

УДК 665.761:543.421/.424

А.В. Лаушкин

ассистент, МАДИ,

тел.: +7(916)631-85-80,

e-mail: lav82@mail.ru

Б.С. Борисов

студент, МАДИ,

тел.: +7(903)510-47-47,

e-mail: borislaw.borisov@yandex.ru

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПОИСКА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕЗУЛЬТАТАХ АНАЛИЗА МОТОРНЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ «ИК-ФУРЬЕ»

Аннотация. В статье описан алгоритм анализа моторных масел ИК-спектрометрией с целью определения его химических изменений в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: моторное масло, методы исследования, ИК-спектроскопия.

Введение

В последнее время участились отказы двигателей автомобилей на гарантийном пробеге из-за резкого ухудшения качества моторного масла. В ряде случаев наблюдается полная потеря ресурса смазочного материала, сопровождающаяся потерей текучести масла.

В процессе работы в исследовательской лаборатории МАДИ-ХИМ неоднократно возникали вопросы установления причин изменения свойств моторных масел. Классические методы анализа: измерение плотности, вязкости, щелочного числа, температуры вспышки свежего и работавшего

масел и др. не позволили достоверно определить, какие химические превращения происходят в маслах. Поэтому дополнительно к измерению физико-химических показателей качества моторного масла было решено использовать методы аналитической химии, а именно метод поглощения излучения в инфракрасном спектре с последующим разложением в ряд Фурье.

Фурье-спектроскопия

Является одним из методов оптической спектроскопии и отличается от классического метода отсутствием диспергирующего элемента. Получение спектра происходит в два этапа: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, затем путем ее Фурье-преобразования вычисляется спектр [1]. Пример спектра моторного масла изображен на рис. 1.

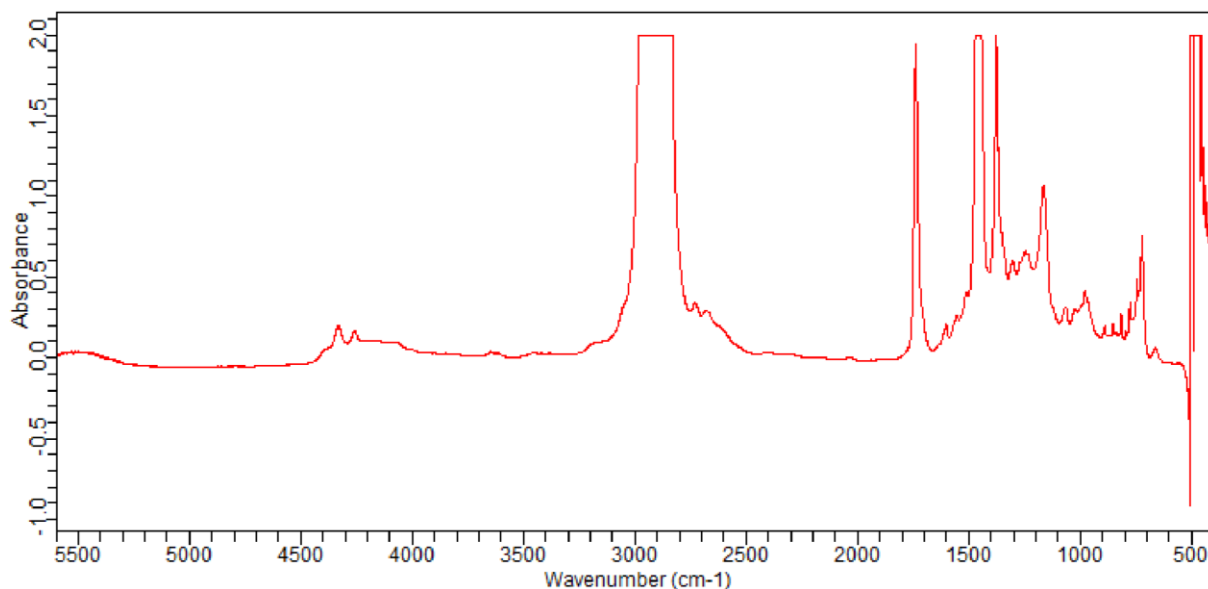


Рис. 1. ИК-спектр моторного масла Motul 300V Power 5W-40

В процессе выполнения работы был собран каталог ИК спектров различных моторных масел. С помощью входящего в комплект ИК-спектрометра программного обеспечения спектры накладывались друг на

друга и определялись сходные и различные пики поглощения масел. При этом анализировались:

- свежие масла различных марок;
- свежее и работавшее масла одной марки.

Различие пиков поглощения для различных марок масел позволяет судить о различных компонентах, входящих в их состав. Увеличение интенсивности поглощения для конкретных волновых чисел в работавшем масле показывает накопление определенных соединений. При анализе спектров масел выяснилось, что поиск веществ и соединений по пикам является весьма трудоемким и малоэффективным процессом. В открытых источниках программ, позволяющих в автоматическом режиме выявлять в масле посторонние соединения, найдено не было. Поэтому было принято решение о разработке алгоритма поиска индивидуальных соединений с целью автоматизации процесса анализа масел методом инфракрасной спектроскопии.

На первом этапе в табличном редакторе создавалась электронная база данных. Первая вкладка «SRC» заполнялась построчно исходными данными. Основой послужили методические указания по аналитической химии [2]. Заполнение происходило построчно. Каждая строка содержит следующие данные:

1) «соединение» – группа атомов, поглощающая инфракрасное излучение. Здесь содержатся группировки атомов и связи;

2) «возможные вещества» – пояснение, какие вещества имеют указанные группы атомов. В тех случаях, когда на одно соединение приходится два или более вещества (например, сложные эфиры и кетоны имеют группу $>C=O$), то в первом столбце повторяется соединение $>C=O$, а во втором прописывается одно из веществ, для которого характерна группа;

3) столбцы «Max волновое число» и «Min волновое число» ограничивают диапазон частот. В случае, если началом и концом

диапазона в таблице является одна цифра, то это значит, что группа атомов характерно поглощает на одном узком пике. Он одновременно является минимумом и максимумом. Если же на одно соединение приходится два или более диапазона, то строчка повторяется со вторым (третьим и т.д.) диапазоном;

4) «характеристика» – корреляционные данные по колебательным ИК-спектрам, записанные одной или двумя буквами. Аббревиатуры означают:

- о.с. – очень сильное поглощение;
- с – сильное поглощение;
- ср – среднее поглощение;
- сл – слабое поглощение;
- п – переменная интенсивность;
- ш – широкая полоса.

На второй вкладке прописан функционал, с помощью которого реализуется:

- поиск характерных линий поглощения по веществу (классические углеводородные связи опускаются);
- поиск характерных линий по соединению;
- поиск соединений и веществ по пику.

Для этого введен дополнительный столбец «Поиск», ячейки которого принимают значение «Истина», если введенное волновое число попадает в диапазон между минимальным и максимальным волновыми числами в строке. Фильтр в верхней строке позволяет быстро выделить из таблицы искомые составляющие.

Так, если известно, что при работе в масле может попадать какое-либо вещество, например, этиленгликоль, то в фильтре «Возможные вещества» следует выбрать «Спирты». Тогда в подборку попадут волновые числа соединений С–О и О–Н. В соответствии с градацией поглощений

строится граф точек, наглядно иллюстрирующий пики, которые следует искать на реальном спектре. Проверив несколько точек, можно достаточно быстро понять, имеется ли указанное вещество на сравниваемых спектрах.

Если выстраивается гипотеза об образовании определенных соединений, фильтром выделяется именно оно. Граф точек приобретает вид пиков соответствующих соединений. Затем на спектре находятся соответствующие пики. Впоследствии возможно дополнительно наложить ранее описанный фильтр, выстраивая гипотезу об образовании конкретных веществ. При снятии фильтра соединений остается граф веществ.

Наиболее сложно реализуется алгоритм поиска соединения по пику поглощения ИК-излучения. Алгоритм поиска состоит из следующих действий:

- 1) нахождение на реальном спектре пика и ввод его волнового числа;
- 2) выделение фильтром «Поиск» всех соединений, в диапазон поглощения, которых попадает данный пик. Выбирается значение «Истина»;
- 3) выделение вторым фильтром соединения (вещества), которое гипотетически может находиться в образце;
- 4) снятие фильтра диапазона и анализ волновых чисел, на которых поглощаются ИК-волны у предполагаемого соединения (вещества);
- 5) при отсутствии дополнительных характерных полос, пункты 2–4 повторяются до обнаружения искомого вещества.

При построении гипотезы в п. 3 алгоритма следует выбирать соединение (вещество), середина диапазона волновых чисел которого находится ближе к волновому числу, найденному на спектрограмме. При этом следует учитывать, что некоторые соединения смещают пики. Некоторые пики могут поглощаться соседним более сильным пиком, в случае большого количества соединений в исследуемом масле. Так, например, углеводороды $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ накладываются друг на друга и на

соседние соединения, «засвечивая» спектрограмму в диапазоне волновых чисел 3100–2800 см⁻¹ при анализе органических веществ.

Образец заголовка и некоторые данные приведены в табл. 1. В ячейку поиска было введено значение 1735 см⁻¹ с рис. 1. Такой пик отсутствует на других маслах. Значение попало в диапазон 1780–1670 см⁻¹, что дало в графе «Поиск» значение «Истина». Следовательно, инженер, анализирующий масло, может констатировать, что исследуемый продукт имеет в своем составе сложные эфиры.

Таблица 1

Образец заголовка и пример данных

Соединение	Возможные вещества	Максимальное волновое число	Минимальное волновое число	Характеристика	Поиск
–C(O)–H	Альдегидный	2820	2900	ср	Ложь
>C=O	Сложные эфиры	1780	1670	с	Истина

Вывод

После создания электронной базы, были проанализированы реальные ИК-спектры известных масел. Результаты работы показали корреляцию с существующей методикой оценки состояния масел ASTM E2412-10.

Следующим этапом работы планируется расширение списка веществ и соединений, т.е. создание более информативной базы. Кроме того, совместно со специалистами лаборатории МАДИ-ХИМ будут проводиться сравнительные анализы известных и неизвестных образцов нефтепродуктов, сопоставление данных с физико-химическими свойствами, полученными классическими методами анализа и изучение химических изменений моторного масла, происходящих в процессе эксплуатации автомобилей.

Литература

1. Гаврушко В.В. Лабораторная работа «Фурье спектроскопия»: учеб.-метод. пособие. Великий Новгород: Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого; Институт электронных и информационных систем, 2012. 21 с.
2. Литманович А.А., Литманович О.Е. Аналитическая химия. В 2 ч. Ч. 2: Количественный химический анализ. Инструментальные методы анализа: учеб.-метод. пособие. М.: МАДИ, 2010. 56 с.
3. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова: М., 2012. 55 с.

References

1. Gavrushko V.V. *Laboratornaja rabota «Fur'e spektroskopija»*: ucheb.-metod. posobie (Lab «Fourier spectroscopy»: teaching manual). Velikij Novgorod, Novgorodskij gosudarstvennyj universitet imeni Jaroslava Mudrogo», Institut jelektronnyh i informacionnyh sistem, 2012. 21 p.
2. Litmanovich A.A., Litmanovich O.E. *Analiticheskaja himija v 2 ch.: Ch. 2: Kolichestvennyj himicheskij analiz. Instrumental'nye metody analiza*: ucheb.-metod. posobie (Analytical chemistry in two parts: part 2: Quantitative chemical analysis. Instrumental methods of analysis: educational – methodical manual), Moscow, Moscovsky avtomobilno-dorozhny gosudarstvenny technicheskij universitet, 2010. 56 p.
3. Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnyh klassov organicheskikh soedinenij*: spravochnye materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds: Reference materials], Moscow State University of M.V. Lomonosovw, 2012. 55 p.

A. Laushkin,

B. Borisov

*Development of algorithm of search of the individual compounds in the results
of the analysis of motor oils by the method of «FTIR»*

Abstract. In this article there was described principle of motor oils analysis by IR-spectroscopy for determination of its chemical changes at exploitation process.

Key words: motor oil, analysis methods, IR- spectroscopy.