовой (НФ) ВЭЖХ. Из хроматограммы (рис. 2а), полученной путем анализа 500 мкл гексанового элюата, видно, что происходит элюирование только компонентов базового масла, тогда как при пропускании 600 мкл наблюдается частичный проскок ионола (Д-57 и В 15/41 подвижностью в гексане не обладают) (рис. 2б). Таким образом, 500 мкл гексана достаточно для первой стадии ТФЭ, позволяющей удалить основу из аликвоты гексанового раствора турбинного масла объемом 125 мкл без потери функциональных присадок с концентрирующего патрона, содержащего 0.17 г силикагеля. Динамическую объемную емкость сорбента устанавливали хроматографически с применением данных по объему "до проскока". Для перечисленных выше условий (масса сорбента 0.17 г, объем элюента 500 мкл) она составила 191 мкл турбинного масла на 1 г силикагеля.

Важной стадией методики определения присадок является максимальная десорбшия функциональных присадок ацетоном. Установлен объем элюента, обеспечивающий полноту извлечения всех присадок с поверхности силикагеля. Использовали модельные растворы образцов присадок в гексане, которые предварительно концентрировали на патроне для ТФЭ с последующим их элюированием различными объемами ацетона (400, 500, 600 мкл и т.д.). Содержание присадок в экстрактах контролировали методом ОФ ВЭЖХ. Для этого экстракты высушивали в токе азота до полного удаления ацетона, полученный сухой остаток растворяли в 1 мл ацетонитрила и проводили хроматографирование. С учетом содержаний присадок в турбинном масле и полученных зависимостей площади пика каждой присадки от объема ацетона, пошедшего на элюирование (рис. 3), установлено, что максимальное извлечение из патрона для ТФЭ (0.17 г силикагеля) всех присадок, содержащихся в 125 мкл турбинного масла, достигается при использовании 700 мкл ацетона.

Проведена сравнительная оценка степени извлечения присадок с применением методов ТФЭ на силикагеле и ЖЖЭ. Для установления полноты извлечения присадок из патрона для ТФЭ готовили модельные растворы индивидуальных присадок, которые наносили на отдельные патроны и выполняли процедуры их концентрирования и элюирования. Полученные экстракты упаривали в токе азота, растворяли в 1 мл ацетонитрила и проводили хроматографическое определение аналитов. Степень экстракции каждой



**Рис.** 2. Хроматограммы элюатов турбинного масла, извлеченного 500 (а) и 600 мкл (б) гексана с патрона для твердофазной экстракции: *1* – базовое масло, *2* – ионол. Длина волны детектора 230 нм.

присадки рассчитывали по отношению их концентраций в исходном растворе и экстракте, полученном с патрона для  $T\Phi$ Э; она составила 98%.

В работе [19] антиокислительную и антикоррозионную присалки одновременно определяли с применением предварительной ЖЖЭ аналитов ацетонитрилом или метанолом. Для установления степени извлечения антиокислительной и антикоррозионной присадок с использованием ЖЖЭ из пробы турбинного масла аналиты извлекали ацетонитрилом и определяли по методике [19]. Затем из остатка пробы после экстракции отбирали аликвоту (25 мкл) и проводили ТФЭ остаточных содержаний присадок. Концентраты хроматографировали на колонке С18 с использованием в качестве подвижной фазы смеси ацетонитрилвода (70: 30, по объему) [19] (рис. 4). Можно отметить, что после ЖЖЭ в турбинном масле частично остаются ионол и антикоррозионная присадка (20% от общего содержания в масле), а деэмульгирующая присадка Д-157 в данных условиях вообще не экстрагируется. Полученные результаты свидетельствуют о невозможности использования методики [19] для одновременного определения всех присадок в турбинном масле, в то время как схема, включающая твердофазное концентрирование, элюирование и последующее хроматографическое определение аналитов решает эту задачу.

Хроматографическое разделение и определение функциональных присадок. Выше отмечено, что при использовании ацетонитрила в качестве экстрагента [19] не все функциональные присадки извлекаются из турбинного масла; кроме того, эффективность их разделения невысока. Для повышения эффективности разделения компонентов масла оптимизировали соотношение растворителей в подвижной фазе, однако этот прием не обеспечивает приемлемых результатов хроматографического разделения аналитов. Более высокая эффективность разделения достигается при



**Рис. 3.** Зависимость площади пиков присадки В 15/41 (1), ионола (2) и присадки Д-157 (3), извлеченных методом твердофазной экстракции из турбинного масла, от объема ацетона.



**Рис. 4.** Хроматограммы экстрактов функциональных присадок из турбинного масла, полученных методами жидкостно-жидкостной экстракции (а) и твердофазной экстракции (б). І – присадка В 15/41, ІІ – ионол, ІІІ – присадка Д-157. Длина волны детектора I - 230, 2 - 254, 3 - 274 нм.

использовании смешанного модификатора, например ацетонитрил-алифатический спирт. Самым распространенным модификатором при определении присадок в маслах является изопропанол [18, 19], так как он хорошо растворяет все определяемые компоненты, прозрачен в УФ-области и имеет достаточную элюирующую силу. Введение данного модификатора обеспечило существенное повышение селективности и разрешение некоторых хроматографических пиков присадок турбинного масла (рис. 5а), однако воспроизводимость времен удерживания компонентов невысока. Замена изопропанола на бензойную кислоту позволила значительно улучшить селективность и разрешение хроматографических пиков присадок турбинного масла (рис. 56). Это. по-видимому, обусловлено тем, что бензойная кислота, связываясь с остаточными силанольными группами сорбента в колонке, меняет ее полярность и сорбционные свойства. Данный подход позволил получить более воспроизводимые результаты с хорошим разрешением хроматографических пиков при предварительном модифицировании колонки смесью ацетонитрил-бензойная кислота (60 : 40, по объему) при расходе 150 мкл/мин в течение 30 мин.

Для идентификации аналитов на хроматограммах использовали растворы индивидуальных функциональных присадок в масле. Антикоррозионная присадка имеет затянутый пик, одна из причин его уширения может быть связана с существованием цепей разной длины ( $C_{12}-C_{16}$ ) в составе присадки (изомеров). С другой стороны, уширение может являться следствием существования на поверхности адсорбента сложных рав-



**Рис. 5.** Хроматограммы экстрактов функциональных присадок турбинного масла, полученные с использованием элюентов ацетонитрил—изопропанол—вода (80:18:2, по объему) с изопропанолом в качестве модификатора (а) и ацетонитрил—вода (80: 20, по объему) с бензойной кислотой в качестве модификатора (б). Длина волны детектора 230 нм.

новесных систем типа молекулярный ион-молекула-молекулярный ассоциат-молекулярный полиассоциат. Каждая из этих форм имеет свое время удерживания и, как результат, на хроматограмме наблюдается уширение пика аналита. Смещение равновесия в системе диссоциированная форма-молекулярная форма достигается путем подкисления или слабого подщелачивания элюента. При варьировании рН элюента от 2 до 8 установлено, что в элюенте состава ацетонитрил-фосфатный буферный раствор (60 : 40, по объему) при рН 7.5 не наблюдается уширения пика антикоррозионной присадки, что связано, повидимому, с ее возможным переходом в форму соли. Использование в составе элюента фосфатного буферного раствора позволило также увеличить время удерживания аналитов за счет эффекта высаливания (более подробно данный эффект описан авторами работы [32]).

Таким образом, оптимальными условиями определения функциональных присадок в экстракте турбинного масла методом ОФ ВЭЖХ являются применение элюента состава ацетонит-



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

рил—фосфатный буферный раствор (60 : 40, по объему) с pH 7.5 и предварительная модификация хроматографической колонки бензойной кислотой. В этих условиях возможно определение всех функциональных присадок, входящих в состав турбинного масла  $T\Pi$ -22 C (рис. 6а). В данных условиях получены спектры поглощения присадок в УФ-области, установлены аналитические длины волн для их определения методом ОФ ВЭЖХ. Антиокислительная присадка (ионол) имеет максимум поглощения при 230 нм, антикоррозионная (В 15/41) — при 230—240 нм, а деэмульгирующая (Д-157) — при 286 нм.

На рис. 6 представлены хроматограммы экстрактов присадок из свежего (а) и отработанного (б) образцов турбинного масла. Как видно, происходит существенное снижение концентраций присадок в экстрактах отработанного образца турбинного масла по сравнению со свежим. Оперативный контроль содержаний присадок в процессе эксплуатации компрессорных станций позволит своевременно отследить динамику деградашии турбинного масла во время его использования и сформулировать рекомендации по его замене в системе.

Исследования проводили в рамках проекта № 4.2612.2017/ПЧ Минобрнауки РФ с использованием научного оборудования ЦКП "Эколого-аналитический центр" Кубанского госуниверситета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / Под ред. Школьникова В.М. Изд. 2-е и доп. М.: Техинформ, 1999. 596 с.
- 2. Резников В.Д., Шестаковская Т.В., Довгопол Е.Е., Чепурова М.Б Зарубежные масла, смазки, присад-

ки, технические жидкости. М.: Техинформ, 2005. 280 с.

- ГОСТ 981-75. Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления. М.: Стандартинформ, 1975. 7 с.
- 4. ASTM D2272-14a. Standard test method for oxidation stability of steam turbine oils by rotating pressure vessel. ASTM International. West Conshohocken. PA, 2014.
- ASTM D6971-09. Standard test method for measurement of hindered phenolic and aromatic amine antioxidant content in non-zinc turbine oils by linear sweep voltammetry. ASTM International. West Conshohocken. PA, 2014.
- 6. Aguilar G., Mazzamaro G., Rasberger M. Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants / Chemistry and Technology of Lubricants. 3d Ed. Norwalk, 2010. P. 107.
- Liu Z., Wang H., Zhang L., Sun D., Cheng L., Pang C. Composition and degradation of turbine oil sludge // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. V. 125. № 1. P. 155.
- Gracia N., Thomas S., Thibault-Starzyk F., Lerasle O., Duponchel L. Combination of mid-infrared spectroscopy and curve resolution method to follow the antioxidant action of alkylated diphenylamines // Chemom. Intell. Lab. Syst. 2011. V. 106. № 2. P. 210.
- Zzeyani S., Mikou M., Naja J., Elachhab A. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil // Tribology Int. 2017. V. 114. P. 27.
- 10. *Obiols J.* Lubricant oxidation monitoring using FTIR analysis application to the development of a laboratory bulk oxidation test and to in-service oil evaluation // SAE Technical Papers. 2003. V. 112. № 4. P. 1903.
- Казьмина Е.В., Смагунова А.Н., Бутина Н.П., Коржова Е.Н. Разработка ИК-спектрометрической методики определения антиокислительной присадки агидол-1 в растворах, используемых для введения её в дизельное топливо // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 3. С. 345.
- 12. Писарева С.И., Пынченков В.И., Рябова Н.В., Русских И.В., Юдина Н.И. Определение антиоксидантов ионола (2,6-дитретбутил-4-метил-фенола) в трансформаторных маслах кинетическим методом и методом ИК-спектроскопии // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 10. С. 1106. (*Pisareva S.I.*, *Pynchenkov VI., Ryabova N.V., Russkikh I.V., Yudina N.V.* Determination of antioxidant ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) in transformer oils by a kinetic method and IR spectrometry // J. Analyt. Chem. 2001. V. 56. № 10. Р. 971.)
- 13. Занозина И.И. Статистическая оценка точности методов жидкостно-адсорбционного хроматографического разделения и диализа в исследовании легированных масел // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 4. С. 577.
- Шабалин Т.Н., Занозина И.И., Тыщенко В.А. Совершенствование методологии исследования индустриальных масел и рабочих жидкостей // Технологии нефти и газа. 2011. № 1. С. 57.
- 15. РД 34.43.209-97. Экспресс-метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих эксплуатационных турбинных маслах. М.: ВТИ, 1997. 8 с.

- Тагиров Т.К. Методика определения присадок в смазочных материалах методом тонкослойной хроматографии. М.: Рос. Федер. центр судебн. экспертизы, 2007. 27 с.
- 17. Зайцев С.В., Кишневский В.А., Шуляк И.Д. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок // Восточно-европейский журн. передовых технологий. 2015. Т. 2. № 6. С. 21.
- 18. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Харитонова Л.А. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 1. С. 141.
- РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ОРГРЭС, 1997. 8 с.
- 20. *Kreisberger G., Klampfl C.W., Buchberger W.W.* Determination of antioxidants and corresponding degradation products in fresh and used engine oils // Energy and Fuels. 2016. V. 30. № 9. P. 7638.
- ГОСТ ISO 7120-2015. Масла нефтяные и другие жидкости. Определение противокоррозионных свойств в присутствии воды. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
- Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Kuznetsova E.G., Tsygankova L.E., Uryadnikov A.A., Shel' N.V. Kinetics and mechanism of electrode reactions in corrosion of some metals covered with oil films in acid and neutral chloride // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 7. P. 1157.
- Khorramian B.A., Iyer G.R., Kodali S., Natarajan P., Tupil R. Review of antiwear additives for crankcase oils // Wear. 1993. V. 169. № 1. P. 87.
- 24. *Hardy D.R., Black B.H., Wechter M.A.* Quantitative determination of corrosion inhibitors in Middle distillate

jet fuels by gel permeation chromatography // J. Chromatogr. A. 1986. V. 366. P. 351.

- 25. Shima M., Kumazaki O., Hashimoto K., Yoshida T. Development of lubricant deterioration evaluation method using chemical analysis // Therm. Nucl. Power Gener. 2000. V. 51. № 1. P. 108.
- ГОСТ 32324-2013. Масла смазочные Определение характеристик деэмульсации. М.: Стандартинформ, 2016. 18 с.
- 27. ГОСТ ISO 6614-2013. Нефтепродукты. Определение способности нефтяных масел и синтетических жидкостей отделяться от воды. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.
- 28. ASTM D1401-12. Standard test method for water separability of petroleum oils and synthetic fluids. ASTM International. West Conshohocken. PA, 2012.
- Bhardwaj A., Hartland S. Dynamics of emulsification and demulsification of water in crude oil emulsions // Ind. Eng. Chem. Res. 1994. V. 33. № 5. P. 1271.
- 30. Сычев С.Н., Гаврилина В.А., Юрова С.А., Бутырин А.Н. Разработка экспресс метода определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночных хроматографах серии "Милихром" // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 1. С. 40.
- Carneiroa G.F., Silva R.C., Barbosa L.L., Freitasa J.C.C., Sad C.M.S., Tose L.V., Vaz G.B., Romão W., de Castro E.V.R., Neto A.C., Lacerda V.Jr. Characterisation and selection of demulsifiers for water-in-crude oil emulsions using low-field H NMR and ESI-FT-ICR MS // Fuel. 2015. V. 140. P. 762.
- 32. Сычев С.Н., Сычев К.С., Гаврилина В.А. Высокоэффективная жидкостная хроматография в микроколоночных хроматографах серии "Милихром". Орел: Орел ГТУ, 2002. 46 с.