

Для цитирования: Аналитика и контроль. 2019. Т. 23, № 4. С. 563-569

УДК 543.426.1+ 543.635

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.005

Спектрофлуориметрическое определение антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости

Ю.А. Иванова*, З.А. Темердашев, И.А. Колычев

Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
350040, Российская Федерация, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

*Адрес для переписки: Иванова Юлия Анатольевна, E-mail: uyliu@mail.ru

«Поступила в редакцию 28 сентября 2019 г., после исправления – 21 октября 2019 г.

Предложена спектрофлуориметрическая методика определения содержания антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости (НСОЖ). Объектами исследования были образцы свежей и отобранной из компрессора сжатого воздуха НСОЖ на основе эфиров высокоатомных спиртов полиалкиленгликолей (производство компании «Ingersoll Rand»). При разработке методики проведены: ТСХ идентификация алкилированного дифениламина и оптимизация условий хроматографического анализа НСОЖ, спектрофлуориметрические исследования спектров поглощения и эмиссии дифениламина и алкилированного дифениламина, выделенного из образца НСОЖ, оценка метрологических характеристик разработанной методики. Оптимизированы условия спектрофлуориметрического детектирования алкилированного дифениламина: длины волн возбуждения и эмиссии, выбор растворителя, диапазон определяемых концентраций аналита (от 15 до 250 мкг/л). Полученные спектры люминесценции растворов НСОЖ, алкилированного дифениламина и дифениламина в гексане показали близость их флуориметрических свойств и отсутствие мешающего влияния компонентов смазочной жидкости на аналитический сигнал антиокислительной присадки, а также возможность использования дифениламина в качестве стандартного образца при спектрофлуориметрическом определении алкилированного дифениламина в НСОЖ. Установлены пределы обнаружения и определения алкилированного дифениламина в НСОЖ, которые составили 0.02 и 0.05 мг/л соответственно. Оценено влияние компонентов базового масла на аналитический сигнал алкилированного дифениламина. Методика определения алкилированного дифениламина в НСОЖ апробирована при исследовании реальных образцов, установлен факт деградации антиокислительной присадки в процессе эксплуатации смазочной жидкости, проявляющийся в снижении ее концентрации. Разработанная методика является экспрессной, простой в исполнении, позволяет изучить динамику деградации антиокислительной присадки и может рассматриваться как косвенный индикатор дальнейшей пригодности НСОЖ к эксплуатации.

Ключевые слова: алкилированный дифениламин, спектрофлуориметрия, хроматография, антиокислительная присадка, неуглеводородная смазочно-охлаждающая жидкость.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 563-569

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.005

Spectrofluorimetric determination of antioxidative additives (alkylated diphenylamine) in the non-hydrocarbon lubricating-cooling liquid

* Yu.A. Ivanova, Z.A. Temerdashev, I.A. Kolychev

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kuban State University» (KubSU),
ul. Stavropolskaia, 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation

* Corresponding author: Yuliya Anatol'yevna Ivanova, E-mail: uyliu@mail.ru

Submitted 28 September 2019, received in revised form 21 October 2019

Samples of fresh and waste non-hydrocarbon lubricating-cooling liquid (NLCL) (manufactured by Ingersoll Rand) from the compressed air compressor based on the esters of high atomic alcohols of polyalkylene glycols were the objects of the study. A spectrofluorimetric method for the determination of an antioxidant additive (alkylated diphenylamine) in the NLCL was proposed. TLC identification of alkylated diphenylamine and the optimization of the conditions of NLCL chromatographic analysis as well as the assessment of the metrological characteristics of the developed methodology were conducted. The optimal conditions for the spectrofluorimetric detection of alkylated diphenylamine were selected and included the wavelength of excitation, emission, the choice of solvent, and the determined range of analyte concentrations (from 15 to 250 µg / l). The limits of the detection and determination of alkylated diphenylamine in NLCL were calculated. They amounted to 0.02 and 0.05 mg / l respectively. The influence of the components of the base oil on the analytical signal of diphenylamine was evaluated. The method for determining alkylated diphenylamine in NLCL was tested on a real sample. The fact of the degradation of antioxidant additives during the operation of the lubricating fluid has been established. It manifested itself in a decrease of the additive concentration. The selected methodology was express and simple in execution. It allowed studying the dynamics of the degradation of antioxidant additives and could be considered as an indirect indicator of the continued suitability of using the NLCL.

Keywords: alkylated diphenylamine, spectrofluorimetric method, chromatography, antioxidant additive, non-hydrocarbon lubricating-cooling liquid

ВВЕДЕНИЕ

На рынке смазочных материалов с появлением новых методов получения органических композитов с заданными свойствами все чаще встречаются новые продукты с компонентными составами, отличающимися от традиционно применяемых масел. В последнее время в современных компрессорах сжатого воздуха достаточно широко применяют вместо традиционно используемых типов масел неуглеводородные смазочно-охлаждающие жидкости (НСОЖ). Использование НСОЖ на основе полипропиленгликолей и сложных эфиров пентаэритрита с добавлением функциональной антиокислительной присадки на основе дифениламина в сравнении с традиционно применяемым компрессорным маслом имеет ряд преимуществ: высокий индекс вязкости, экологическая безопасность, отсутствие нагаров и твердых отложений (лаков) в процессе эксплуатации [1-2]. В силу существенного отличия химического состава этих НСОЖ в сравнении с традиционно применяемыми маслами перед аналитиками появляется проблема контроля их качества в процессе технологической эксплуатации. На данный момент в литературе практически отсутствуют данные о методиках определения присадок в НСОЖ, поэтому их разработка представляется весьма актуальной.

В НСОЖ в качестве антиокислительной присадки используется алкилированный дифениламин. Самыми распространенными методами его определения являются электрохимические методы анализа, в частности, инверсионная вольтамперометрия. Для определения антиокислительных присадок авторы [3-5] предлагают использовать в качестве рабочего электрода золотой диск. Но эти методики предусматривают весьма сложную пробоподготовку, связанную с жидкость-жидкостной экстракцией анализа этанолом с добавлением сульфата натрия для уменьшения вязкости масла, ультразвуковую обработку, отделение органической фракции, фильтрацию и, собственно, проведение анализа. Такая процедура анализа является весьма сложной и продолжи-

тельной, т.к. предусматривается предварительное отделение функциональной присадки из базовой основы масла, а также разбавление анализируемой пробы ввиду высоких содержаний аналита, что также приносит дополнительную погрешность. Авторами [6-8] предложены вольтамперометрические методики определения аминокислот на основе фенола в минеральном и синтетическом масле, но несмотря на то, что в данных методиках процедура подготовки сведена к разбавлению пробы, такой анализ обладает низкой воспроизводимостью из-за необходимости дополнительной очистки и сушки оборудования перед проведением каждого анализа [8]. Недостатком методик вольтамперометрического определения присадок в смазочных материалах, помимо вышеописанных, является также сложность в обслуживании электродов: рабочий необходимо шлифовать и протирать растворителями перед каждым анализом, а вспомогательный – накаливать.

Одним из экспрессных и простых в исполнении методов определения антиокислительных присадок считается тонкослойная хроматография (ТСХ) с помощью которой осуществляется разделение компонентов масла и последующее сравнение хроматограмм испытуемого масла и эталонных растворов присадок [9-11]. В качестве проявителей используют раствор п-диметиламинокоричного альдегида, пары йода, УФ-лучи и др. Методика ТСХ определения аналита позволяет проводить только качественный и полуколичественный анализ, что может оказаться недостаточным при оценке качества входного сырья по наличию антиокислительной присадки в составе смазочного материала. Для соблюдения своевременного технологического регламента необходимы данные о количественном содержании присадки и изменении ее концентрации в процессе эксплуатации.

Имеются публикации, в которых описываются методики определения присадок в традиционно применяемых маслах методами газовой [12-13] и высокоэффективной жидкостной хроматографии

(ВЭЖХ) [9,14-15]. С учетом сложного состава анализируемой матрицы, возможностей спектрального детектирования и одновременного разделения и определения различных компонентов, метод ВЭЖХ представляется наиболее предпочтительным.

В технологических процессах при мониторинге процессов истощения присадок, образования отложений и снижения качества используемых смазочных материалов, рабочих жидкостей для гидросистем и других смазок широко применяется метод ИК-спектроскопии [16-23]. Процесс деградации смазочного материала определяют по разнице в ИК-спектрах свежего и отработанного масла в диапазоне $1690-1750\text{ см}^{-1}$ и 3660 см^{-1} , изменения в которых связывают с образованием спиртов, кетонов, альдегидов и карбоксильных групп.

Все вышеописанные методики применяются для контроля традиционно применяемых смазочных масел. Существующие на сегодняшний день методики контроля качества смазочных материалов требуют существенной актуализации, т.к. не учитывают специфики анализируемой матрицы (компонентного состава). Анализ литературных данных показывает [9-23], что в качестве показателя деградации смазочного материала может рассматриваться градиент концентрации антиокислительной присадки.

Качество и ресурс НСОЖ в компрессоре напрямую зависит от концентрации антиокислительной присадки. Учитывая различные составы базовой основы традиционно известных смазочных масел и НСОЖ, а также структуру и физико-химические свойства алкилированного дифениламина (наличие сопряженных связей и ауксохромной группы) можно предположить возможность применения спектрофлуориметрического метода при его определении в НСОЖ. В литературе отсутствуют данные о возможности спектрофлуориметрического определения дифениламина и его гомологов в смазочных маслах. Это, по-видимому, обусловлено высоким матричным влиянием компонентов традиционных типов классического масла на аналитический сигнал аналита, например углеводов. С другой стороны, для пищевых масел известны методики спектрофлуориметрического определения дифениламина (ДФА) [24-25].

Целью данной работы является разработка методики определения антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Средства измерения, вспомогательные материалы, реактивы

Для проведения экспериментальных исследований использовали образцы свежей и отобранной из компрессора сжатого воздуха НСОЖ Ingersoll Rand Ultra Coolant (производство компании «Ingersoll Rand») на основе эфиров высокоатомных спиртов

полиалкиленгликолей, а также реактивы: гексан, «ос.ч.», «Криохром», Россия, ацетон, «х.ч.», «Экос», Россия, ацетонитрил, сорт 5, «Криохром», Россия, спирт этиловый «Экос», Россия, п-диметиламинокоричный альдегид «ч.д.а.», «Вектон», Россия, йод кристаллический «ч.», «ЮАХИМ», Россия, дифениламин «ч.д.а.», «Вектон», Россия.

Хроматографические исследования проводили на хроматографе «SHIMADZU LC-20AD/T LPGE KIT» с УФ-детектором, колонка Сепарон SGX C18. Спектрофлуориметрический анализ НСОЖ выполнялся с использованием флуориметра RF-5301 PC («Шимадзу») и кювет кварцевых на 1 см. ТСХ разделение проводили на пластинах для ТСХ «Sorbfil».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ТСХ идентификация алкилированного дифениламина в НСОЖ.

В качестве реперного вещества при идентификации и определении алкилированного дифениламина выбран дифениламин (ДФА), являющийся ближайшим по характеристикам и свойствам к алкилированному дифениламину веществом и имеющий близкие факторы удерживания и спектральные характеристики [18]. Алкилированный дифениламин, входящий в состав НСОЖ в качестве антиокислительной присадки, предварительно идентифицировали методом тонкослойной хроматографии по методике [10] путем сравнения ТСХ-хроматограмм НСОЖ и индивидуального дифениламина. Для обнаружения аналита пластину обрабатывали 0.1 % раствором п-диметиламинокоричного альдегида в этаноле (рис. 1). В данной системе алкилированный дифениламин проявляется в области $R_f = 0.7-0.9$, аналогично фактору удерживания ароматических аминов [10].

Оптимизация условий хроматографического анализа НСОЖ при определении алкилированного дифениламина. Оценку эффективности разделения и определения антиокислительной присадки в НСОЖ проводили методом обращенно-фазовой (ОФ) ВЭЖХ. При выборе в качестве элюента системы ацетонитрил:вода (80 : 20 по объему) учитывали

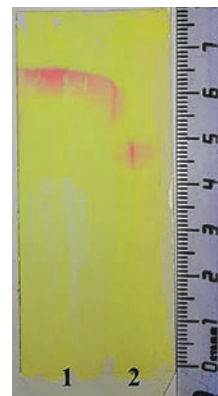


Рис. 1. ТСХ хроматограммы образцов НСОЖ (1) и дифениламина (2) в гексане.

Fig. 1. TLC chromatograms of the NLCL (1) and diphenylamine (2) samples in hexane.

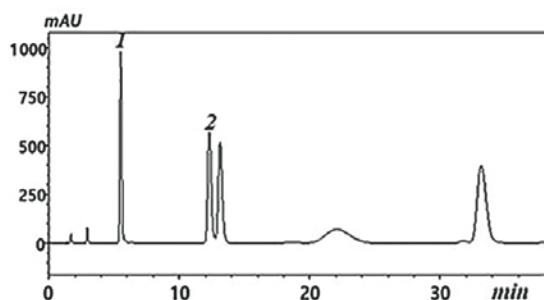


Рис. 2. Хроматограмма НСОЖ, элюент- ацетонитрил:вода:изопропанол (70 : 20 : 10 по объему), длина волны детектора 286 нм, 1 и 2 – компоненты антиокислительной присадки.

Fig. 2. Chromatogram of NLCL, eluent – acetonitrile:water:isopropanol (70 : 20 : 10 by volume), detector wavelength 286 nm, 1 and 2 - components of antioxidant additives.

растворимость в ней НСОЖ [2]. В этих условиях на ВЭЖХ-хроматограмме регистрируется несколько пиков, но они имеют невысокое разрешение. Для повышения эффективности разделения такого рода систем добавляют алифатические спирты, из которых самым распространенным модификатором при определении присадок в маслах является изопропанол [14, 15], который хорошо растворяет все определяемые компоненты, прозрачен в УФ-области и имеет достаточную элюирующую силу. Введение изопропанола в анализируемую систему обеспечивает существенное повышение разрешения хроматографических пиков НСОЖ. Для идентификации антиокислительной присадки (алкилированного дифениламина) в НСОЖ в качестве стандарта использовали раствор алкилированного дифениламина в ацетонитриле, который нами предварительно выделялся методом ТСХ из образца НСОЖ. Антиокислительная присадка на хроматограмме имеет 2 пика (рис 2), обусловленные тем, что в составе НСОЖ находятся структурные изомеры алкилированного дифениламина, характеризующиеся временами удерживания 5 и 11 минут (рис. 2). С учетом полученных данных был снят спектр антиокислительной присадки, из которого видно, что она имеет максимум поглощения при 286 нм (рис. 3).

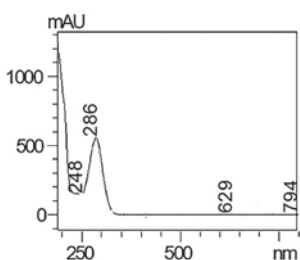


Рис.3. Спектр поглощения алкилированного дифениламина в гексане.

Fig. 3. Absorption spectrum of alkylated diphenylamine in hexane.

Оптимизация условий спектрофлуориметрического определения алкилированного дифениламина.

Для оценки возможности спектрофлуориметрического определения алкилированного дифениламина в НСОЖ проводили оптимизацию условий ее определения. Одним из лимитирующих параметров подготовки пробы НСОЖ к анализу является выбор растворителя для последующего спектрофлуориметрического определения аналита. Наибольшая растворимость НСОЖ наблюдается в четыреххлористом углероде и гексане [2]. С другой стороны, выбранный растворитель не должен влиять на условия детектирования аналита. Авторы [24] приводят зависимость интенсивности флуоресценции экстракта ДФА от растворителя, из которой видно, что интенсивность сигнала эмиссии экстракта ДФА во всех рассмотренных растворителях максимальна в области 300 – 400 нм. С учетом растворимости НСОЖ, абсорбционного поглощения алкилированного дифениламина (рис. 3) и литературных данных по его эмиссии [24] были получены спектры люминесценции ДФА в гексане и четыреххлористом углероде, а также спектры чистых растворителей в диапазоне 300 – 400 нм. Наиболее оптимальным растворителем для проведения анализа НСОЖ является гексан, который не люминесцирует в выбранной области спектра, хорошо растворяет анализируемую матрицу. Люминесценция раствора ДФА в гексане при длине волны возбуждения 290 нм максимальна, а раствор алкилированного дифениламина в НСОЖ в этом же растворителе имеет максимум люминесценции при 340 нм (рис. 4).

Для оценки матричного влияния компонентов НСОЖ на аналитический сигнал алкилированного дифениламина его предварительно выделяли методом ТСХ. Для этого пластины модифицировали раствором муравьиной кислоты с целью изменения подвижности компонентов НСОЖ, затем наносили образец НСОЖ и хроматографировали в 2 этапа согласно методике [10]. В качестве проявителя использовали пары йода и 0.1 % раствор п-диметиламинокоричного альдегида в этаноле. В данной системе удалось достичь разделения компонентов НСОЖ на три зоны (рис. 5). Верхнюю

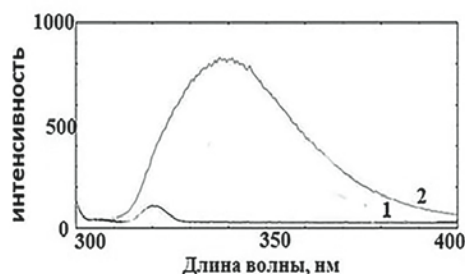


Рис. 4. Спектры люминесценции гексана (1) и раствора НСОЖ (2) в гексане, концентрация 0.3 мг/л, при длине волны возбуждения 290 нм.

Fig. 4. Luminescence spectra of hexane (1) and the NLO solution (2) in hexane, concentration 0.3 mg / l, excitation wavelength of 290 nm.

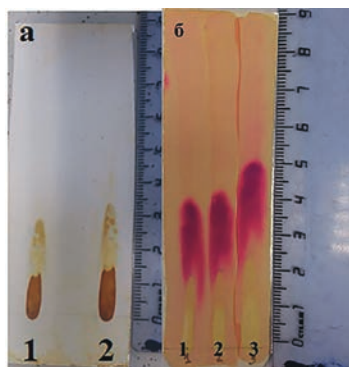


Рис. 5. ТСХ образцов НСОЖ (1,2,3), проявитель пары йода (а) и 0,1 % раствор п-диметиламинокоричного альдегида (б).

Fig. 5. TLC of NLCL samples (1,2,3), the developer of the iodine pair (a) and 0.1% solution of p-dimethylaminocinnamic aldehyde (b).

зону, соответствующую антиокислительной присадке (алкилированный ДФА), счищали на патрон и смывали смесью гексан : ацетон в соотношении 1 : 1 по объему. Затем полученный раствор упаривали в токе азота досуха, растворяли в гексане и регистрировали спектр люминесценции (рис. 6). Полученные спектры люминесценции растворов НСОЖ и выделенного из него алкилированного дифениламина, а также дифениламина в гексане, показывают на близость их флуориметрических свойств и позволяют заключить, что компоненты смазочной жидкости не оказывают существенного влияния на аналитический сигнал антиокислительной присадки (алкилированный ДФА). Близость спектроскопических свойств этих веществ позволяет рассматривать при спектрофлуориметрическом определении алкилированного дифениламина дифениламин в качестве стандартного образца. Такая последовательность анализа позволяет проводить определение алкилированного дифениламина в образце НСОЖ сразу после его растворения в гексане.

Метрологические характеристики спектрофлуориметрического определения алкилированного дифениламина в НСОЖ. Для построения градуировочной зависимости аналити-

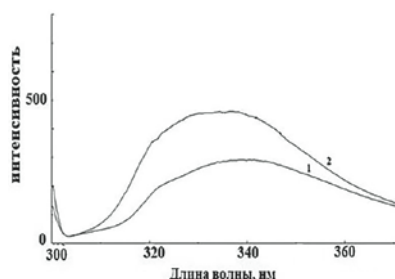


Рис. 6. Спектры люминесценции экстрагированного из НСОЖ алкилированного дифениламина (1) и дифениламина (2) в гексане при длине волны возбуждения 290 нм.

Fig. 6. Luminescence spectra of alkylated diphenylamine (1) and diphenylamine (2) extracted from NLCL in hexane at the excitation wavelength of 290 nm.

ческого сигнала от концентрации дифениламина готовили серию растворов стандартного образца дифениламина в гексане с концентрациями от 0.015 до 0.25 мг/л. Полученную серию растворов ДФА детектировали на спектрофлуориметре при длине волны возбуждения и эмиссии 290 и 340 нм соответственно. В выбранном диапазоне концентраций аналита градуировочная зависимость линейна и по ней были рассчитаны пределы обнаружения и определения алкилированного дифениламина в НСОЖ, которые составили 0.02 и 0.05 мг/л соответственно.

Анализ реального образца

Предложенная методика определения алкилированного дифениламина в НСОЖ была апробирована на реальном образце, полученном с предприятия ООО «Газпром трансгаз Краснодар». Концентрации алкилированного дифениламина в свежем и отработанном образце НСОЖ определяли на флуориметре RF-5301PC по построенной градуировочной зависимости. Среднее содержание алкилированного дифениламина в отработанной НСОЖ составило 0.16 мг/л, в свежей – 0.3 мг/л. Как видно, в процессе эксплуатации происходит деградация и снижение концентрации антиокислительной присадки в смазочном материале. Время анализа составило 15 минут. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что предложенная методика определения алкилированного дифениламина в НСОЖ представляется экспрессной, простой в исполнении, позволяет изучить динамику деградации антиокислительной присадки и является косвенным индикатором пригодности НСОЖ к эксплуатации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились в рамках выполнения гранта РФФИ (№19-33-90175) с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

ACKNOWLEDGEMENTS

Current study was supported by the Russian Foundation for the Fundamental Research, project no. 19-33-90175. The experiments were carried out with the use of scientific equipment of the Ecological and Analytical Center of the Kuban State University.

ЛИТЕРАТУРА

1. Patent USA, US 2015.0051 126A1. Lubricating oil composition for air compressors / Sato T. (USA). PCT/JP2013/058839; заявл. 26.09.2014 ; опублик. 19.02.2015, APN № 000013. 9 p.
2. Темердашев З.А., Колычев И.А., Иванова Ю.А. ИК-спектрометрическое определение неуглеводородной смазочно-охлаждающей жидкости в сжатом технологическом воздухе // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22, № 1. С. 61-68.
3. Tomaskova M., Chylkova J., Mikysek T., Jehlicka V. Voltammetric determination of antioxidant 4,4'-methylenebis(2,6-di-

tert-butylphenol) in lubricating oils using gold disc electrode // *Monatshefte fur Chemie*. 2016. V. 147, № 1. P. 231-237.

4. Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode / M. Tomaskova [et al.] // *Fuel*. 2014. V. 123. P. 107–112.

5. Voltammetric Determination of Dinonyl Diphenylamine and Butylated Hydroxytoluene in Mineral and Synthetic Oil / Y. Xiang [et al.] // *Analytical Letters. Electrochemistry*. 2016. V. 49, № 10. P. 1526-1536.

6. Voltammetric determination of BHT antioxidant at gold electrode in biodiesel / J. Chylkova [et al.] // *Electroanalysis*. 2012. V.24, № 6. P. 1374-1379.

7. Chylkova J., Selesovska R., Machalikova J., Dusek L. Differentiation between phenol- and amino-substances in voltammetry determination of synthetic antioxidants in oils // *Central European Journal of Chemistry*. 2010. V. 8, № 3. P. 607-616.

8. Laye P. G., Rose D. J., Taylor N. Cyclic voltammetry and differential scanning calorimetry of lubricating oils: amine antioxidants // *Thermochimica Acta*. 1992. V. 206. № С. P. 95-105.

9. РД 34.43.209–97. Экспресс–метод определения антиокислительной присадки (ионола) в свежих эксплуатационных турбинных маслах. М.: ВТИ, 1997. 8 с.

10. Тагиров Т.К. Методика определения присадок в смазочных материалах методом тонкослойной хроматографии. М.: Рос. федер. центр судебн. экспертизы, 2007. 27 с.

11. Kreisberger G., Himmelsbach M., Buchberger W., Klampl C.W. Identification and semi-quantitative determination of anti-oxidants in lubricants employing thin-layer chromatography-spray mass spectrometry // *Journal of Chromatography A*. 2015. V. 1383. P. 169-174.

12. Зайцев С.В., Кишнеvский В.А., Шуляк И.Д. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок // *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2015. Т.2, № 6. С. 21-28.

13. Structural determination of zinc dithiophosphates in lubricating oils by gas chromatography–mass spectrometry with electron impact and electron-capture negative ion chemical ionization / M. Vecchi [et al.] // *Journal of Chromatography A*. 2001. V. 905, № 1-2. P. 207-222.

14. Рудаков О.Б., Фан Винь Тхинь, Подолина Е.А., Харитонов Л.А. Применение микроколонной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8, №1. С. 141-146.

15. РД 34.43.208-95. Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. М.: ОРГРЭС, 1997. 8 с.

16. Aguilar G., Mazzamaro G., Rasberger M. Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants / *Chemistry and technology of lubricants*. Third Edition: edited by R.M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik. London, Springer Science+Business Media. 2010. P. 107 - 153.

17. Composition and degradation of turbine oil sludge / Z. Liu [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V.125, № 1. P.155 - 162.

18. Combination of mid-infrared spectroscopy and curve resolution method to follow the antioxidant action of alkylated diphenylamines / N. Gracia [et al.] // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2011. V. 106, №2. P. 210-215.

19. Zzeyani S., Mikou M., Naja J., Elachhab A. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil // *Tribology International*. 2017. V. 114. P. 27 - 32.

20. Obiols J. Lubricant Oxidation Monitoring Using FTIR Analysis - Application to the Development of a Laboratory Bulk

Oxidation Test and to In-Service Oil Evaluation // JSAE technical paper. 2003. № 20030124, JSAE, Tokyo, Japan. 14 p.

21. 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 - 350.

22. Determination of antioxidant ionol (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) in transformer oils by a kinetic method and IR spectrometry/ S.L. Pisareva [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. 2001. V. 56, № 10. С. 971-974.

23. ASTM E2412-10. Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018. 8 p.

24. Farokhchegh A., Alizadeh N. Determination of diphenylamine residue in fruit samples using spectrofluorimetry and multivariate analysis // *LWT - Food Science and Technology*. 2013. V. 54, № 1. P. 6-12.

25. Guzman E., Baeten V., Pierna J.A.F., Garcia-Mesa J.A. Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy // *Food Chemistry*. 2015. V. 173. P. 927-934.

REFERENCES

- Sato T. Lubricating oil composition for air compressors. Patent USA, PCT/JP2013/058839, 2015.
- Temerdashev Z.A., Kolychev I.A., Ivanova Yu.A. [IR Spectrometric determination of non-hydrocarbon lubricating-cooling liquid in compressed process air]. *Analitika i kontrol' [Analytica and Control]*, 2018, vol. 22, no. 1, pp. 61-68. doi: 10.15826/analitika.2018.22.1.007 (in Russian).
- Tomaskova M., Chylkova J., Mikysek T., Jehlicka V. Voltammetric determination of antioxidant 4,4-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol) in lubricating oils using gold disc electrode. *Monatshefte fur Chemie*, 2016, vol. 147, no.1, pp. 231–237. doi: 10.1007/s00706-015-1562-0
- Tomaskova, M., Chylkova, J., Jehlicka, V., Navratil, T., Svancara, I., Selesovska, R. Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode. *Fuel*, 2014, no. 123, pp. 107-112. doi:10.1016/j.fuel.2014.01.052
- Xiang Y., Qian X., Hua M., Cheng B., Chen W., Li J. Voltammetric Determination of Dinonyl Diphenylamine and Butylated Hydroxytoluene in Mineral and Synthetic Oil. *Analytical Letters. Electrochemistry*, 2016, vol. 49, no. 10, pp. 1526-1536. doi: 10.1080/00032719.2015.1118484
- Chylkova J., Tomaskova M., Mikysek T., Selesovska R., Jehlicka J. Voltammetric determination of BHT antioxidant at gold electrode in biodiesel. *Electroanalysis*, 2012, vol. 24, no. 6, pp. 1374-1379. doi: 10.1002/elan.201200057
- Chylkova J., Selesovska R., Machalikova J., Dusek L. Differentiation between phenol- and amino-substances in voltammetry determination of synthetic antioxidants in oils. *Central European Journal of Chemistry*, 2010, vol. 8, no. 3, pp. 607-616. doi:10.2478/s11532-010-0024-0
- Laye P. G., Rose D. J., Taylor N. Cyclic voltammetry and differential scanning calorimetry of lubricating oils: amine antioxidants. *Thermochimica Acta*, 1992, no. 206, pp. 95-105. doi: 10.1016/0040-6031(92)85288-7
- RD 34.43.209–97. *Ekspress–metod opredeleniia antiokislitel'noi prisadki (ionola) v svezhikh ekspluatatsionnykh turbinnykh maslakh* [RD 34.43.209–97. Express method for the determination of antioxidant additives (ionol) in fresh operational turbine oils]. Moscow, Vserossiiskii teplotekhnicheskii institut, 1997. 8 p. (in Russian).

10. Tagirov T.K. *Metodika opredeleniia prisadok v smazochnykh materialakh metodom tonkosloinoi khromatografii* [Method for determination of additives in lubricants by thin layer chromatography]. Moscow, Ros. Feder. tsentr sudebn. ekspertizy, 2007. 27 p.
11. Kreisberger G., Himmelsbach M., Buchberger W., Klampfl C.W. Identification and semi-quantitative determination of antioxidants in lubricants employing thin-layer chromatography-spray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2015, no. 1383, pp. 169-174. doi: 10.1016/j.chroma.2015.01.048
12. Zaitsev S.V., Kishnevskii V.A., Shuliak I.D. [Development of a gas chromatographic method for the determination of ionol and water in energy oils by the additive method]. *Vostochno-evropeiskii zhurnal peredovykh tekhnologii* [East European Journal of Advanced Technology], 2015, vol.2, no. 6, pp. 21-28. doi:10.15587/17294061.2015.40896 (in Russian).
13. Becchi M., Perreta F., Carraze B., Beziau J.F., Michel J.P. Structural determination of zinc dithiophosphates in lubricating oils by gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and electron-capture negative ion chemical ionization. *Journal of Chromatography A*, 2001, no. 905, pp. 207-222. doi: 10.1016/S0021-9673(00)00974-2
14. Rudakov O.B., Fan Vin' Tkhin', Podolina E.A., Kharitonova L.A. [The use of microcolumn HPLC for monitoring ionol in transformer oil]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2008, vol. 8, no. 1, pp. 141-146 (in Russian).
15. RD 34.43.208-95. *Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredelenie sodержaniia prisadok v energeticheskikh maslakh metodom vysokoeffektivnoi zhidkostnoi khromatografii* [RD 34.43.208-95. Quantitative chemical analysis technique. Determination of additive content in energy oils by high performance liquid chromatography]. Moscow, ORGRES, 1997. 8 p. (in Russian).
16. Aguilar G., Mazzamaro G., Rasberger M. Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants Chemistry and technology of lubricants. Third Edition: edited by R.M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik. London, Springer Science+Business Media, 2010, pp. 107 - 153.
17. Liu Z., Wang H., Zhang L., Sun D., Cheng L., Pang C. Composition and degradation of turbine oil sludge. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2016, vol.125, no. 1, pp. 155 - 162. doi: 10.1007/s10973-015-5200-1
18. 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. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2011, vol. 106, no. 2, pp. 210-215. doi: 10.1016/j.chemolab.2010.08.017
19. Zzeyani S., Mikou M., Naja J., Elachhab A. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil. *Tribology International*, 2017, vol. 114, pp. 27-32. doi: 10.1016/j.triboint.2017.04.011
20. Obiols J. Lubricant Oxidation Monitoring Using FTIR Analysis - Application to the Development of a Laboratory Bulk Oxidation Test and to In-Service Oil Evaluation *JSAE technical paper*, 2003, no. 20030124, JSAE, Tokyo, Japan. 14 p. doi: 10.4271/2003-01-1996
21. Kaz'mina E. V., Smagunova A. N., Butina N. P., Korzhova E. N. [Development of IR spectrometric method for determination of antioxidant additive agidol-1 in solutions used for its introduction into diesel fuel]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and Control], 2013, vol. 17, no. 3, pp. 345-350. doi: 10.15826/analitika.2013.17.3.012 (in Russian).
22. Pisareva S.I., Pynchenkov V.I., 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. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 56, no. 10, pp. 971-974. doi: 10.1023/A:1012373831453
23. ASTM E2412-10. *Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry*. West Conshohocken, ASTM International, PA, 2018. 8 p. doi: 10.1520/E2412-10R18
24. Farokhcheh A., Alizadeh N. Determination of diphenylamine residue in fruit samples using spectrofluorimetry and multivariate analysis. *LWT - Food Science and Technology*, 2013, no. 54, pp. 6-12. doi: 10.1016/j.lwt.2013.05.032
25. Guzman E., Baeten V., Pierna J. A.F., Garcia-Mesa J.A. Evaluation of the overall quality of olive oil using fluorescence spectroscopy. *Food Chemistry*, 2015, no. 173, pp. 927-934. doi: 10.1016/j.foodchem.2014.10.041