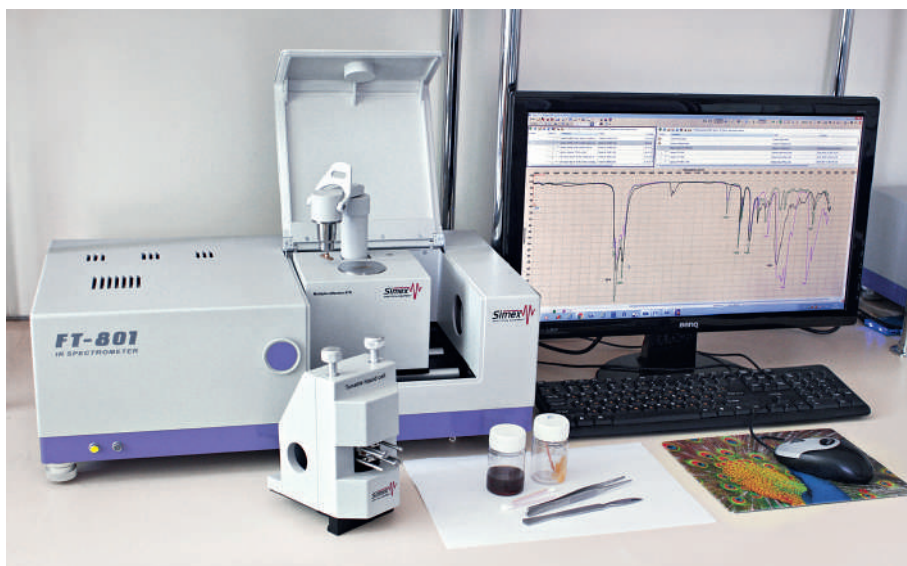


СМАЗКИ И МАСЛА ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ РЖД ИССЛЕДОВАНИЕ НА ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРЕ "СИМЕКС" ФТ-801

Карстен О.И., Ежовская Т.Б., к.т.н., ООО НПФ "СИМЕКС", simex@simex-ftir.ru
Сысоева С.С., ДХТЛ Западно-Сибирской ЖД ОАО "РЖД", SisoevaSS@wsr.ru
Буренко Н.Д., "ВМК-Оптоэлектроника", oknerub2009@yandex.ru



В статье описан опыт успешного применения инфракрасного фурье-спектрометра ФТ-801 производства ООО НПФ "СИМЕКС" для идентификации смазок и определения состава смесей смазок и масел, которые используются в повседневной практике на предприятиях ОАО "РЖД". Представлен аналитический комплекс, состоящий из фурье-спектрометра ФТ-801, приставок к нему и программного обеспечения для автоматического поиска веществ по библиотекам спектров. Показано, что ИК-спектроскопия является быстрым и удобным методом анализа смазок.

ВВЕДЕНИЕ

Идентификация смазок потребовалась Дорожной химико-технической лаборатории Западно-Сибирской железной дороги (ДХТЛ ЗСЖД) с началом применения смазки Буксол, поскольку она оказалась несовместимой со смазкой ЛЗ-ЦНИИ, которая использовалась ранее. Но приборное и методическое оснащение железнодорожных лабораторий было ориентировано на подтверждение параметров заранее известных веществ. Поэтому для подготовки библиотеки спектров смазок, взятых из буксов вагонов, сотрудники лаборатории обратились к специалистам новосибирской научно-производственной фирмы "СИМЕКС". Работа по идентификации смазок продемонстрировала эффективность использования ИК-спектроскопии для раз-

решения сложных случаев, а приобретение фурье-спектрометра ФТ-801 Западно-Сибирской ДХТЛ позволило внедрить новый метод в практику. В 2016 году на сетевой школе РЖД был сделан доклад о положительном опыте использования метода для анализа смазок и приняты рекомендации по распространению передового опыта применения метода ИК-фурье-спектроскопии в ДХТЛ для идентификации продукции, веществ и материалов.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ КАК МЕТОД АНАЛИЗА МАСЕЛ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ИК-спектроскопия – современный метод исследования веществ, позволяющий получить информацию о структуре молекулы и характере связей в ней. Метод находит

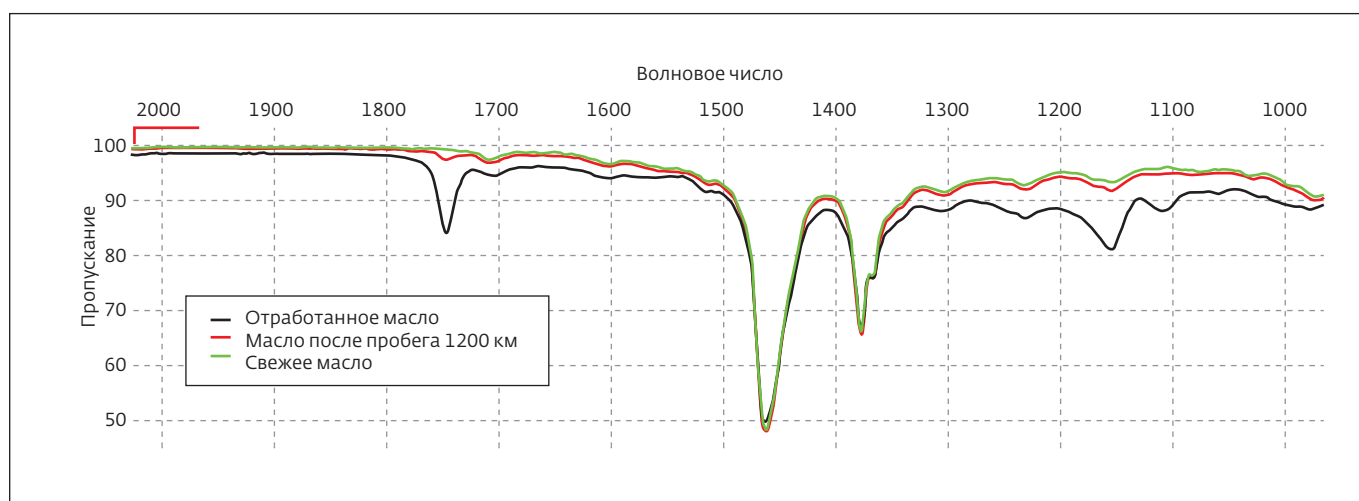


Рис.1. Спектры автомобильного масла марки *mobile 5w40* трех степеней износа

широкое применение для решения самых разных задач в области исследования нефтей и нефтепродуктов [1] и хорошо зарекомендовал себя при анализе качества технических масел и смазок. С помощью ИК-спектроскопии возможно одновременно отслеживать несколько параметров в одной пробе [2, 6], включая актуальные для эксплуатационных свойств характеристики масел и смазочных материалов. Например, определять наличие и концентрацию присадок [3], соответствие техническим требованиям [4], проводить идентификацию компонентов продукта и нежелательных примесей [5, 7, 8, 9].

В качестве примера рассмотрим применение ИК-спектроскопии для определения степени износа моторных масел в машинах и механизмах. На рис.1 приведен характерный участок спектров автомобильного масла, записанный на ИК-фурье-спектрометре ФТ-801 с приставкой МНПВО.

Видно, что по мере износа увеличиваются интенсивности пиков 1747 см^{-1} и 1154 см^{-1} . Возрастание первого пика связано с появлением в масле продуктов окисления, увеличение второго свидетельствует о наличии сульфатов. И то и другое является признаком деградации масла. Техника отслеживания подобных изменений в спектрах лежит в основе стандартных методик контроля качества масел [6].

Среди разнообразных моделей ИК-спектрометров заслуженной популярностью пользуются спектрометры с преобразованием Фурье, которые отличаются высокой чувствительностью при небольших габаритах и легкостью в эксплуатации. К достоинствам этих приборов можно отнести простую пробоподготовку или ее отсутствие и быстрое получение результата (не более одной минуты).

ЗАДАЧИ ДЛЯ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ В ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ РЖД

В повседневной практике предприятий РЖД постоянно присутствуют задачи идентификации масел и смазочных веществ. Такой анализ нужен для контроля условий хранения, предотвращения аварийного растекания и смешивания смазочных материалов с другими, в том числе природными, компонентами, в случаях несанкционированного применения веществ, хранения в ненадлежащей таре, утери этикеток и возникновения прочих как штатных, так и нештатных ситуаций. Химико-технические лаборатории РЖД должны быть готовы к решению такого рода задач, то есть располагать соответствующим аналитическим оборудованием и квалифицированным персоналом.

ОБОРУДОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ И ТЕХНИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Новосибирская научно-производственная фирма "СИМЕКС" совместно со специалистами ДХТЛ ЗСЖД провела комплекс исследований смазок, используемых на Западно-Сибирской железной дороге. Основным оборудованием для этой работы послужил ИК-фурье-спектрометр ФТ-801.

В комплекте с прибором применялись: приставка многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) и приставка для экспресс-анализа жидкостей с регулировкой толщины слоя по спектру поглощения в режиме онлайн. Для управления прибором и обработки спектров использовался персональный компьютер и специализированная программа ZaiR 3.5. Все спектральное оборудование и программное обеспечение разработаны и серийно выпускаются на НПВО "СИМЕКС".

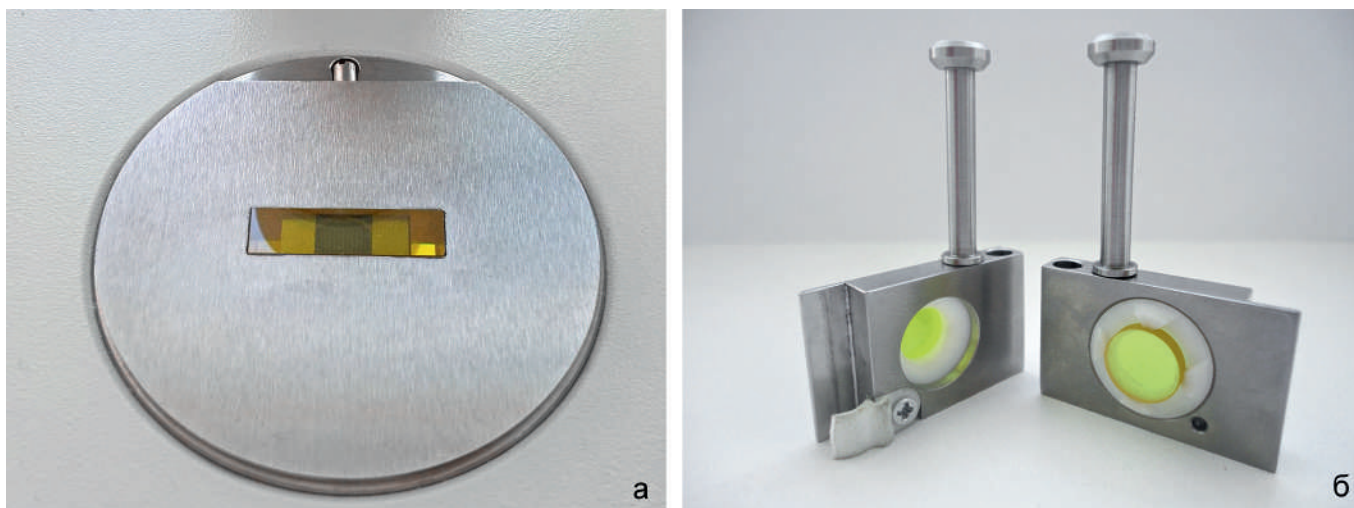


Рис.2. а – верхняя панель приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения; б – держатели приставки для экспресс-анализа жидкостей

Был проведен анализ смазок трех функциональных групп, образцы подготовлены и предоставлены Западно-Сибирской химико-технической лабораторией РЖД:

Смазки буксовые:

- Буксол;
- ЛЗ-ЦНИИ (были представлены несколько образцов этой смазки разных производителей);
- Металпласк.

Смазки общего назначения:

- ЖТ-79;
- редукторная ОСП-Летняя;
- Пласма-Т5;
- Циатим-201.

Смазки-лубрикатеры:

- КР-400 (два образца разных производителей);
- смазки серии Пума: Пума-МГ, Пума-МЛ, Пума-МР;
- смазки серии СР-КУМ: СР-КУМ1, СР-КУМ2, СР-КУМ3;
- СВР-500;
- СПЛ.

Анализ смазки с использованием обеих приставок проводился без какой-либо пробоподготовки. При использовании приставки МНПВО смазка в количестве $\approx 1 \text{ мм}^3$ наносилась на поверхность кристалла-подложки на верхней панели (рис.2а). Съемка спектра производилась в автоматическом режиме после нажатия кнопки в управляющей программе.

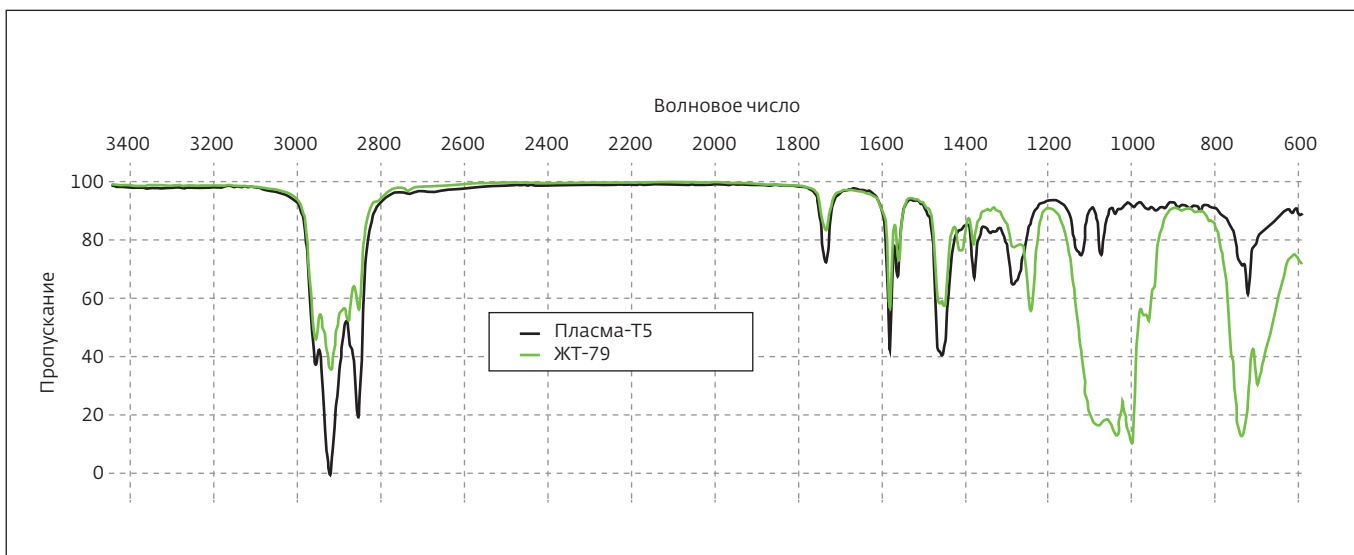


Рис.3. Спектры МНПВО смазок Пласма-Т5 и ЖТ-79

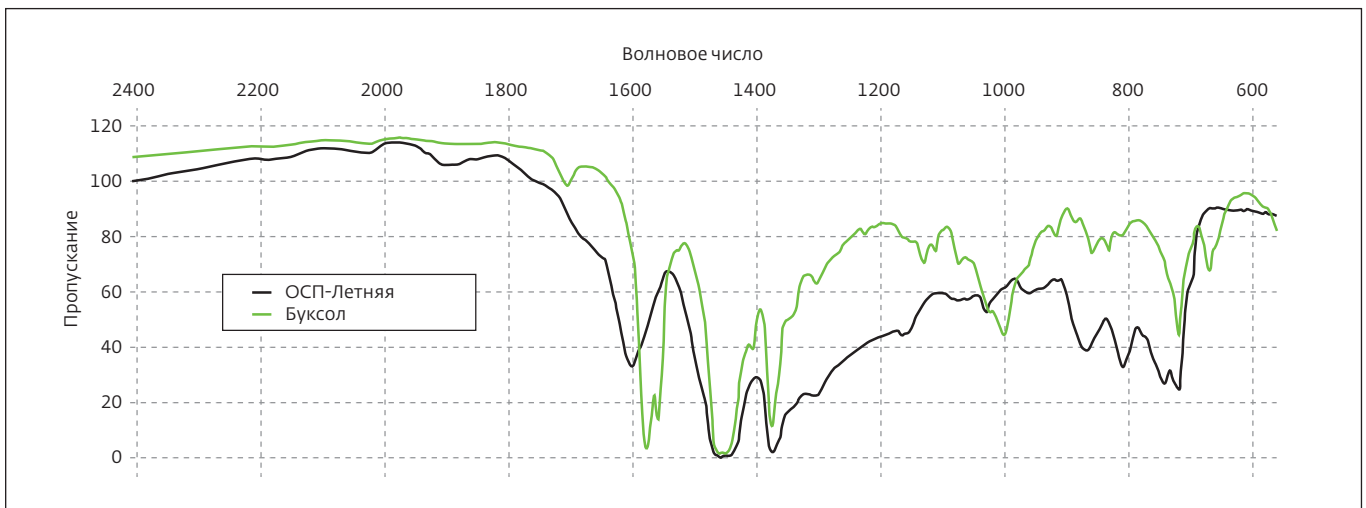


Рис.4. Спектры смазок Буксол и Редукторная ОСП-Летняя, снятые на приставке для экспресс-анализа жидкостей

Для исследования образца на приставке для экспресс-анализа жидкостей на одну из закрепленных в держателе подложек (рис.2б) наносили смазку (<1 мм³), оба держателя вставляли в приставку и плавно сдвигали с помощью винтов на верхней панели до появления спектра нужного качества. В процессе регулировки программа демонстрирует текущий спектр в режиме онлайн. После анализа образец легко удаляется с кристалла и подложек ватным тампоном, смоченным в спирте.

ПРОВЕДЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Были получены спектры всех образцов смазок, предложенных для анализа. Примеры представлены на рис.3 и рис.4.

Спектры исследованных смазок состоят из ряда изолированных линий и полос, которые можно отнести к двум группам. Первая группа – линии, общие для всех смазок и относящиеся к их масляной основе (2800–3000, 1453, 1377, 721 см⁻¹), т.е. характерный спектр предельного углеводорода. Ко второй группе относятся индивидуальные совокупности линий, характерные для каждой смазки, по которым можно ее идентифицировать. Эти линии в спектре сгруппированы в основном в области 800–1800 см⁻¹ и возникают из-за наличия дополнительных компонентов смазки и присадок.

По результатам исследования была составлена и внесена в программу ZaiR 3.5 библиотека спектров смазок (рис.5). В дальнейшем, при анализе образцов, программа уверенно идентифицировала смазку из имеющегося набора с использованием автоматического поиска по этой библиотеке. Следует отметить, что большинство спектров имеет настолько заметные особенности, что опытный лаборант определит смазку просто по виду спектра.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СМЕСЕЙ СМАЗОК

Определение состава смешанной смазки значительно сложнее простой идентификации, однако ИК-спектроскопия позволяет решить и эту задачу. Суть метода состоит в том, что характерные спектроскопические признаки каждой смазки (пики, полосы и др.) локализуются в разных областях спектра, поэтому в смеси смазок пики поглощения каждой смазки будут присутствовать совместно. Сказанное можно проиллюстрировать анализом спектра смеси смазок СР-КУМЗ и СВР-500 (рис.6):

В этом спектре четкие линии 1694, 1459, 1377 и 1276 см⁻¹ относятся к смазке СР-КУМЗ, причем в группе смазочных лубрикаторов линии 1694 см⁻¹ и 1276 см⁻¹ характерны только для СР-КУМ. В свою очередь, группа линий 1106, 1028, 992 и 918 см⁻¹, заключенная на рис.6 в красный овал, является специфическим признаком смазки СВР-500. При ана-

Номер	Спектр	Название	Файл
1	ЖТ-79	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-6
2	Редукторная ОСП	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-5
3	Смазка СР-КУМ1	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-19
4	Смазка СР-КУМ2	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-20
5	Смазка СР-КУМ3 п.434	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-21
6	буксол	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-1
7	кр-400	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-14
8	кр-400 итф технопром москва	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-15
9	лз-цини(у) завод илн Шаумяна санкт-петербург	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-13
10	лз-цини п.36	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-22
11	лз-цини(у) завод илн Шаумяна санкт-петербург	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-11
12	лз-цини(у) нефтемеслозавод москва	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-2
13	лз-цини(у) нефтемеслозавод оренбург	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-12
14	металлплас	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-3
15	плвсмв-15 п.22	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-16
16	плвсмв-15 п.41	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-4
17	пума-бг	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-17
18	пума-мл	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-18
19	пума-лр	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-8
20	свр-500	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-9
21	спл	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-10
22	цвптим-201	РЖД Смазки, Съемка МНПВО	РЖД Смазки, Съемка МНПВО-7

Рис.5. Библиотека спектров смазок, созданная на ФТ-801

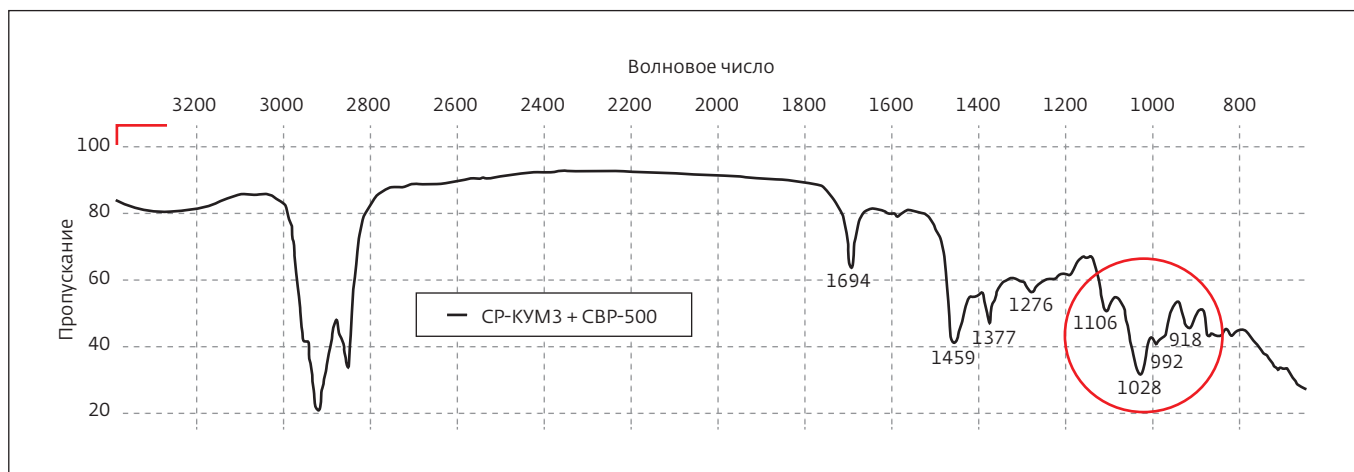


Рис.6. Спектр модельной смеси смазок-лубрикаторов CP-KUM3 и CBP-500

лизе спектра смесей смазок следует обращать внимание на специфическую форму линии или группы линий, которая может быть характерной для определенного продукта и позволяет идентифицировать его в смеси. Даже одиночные спектральные линии редко имеют красивую идеальную форму – они бывают составными, с несколькими максимумами, асимметричными, выпукло-вогнутыми, т.е. имеют характерные особенности, помогающие при анализе смеси. Например, специфическая группа выделенных овалом линий характерна для смазки CBP-500.

Для выявления слабых линий рекомендуется записывать спектр смеси с применением регулируемой жидкостной кюветы.

Если полосы смазки-примеси теряются на фоне полос поглощения основной смазки, выявить примесь поможет вычисление относительных интенсивностей разных пиков (программа работы со спектрами

по запросу определяет высоту пика автоматически). Благодаря тому, что запись спектра в технике МНПВО хорошо воспроизводит эти соотношения от записи к записи, можно быть уверенным, что изменение относительных интенсивностей разных линий связано с наличием смазки-примеси. Для определения конкретного вида примеси требуется проанализировать те линии основной смазки, которые изменили свою интенсивность.

В качестве примера приведем спектр модельной смеси смазок Буксол и ЛЗ-ЦНИИ.

Обратим внимание на пару пиков 1578 см^{-1} и 1561 см^{-1} . В спектре чистого Буксола пик 1578 см^{-1} значительно интенсивнее пика 1561 см^{-1} . Однако примесь смазки ЛЗ-ЦНИИ в линию 1561 см^{-1} заметно изменила это соотношение, и в спектре смеси пик 1561 см^{-1} оказался выше пика 1578 см^{-1} .

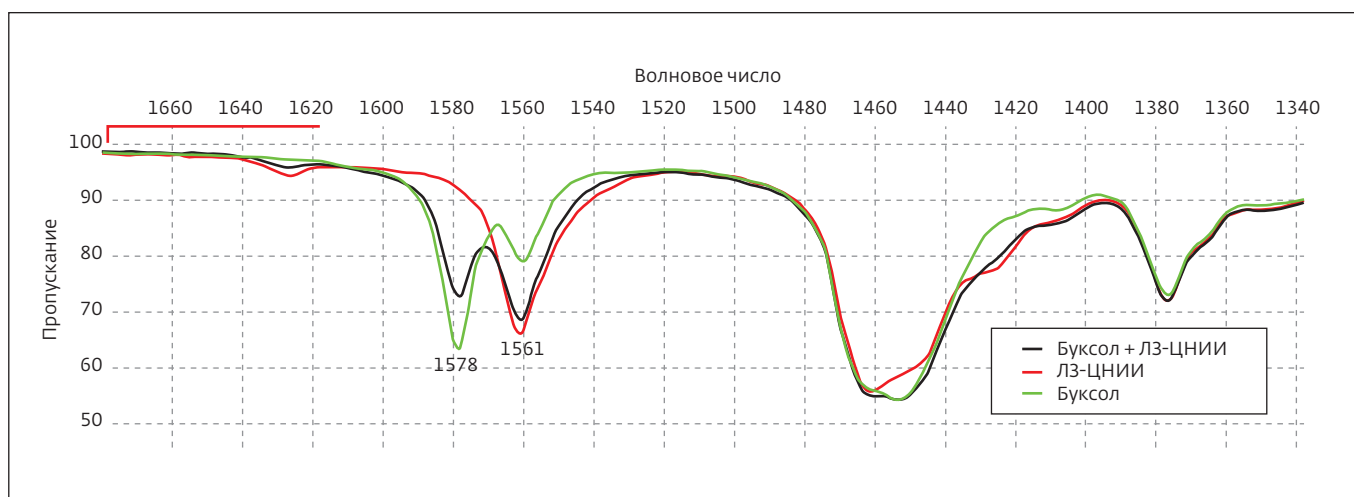


Рис.7. Фрагмент спектра смеси буксовых смазок Буксол и ЛЗ-ЦНИИ

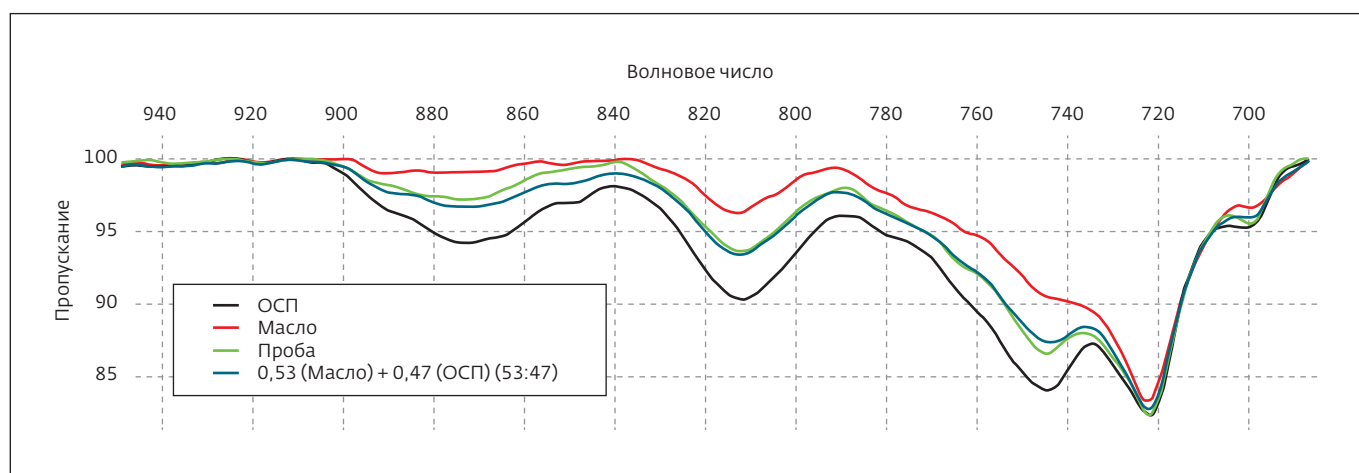


Рис.8. Моделирование смеси посредством опции "Анализ смеси" и сравнение расчетного спектра со спектром реальной смеси

Для удобства пользователя программа ZaIR 3.5 имеет в своем составе такие автоматизированные инструменты, как "Поиск смесей" (определяет смесь сразу или сужает набор возможных вариантов) и "Анализ смеси" (моделирует смесь из заданных компонентов с целью сравнения со спектром образца).

Пример практического применения инструмента программы ZaIR 3.5 "Анализ смеси" в работе ДХТЛ ЗСЖД показан на рис.8. Он включает анализ смазки Редукторная ОСП, предположительно смешанной с осевым маслом. На спектрометре ФТ-801 и приставке МНПВО были записаны спектры чистой смазки ОСП (спектр черного цвета), осевого масла (красный) и исследуемой смеси (зеленый), затем программа ZaIR 3.5 по запросу рассчитала спектр смеси ОСП и масла с условием максимального приближения к спектру пробы (синий). Видно, что спектр пробы занимает промежуточное положение между спектрами смазки и масла и весьма близок к спектру модельной смеси, это означает, что в данном случае смешивание имело место.

* * * *

Результаты проведенной работы позволяют сделать вывод о том, что ИК-спектроскопия представляет собой удобный в использовании лабораторный метод, имеющий хорошие перспективы для решения задач по идентификации смазок, масел и прочих органических веществ на предприятиях ОАО "РЖД".

ЛИТЕРАТУРА

- Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Сафиева Р.З. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестник Башкирского государственного университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869–874.
- Хазиев А.А., Лаушкин А.В., Постолиит А.В., Васильева Л.С., Борисов Б.С. Экспресс-анализ моторных масел на основе инфракрасной спектроскопии с разложением в ряд Фурье // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. 2017. № 2. С. 116–125.
- Марталов А.С. Возможности метода инфракрасной спектроскопии для определения наличия присадок в моторных маслах // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 12. С. 39–40.
- Марталов А.С. Определение кондиционности низкотемпературных свойств минерального моторного масла с помощью ИК-спектроскопии // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. № 2. С. 23–25.
- Сpirкин В.Г., Врядий В.А., Панина В.О., Вижгородский Н.В., Елисеева Л.И. Определение N-метилпирролидона методом ИК-спектроскопии в экстракте и рафинате процесса селективной очистки масел // Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 4. С. 43–45.
- ASTM E2412-10. Стандартная методика мониторинга состояния смазок, находящихся в эксплуатации, методом анализа трендов с помощью инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье (FT-IR).
- ГОСТ 31871-2012 Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола методом инфракрасной спектроскопии.
- ГОСТ 32338-2013 Бензины. Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии.
- ГОСТ Р ЕН 14078-2010 Нефтепродукты жидкие. Определение метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектроскопии.