

Применение твердофазной экстракции для определения присадок в автомобильных смазочных маслах методом ГХ/МС

***Р.Л. Ахмедов¹, С.С. Кравцова¹, К.А. Дычко¹, И.В. Рамус²**

¹Томский государственный университет, Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

²ЭКЦ УМВД России по Томской области, Российская Федерация, 634041, г. Томск, ул. Вершинина, 17/1

*Адрес для переписки: Ахмедов Рустам Латифович, E-mail: rusyahmedov@inbox.ru

Поступила в редакцию 20 мая 2019 г., после доработки – 16 октября 2019 г.

В настоящее время определение присадок в смазочных маслах осуществляется при помощи таких методов анализа, как ИК спектроскопия, ТСХ, ВЭЖХ-УФ, ГХ. Для устранения мешающего влияния компонентов базового масла используются различные способы пробоподготовки, которые часто не подходят для выделения широкого спектра присадок, плохо воспроизводятся или вовсе отсутствуют. В связи с этим, актуальной проблемой является разработка методик пробоподготовки, позволяющих эффективно выделять различные присадки для последующего анализа. В данной статье представлена методика определения присадок для последующей идентификации автомобильных смазочных масел (СМ). Методика включает твердофазную экстракцию (ТФЭ) фенольных, аминных, фосфатных и др. присадок на силикагеле с последующим анализом методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии. Определены оптимальные условия, позволяющие получить характеристичный и воспроизводимый профиль присадок на хроматограммах: температура высушивания силикагеля, скорость элюирования аналитов, состав элюирующей смеси, объемы промывной жидкости и элюента. Использование ТФЭ в совокупности с ГХ/МС позволяет выделять и идентифицировать широкий спектр присадок: пространственно затрудненные фенолы, алкилдифениламины, диалкилдитиофосфаты цинка, алкилсалицилаты, алкилфеноляты и некоторые компоненты противозадирных композиций, содержащихся даже в небольших количествах исследуемых образцов). Кроме того, в описанной работе сокращено количество стадий процедуры ТФЭ по сравнению с известными методиками. Время анализа ГХ/МС составляет 40 минут. Для повышения чувствительности анализа предложено использование режима инжектора без делителя потока, что обусловлено высокой степенью очистки пробы от компонентов углеводородной матрицы. Адекватность предложенной схемы продемонстрирована на 8 реальных образцах, оценка надежности результатов и их воспроизводимость контролировалась с использованием критериев ГОСТ.

Ключевые слова: масла смазочные, присадки, твердофазная экстракция, газо-жидкостная хроматография/масс-спектрометрия, ГХ/МС.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 532-538

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.001

Applying solid phase extraction for the determination of additives in automotive oils by GC / MS method

***R.L. Akhmedov¹, S.S. Kravtsova¹, K.A. Dychko¹, I.V. Ramus²**

¹Tomsk State University, Lenin Ave, 36, Tomsk, 634050, Russian Federation

²EFC DMIA of Russia in Tomsk region, Vershinina st, 17/1, Tomsk, 634041, Russian Federation

*Corresponding author: Rustam L. Akhmedov, E-mail: rusyahmedov@inbox.ru

Submitted 20 May 2019, received in revised form 16 October 2019

Currently, the determination of additives in lubricating oils is carried out using such analysis methods as IR spectroscopy, TLC, HPLC-UV, GC, and GC-MS. In order to eliminate the interfering influence of the base oil components, various sample preparation methods are used. Oftentimes, these preparation methods are

not suitable for isolating a wide range of additives, are poorly reproduced, or are completely absent. Therefore, an urgent problem is the development of sample preparation techniques that can effectively isolate various additives for the subsequent analysis. This paper presents a methodology for determining additives for the subsequent identification of automotive lubricating oils (MO). The method includes sample preparation by the method of solid phase extraction (SPE) with subsequent analysis by GC / MS. The following optimal conditions for obtaining characteristic and reproducible additives profiles were determined: silica gel drying temperature, analyte elution rate, composition of the elution mixture, volumes of washing liquid and eluent. This method of SPE allowed isolating a wide range of additives such as sterically hindered phenols, alkyl diphenylamines, dialkyldithiophosphates of zinc, alkyl salicylates, alkyl phenolates and the components of extreme pressure additives. Also, it reduced the number of stages of the SPE procedure compared to the known methods.

Keywords: lubricating oils, additives, solid-phase extraction, gas-liquid chromatography / mass spectrometry, GC/MS.

ВВЕДЕНИЕ

Смазочные масла (СМ) - это тяжелые нефтепродукты, используемые для уменьшения трения между поверхностями, предотвращения коррозии, отвода тепла, удаления загрязнений, а также для очистки двигателя. Автомобильные масла состоят из базового масла и присадок [1], которые вводятся для улучшения его эксплуатационных характеристик (диспергаторы, моющие вещества, ингибиторы окисления, противозадирные и противоизносные присадки). Одним из наиболее важных свойств СМ является максимальная устойчивость к окислению. Антиоксиданты [2] представляют собой соединения серы и фосфора, ароматические амины и пространственно затрудненные фенольные соединения, защищающие масло от деградации. Синергетический эффект был обнаружен, когда различные типы ингибиторов окисления использовались вместе [3]. Окисление масел в двигателях – это один из процессов старения, в результате которого образуются полярные продукты окисления, такие как спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др. [4, 5]. Эти соединения подвергаются дальнейшим превращениям с образованием шламов, которые ухудшают эксплуатационные характеристики масла. По этой причине в масла вводят моющие и антикоррозионные присадки [6]. Особенностью автомобильных смазочных композиций является многообразие используемых добавок, по наличию или отсутствию которых можно судить о происхождении, назначении масла и отождествлении одного СМ с другим. Поэтому определение состава присадок можно рассматривать одной из важных задач криминалистической экспертизы для выявления фальсификаций, диагностики и идентификации СМ, оставленных на месте преступления. ТСХ и ИК-спектроскопия до сих пор применяются для анализа СМ, однако имеют целый ряд недостатков [7, 8]. В настоящее время наиболее предпочтительны методы ГХ и ВЭЖХ [7]. В таком случае профиль хроматограммы присадок служит в качестве «отпечатков пальцев» масла. Известны работы, в которых определение присадок проводилось с помощью эксклюзионной хроматографии, ВЭЖХ-УФ, ВЭЖХ – МС, ГХ-ПВД, ГХ-МС, ГХ-АФД [7, 9-12].

Учитывая многообразие используемых присадок, для их идентификации предпочтительней использование МС-детектирования [13]. При отсутствии пробоподготовки [7] на хроматограммах масел присутствует углеводородный «горб», мешающий определению присадок. Для устранения мешающего влияния матрицы применяются различные способы пробоподготовки, такие как жидкостная экстракция [12], ТСХ [14], парофазный анализ [15], твердофазная экстракция [16] и др. ТФЭ применялась для выделения 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионол) и 2,6-дитретбутилфенола в образцах изоляционных масел с последующим анализом ВЭЖХ [17]. Однако данная методика не ориентирована на определение других присадок и требует стадию удаления промывающего растворителя. Целью данной работы является разработка методики твердофазной экстракции, позволяющей выделять различные классы присадок в свежих автомобильных смазочных маслах для анализа методом ГХ/МС, и изучение возможности ее применения для определения подлинности, диагностики и идентификации СМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны свежие синтетические и минеральные автомобильные смазочные масла отечественного и иностранного производства: 1) моторное масло М8-В («Газпромнефть»), 2) моторное масло М10-Г2 («Роснефть»), 3) моторное масло Elf Excellium NF 5W-40 («ELF»), 4) моторное масло Shell Helix Ultra 5W-40 («Shell»), 5) моторное масло Shell Helix HX7 10W-40 («Shell»), 6) жидкость для АКП Totachi ATF Type T-IV («ТОТАЧИ®»), 7) трансмиссионное масло NGN 75W-90 GL 4/5 («NGN Oil»), 8) трансмиссионное масло ТАП-15 («Газпромнефть»). В качестве растворителей использовали гексан, ацетон, хлороформ, метанол, изопропанол (ИПС), ацетонитрил марки «Х.Ч.» («Криохром»).

Пробоподготовка

ТФЭ проводили в динамическом нормально-фазовом режиме, используя силикагелевые картриджи «ДИАПАК» (размер частиц – 63-200 мкм; диаметр

пор – 100 Å), объем сорбента 0.2 см³. 30–90 мг масла растворяли в 1.5 см³ гексана. Кондиционировали сорбент гексаном объемом 3 см³, после чего с помощью шприца пропускали пробу через картридж с силикагелем. Смыв углеводородной матрицы осуществляли 3 см³ гексана. Затем из картриджа воздухом удаляли избыток гексана. Элюирование проводили смесью растворителей гексан-ИПС (9:1) или гексан-ацетон (9:1) в объеме 3 см³, со скоростью потока (3 см³/мин).

Газохроматографический эксперимент

Анализ СМ методом ГХ/МС проводили на приборе Agilent 6890/5973 N с капиллярной колонкой HP-5MS (UI) (5 %-дифенил-95 %-диметилполисилоксан, длина колонки 20 м, внутренний диаметр 0.18 мм, толщина неподвижной фазы 0.18 мкм) в режиме программирования температуры. Масс-спектрометр работал в диапазоне масс 33–550 а.е.м. в режиме полного ионного тока. Условия анализа указаны в табл. 1.

Указанный режим рекомендован в методике [7] для получения воспроизводимых результатов ГХ анализа. Результаты ГХ эксперимента обрабатывали с использованием программного обеспечения «AgilentChemStation». Идентификацию компонентов проводили с помощью библиотек масс-спектров (NIST, Wiley) и литературных данных [7]. После отнесения пиков соответствующим присадкам пробу анализировали в режиме ион селективного мониторинга, записывая хроматограммы по характеристическим пикам в масс-спектрах идентифицированных соединений. На основании полученных хроматограмм определяли

Таблица 1

Параметры ГХ/МС анализа

Table 1

Parameters of GC / MS analysis

Начальная температура и выдержка	100 °С, 2 мин
Скорость нагрева	5 °С/мин до 290 °С
Выдержка при конечной температуре	30 минут
Скорость потока гелия	40 см/сек (режим <i>Constant Flow</i>)
Температура инжектора	280 °С
Режим инжектора	Splitless
Объем пробы	1 мкл
Температура интерфейса	280 °С
Масс-спектрометр	
Температура источника	150 °С
Энергия ионизации	70 эВ

относительные площади пиков присадок методом внутренней нормализации (%), принимая относительные коэффициенты чувствительности всех компонентов равными единице. Относительное СКО S_r (%) среднего арифметического значения относительной площади пика $\bar{A}_{r,i}$ рассчитывали из выборки четырех анализов экстракта жидкости Totachi ATF Type T-IV ($n = 4$). Погрешность определения относительных площадей пиков изменяется в пределах от ± 2.3 % (2,6-бис-трет-бутилфенол, $t_R = 5.6$ мин) до ± 1.1 % (диноилдифениламин, $t_R = 37.52$ мин). Эффективность ТФЭ оценивали по величине степени извлечения. Для определения степени извлечения готовили модельные системы, содержащие 0.05, 0.1 и 0.5 % мас. ионола в минеральном масле, не содержащим присадок, и после процедуры ТФЭ определяли его концентрацию методом внутреннего стандарта [17]. Использовали стандартные образцы ионола (240028 Sigma Aldrich 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) и диметилфталата (1911460 Sigma Aldrich Dimethyl phthalate). Относительное СКО величины степени извлечения ионола уменьшается с увеличением концентрации и составляет ± 6.3 % (0.05 % раствор), а для 0.5 % раствора равна ± 2.4 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Твердофазная экстракция

В качестве сорбента был выбран силикагель, так как он является полярным, прост в подготовке и обладает умеренной адсорбционной активностью, в отличие от оксида алюминия, который способен к необратимой хемосорбции компонентов, имеющих кислый характер. При подборе условий ТФЭ было изучено влияние температуры сушки силикагеля на сорбцию-десорбцию компонентов, объем растворителя для удаления матрицы, объем и природа элюента. Наибольшей гидрофобностью обладают недиссоциированные компоненты, следовательно, тщательная сушка силикагеля подавляет диссоциацию кислых гидроксильных групп на его поверхности и увеличивает десорбцию присадок полярными органическими растворителями. Установлено, что высушивание силикагеля при 150 °С способствует наиболее полному удалению воды с поверхности, при этом сорбент не теряет свою активность из-за образования силоксановых групп. В качестве растворителя пробы и промывной жидкости был выбран гексан, так как он обладает минимальной элюирующей силой по отношению к полярным присадкам и имеет сродство к углеводородной матрице.

Степень извлечения присадок зависит от элюирующей силы растворителя и его объема. В качестве элюентов использовали метанол, изопропанол, ацетон, хлороформ и их смеси с гексаном. Для определения оптимального объема гексана для промывки и элюирующего растворителя

Таблица 2

Степень извлечения ионола из модельных смесей «базовое масло + ионол», %

Table 2

Extraction degree of ionol from the "base oil + ionol" model mixtures, %

Объем элюента, см ³	Метанол	Гексан-ИПС (9 : 1)	Гексан-ацетон (9 : 1)	Гексан-хлороформ (19 : 1)
0.5	8.2	12.7	14.5	48.7
1.0	17.7	31.4	29.8	89.3
1.5	27.1	45.3	56.5	98.6
3.0	54.6	94.4	98.2	98.7
5.0	97.2	98.3	98.3	98.7

проводили последовательное элюирование по 0.5 см³, анализируя каждую смывную порцию (табл. 2).

Данные анализа показывают, что достаточный объем гексана для смыва углеводородов составляет 3 см³. При этом качественно удаляется матрица различного состава (дистиллятные и остаточные УВ минеральных масел, полиальфаолефиновые масла, масла гидрокрекинга и изопарафинизации). Гексан, после пропускания пробы и промывки картриджа, может быть собран, сконцентрирован и проанализирован для дальнейшей идентификации базового масла. Полученные результаты показывают, что метанол и другие чистые полярные растворители плохо элюируют слабополярные присадки, такие как ионол и его аналоги, но отлично подходят для десорбции высокополярных присадок. Наибольшая эффективность извлечения слабополярных компонентов при использовании небольших объемов элюирующего растворителя наблюдается для малополярных смесей, таких как гексан-хлороформ (19 : 1), которые позволяют селективно смывать ионол и его аналоги с силикагеля (рис. 1).

При использовании таких смесей, как гексан-ацетон (1 : 1) или гексан-ИПС (1 : 1) в объеме 1.5 см³ достигается постоянное соотношение площадей пиков аминов, диалкилдитиофосфатов (ДАДФ) и других высокополярных присадок. При этом, для количественной десорбции ионола требуется больший объем элюента или менее полярный элюент, такой как гексан-хлороформ (19 : 1). Так как ионол или его

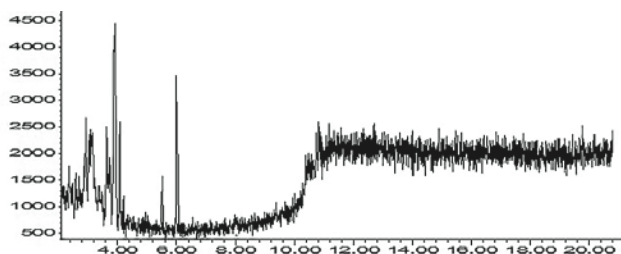


Рис. 1. Хроматограмма экстракта масла (6) (гексан-хлороформ 19 : 1) (TIC). 2,6-ди-трет-бутил-фенол - пик на 5.6 мин., ионол - пик на 6 мин.

Fig. 1. Chromatogram of (6) oil extracts (hexane-chloroform 19 : 1) (TIC). DBP - peak for 5.6 min, ionol - peak for 6 min.

аналоги очень часто содержатся в смазочных маслах, использование только одного сильнополярного элюента приводит к значительному разбавлению пробы, и, как следствие, необходимости ее дальнейшего концентрирования. По этой причине уместно проводить дробное элюирование, последовательно слабополярным и среднеполярным элюентами, для получения характеристического профиля присадок.

Кроме того, использование хлороформа, изопропанола или ацетона, позволяет пропустить стадию сушки сорбента от гексана, ускорить пробоподготовку и избежать потерь летучих компонентов.

На основании проведенных экспериментов предложена оптимизированная схема пробоподготовки СМ методом ТФЭ с использованием силикагелевых картриджей для определения присадок (рис. 2). Преимущество данной схемы заключается в том, что она позволяет последовательно проводить комплексное исследование СМ: помимо установления профиля присадок, возможно проведение ГХ/МС анализа гексанового экстракта базового масла.



Рис. 2. Схема пробоподготовки методом ТФЭ.

Fig. 2. Sample preparation scheme using the SPE method.

Исследование образцов методом ГХ-МС

На примере восьми различных образцов свежих смазочных масел изучали эффективность применения описанной схемы пробоподготовки. Качество получаемых проб оценивали по наличию остатка углеводородных компонентов матрицы. На хроматограмме масла, анализируемого без пробоподготовки, отчетливо виден углеводородный «горб», мешающий определению присадок (рис. 3).

Показано, что предложенная методика ТФЭ позволяет эффективно сорбировать анализируемые вещества и удалять компоненты матрицы (рис. 4 и 5). Поэтому для повышения чувствительности анализа использовался режим «Splitless». При помощи библиотек масс-спектров NIST и Wiley, а так же литературных данных [7] идентифицированы антиоксидантные, антикоррозионные (фенольные, аминные, ДАДФ), моющие (алкилсалицилаты и алкилфеноляты) и противозадирные присадки (компоненты присадки Англамол-99, дибутилполисульфид). Структурные формулы идентифицированных присадок представлены на рис. 6, а их относительное содержание в маслах, определенное методом внутренней нормализации, представлено в табл. 3.

При сравнении рис. 4, 5 и табл. 3 видно, что масла различаются как по качественному составу, так и по относительному содержанию присадок. Опираясь на эти данные можно идентифицировать СМ и устанавливать его подлинность. В результате эксперимента обнаружено, что в маслах отечественного производства отсутствуют присадки, характерные для

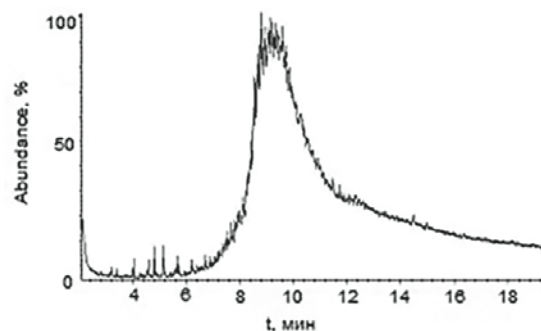


Рис. 3. Фрагмент хроматограммы масла (4) по полному ионному току (TIC).

Fig. 3. Fragment of (4) oil chromatogram for the total ion current (TIC).

иностранных масел, такие как 2,6-дитретбутилфенол, октил-3(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат и нонилдифениламины (НДФА). Метилловый эфир изопропил-1,3-диметилбутил-ДТФК используемый в маслах иностранного производства, является аналогом метилового эфира изобутил-(2-этилгексил)-ДТФК и может быть отличен по масс-спектру. Основными антиоксидантами в маслах отечественного производства являются ионол и ДАДФ, что согласуется с литературными данными [7]. В случае масел иностранного производства, основными антиоксидантными присадками являются амины, а ДАДФ присутствуют в небольшом количестве, по-видимому, для обеспечения антикоррозионных свойств.

Таблица 3

Относительное содержание идентифицированных присадок в различных маслах, определенное методом внутренней нормализации, %

Table 3

Relative content of the identified additives in various oils determined by internal normalization method, %

Присадка	t_r , мин	M8-B	M10-Г2	Elf	Shell 5W-40	Shell 10W-40	Totachi	NGN	ТАП-15
1	3; 5	-	-	-	-	-	-	26,1	-
2	4; 4,2; 5; 5,4	-	-	-	-	-	-	-	14,3
3	6	-	-	1,5	-	-	2,5	-	-
4	7,5	5,6	6,8	1	-	-	4,1	-	-
5	10	1,1	0,1	-	-	-	-	-	-
6	10,5	-	-	-	-	0,1	-	-	-
7	15,2-21,6	3,9	-	-	17,5	-	-	5,7	-
8	14; 17; 18	45,6	10,8	2,1	1,1	5,4	-	3,2	11,6
9	17,5	-	-	0,1	0,1	-	-	-	-
10	22,2-30,75	14,8	74,4	9,8	-	23,5	-	-	-
11	25,8-27,1	-	-	12,5	16,3	32,1	13,2	4,4	-
12	27,2-29,3	-	-	-	4,3	-	23,5	-	-
13	36,2-39	-	-	44,7	34,7	14,9	33,2	5,2	-

Примечание: * – номерам присадок в таблице соответствуют номера, указанные в подписи к рис. 6; t_r - время удерживания в данных хроматографических условиях; «-» – компоненты не обнаружены.

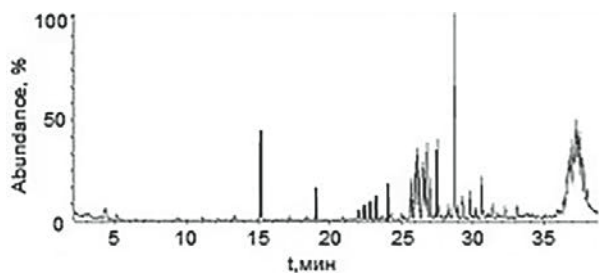


Рис. 4. Хроматограмма экстракта из масла (4) (гексан-ИПС 9 : 1) (ТIC).

Fig. 4. Chromatogram of (4) oil extract (hexane-isopropanol 9 : 1) (TIC).

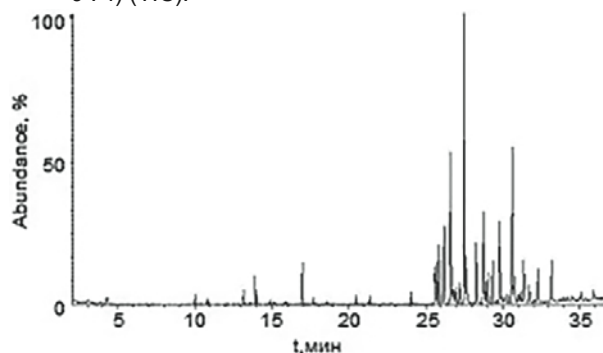


Рис. 5. Фрагмент хроматограммы экстракта из масла (2) (гексан-ИПС 9 : 1) (ТIC).

Fig. 5. Fragment of (2) oil extract chromatogram (hexane-isopropanol 9 : 1) (TIC).

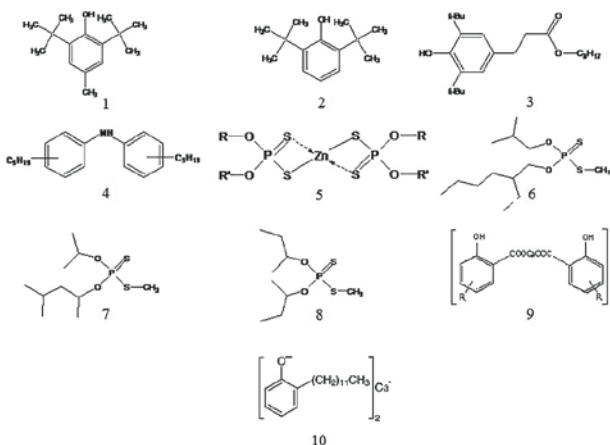


Рис. 6. Структурные формулы идентифицированных присадок: 1 - дибутилполисульфид, 2 - Англамол-99 (точная формула неизвестна), 3 - 2,6-дитретбутилфенол, 4 - Ионол, 5 - метиловый эфир ди(втор-бутил)-ДТФК, 6 - метиловый эфир изопропил-1,3-диметилбутил-ДТФК, 7 - додецилфеноляты, 8 - ДАДТФ, 9 - метиловый эфир изобутил-(2-этилгексил)-ДТФК, 10 - алкилсалицилаты, 11 - НДФА, 12 - октил-3(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат, 13 - ДНДФА.

Fig. 6. Structural formulas of the identified additives: 1 - dibutyl polysulfide, 2 - Anglamol-99 (the exact formula is unknown), 3 - 2,6-ditertbutylphenol, 4 - Ionol, 5 - methyl ester di(sec-butyl)-DTPA, 6 - methyl ester isopropyl-1,3-dimethylbutyl-DTFC, 7 - dodecylphenolate, 8 - DADTP, 9 - isobutyl-(2-ethylhexyl)-DTPA methyl ester, 10 - alkylsalicylates, 11 - NDPA, 12 - octyl-3(3,5-ditertbutyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 13 - DNDFA.

В результате анализа было установлено, что некоторые соединения способны давать практически идентичные масс-спектры. Эти соединения являются изомерами (нонилдифениламинами, алкилфеноляты и др.) и проявляются на хроматограммах в виде группы плохо разделяющихся пиков. Гомологи на масс-спектрах (диалкилдитиофосфаты цинка, алкилсалицилаты) имеют один и тот же пик характеристического иона и различаются пиками фрагментарных ионов, отличных на 14 а.е.м. (группа CH_2), но на хроматограммах существенно отличаются временами удерживания. Некоторые присадки, например нонилдифениламин и октил-3(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат не могут быть полностью разделены в данных условиях, однако могут быть различены при помощи реконструирования хроматограммы по выбранным ионам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана методика анализа присадок к смазочным маслам методом ГХ/МС. Предложенная схема пробоподготовки позволяет одновременно выделять различные классы полярных присадок, полностью устраняя влияние матрицы. Обнаружены и идентифицированы антиоксиданты (затрудненные фенолы, алкилдифениламинами, диалкилдитиофосфаты цинка), моющие агенты (алкилсалицилаты, алкилфеноляты), противозадирные присадки. Опираясь на эти данные можно дифференцировать смазочные масла между собой. Сокращение числа стадий делает процедуру ТФЭ более экспрессной, по сравнению с известными методиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / D. Mao [et al.] // *Fuel*. 2009. V. 88. P. 312–318.
2. Rudnick L.R. *Lubricant additives: chemistry and applications*. 3th ed. USA : CRC, 2017. 693 p.
3. Jones E.G., Balster L.M. Interaction of a Synthetic Hindered-Phenol with Natural Fuel Antioxidants in the Autoxidation of Paraffins // *Energy Fuels*. 2000. V. 14. P. 640–645.
4. Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil / Owrang F. [et al.] // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 413. P. 241–248.
5. Gachanja A.N., Lewis S.W., Worsfold P.J. Determination of aldehydes in used engine oils by liquid chromatography with chemiluminescence detection // *Journal of Chromatography A*. 1995. V. 704. P. 329–337.
6. Моторные масла. Производство. Свойства. Классификация. Применение / Р. Балтенас [и др.]. М.: Альфа-Лаб, 2000. 272 с.
7. Тагиров Т.К., Поляков Д.Ю. Комплексное исследование смазочных материалов на основе синтетических, смешанных и нефтяных масел. Москва : Научно-методический совет РФЦСЭ при Минюсте России, 2008. 193 с.
8. Adams M.J., Romeo M.J., Rawson P. FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils // *Talanta*. 2007. V. 73. P. 629–634.

9. Greene S.V., Gatto V.J. Size-exclusion chromatography method for characterizing low-molecular-mass antioxidant lubricant additives // *Journal of Chromatography A*. 1999. V. 841. P. 45–54.

10. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives / G. Boczkaj [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* 2013. V. 405. P. 6095–6103.

11. Determination of zinc O,O'-dialkyl dithiophosphate lubricant additives via the corresponding methyl and p-nitrobenzyl ester derivatives using GC-MS, GC-NPD and HPLC-MS / R. Becker [et al.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1997. V. 357. P. 688–694.

12. СТО 56947007-29.180.010.008-2008. Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. М.: 2007. 25 с.

13. Johnson D.W. Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants // *Intech open: Mass Spectrometry*. Chapter 7. 2017. P. 209–228.

14. Khalaf H.I., Mohammed Hassan M.J., Hassan O.A. Separation and identification of organic compounds in lubricating oil additives using TLC and GC-MS // *Journal of Al-Nahrain University*. 2012. V. 15. P. 62–68.

15. Determination of antioxidants in new and used lubricant oils by headspace-programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry / M. del Nogal Sánchez [et al.] // *Anal Bioanal Chem.* 2010. V. 398. P. 3215–3224.

16. Применение твердофазной экстракции на сверхшлоте полистироле при определении фурановых производных в трансформаторных маслах / Н.А. Проскурина [и др.] // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 3. С. 502–506.

17. ГОСТ 60666-2014. Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2015. 22 с.

REFERENCES

1. Mao D., Van DeWeghe H., Lookman R., Vanermen G., DeBrucker N., Diels L. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, 2009, vol. 88, no. 2, pp. 312–318. doi: 10.1016/j.fuel.2008.08.021.

2. Rudnick L.R. Lubricant additives: chemistry and applications. 3th ed. USA : CRC, 2017. 693 p.

3. Jones E.G., Balster L.M. Interaction of a Synthetic Hindered-Phenol with Natural Fuel Antioxidants in the Autoxidation of Paraffins. *Energy Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 640–645. doi:10.1021/ef990216q.

4. Owrang F., Mattsson H., Olsson J., Pedersen J. Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil. *Thermochim. Acta*, 2004, vol. 413, no. 2, pp. 241–248. doi: 10.1016/j.tca.2003.09.016.

5. Gachanja A.N., Lewis S.W., Worsfold P.J. Determination of aldehydes in used engine oils by liquid chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. A*, 1995, vol. 704, no. 2, pp. 329–337. doi: 10.1016/0021-9673(95)00244-H.

6. Baltenas R. *Motornye masla. Proizvodstvo. Svoistva. Klassifikatsiia. Primenenie* [Motor oils. Production. Properties. Classification. Application]. Alfa-Lab, 2000. 272 p. (in Russian).

7. Tagirov T.K., Polyakov D.Iu. *Kompleksnoe issledovanie smazochnykh materialov na osnove sinteticheskikh, smeshannykh i neftiannykh masel* [A comprehensive study of lubricants based on synthetic, mixed and petroleum oils]. Moscow, Scientific and Methodological Council of RFTCE at the Ministry of Justice of Russia, 2008. 193 p. (in Russian).

8. Adams M.J., Romeo M.J., Rawson P. FTIR analysis and monitoring of synthetic aviation engine oils. *Talanta*, 2007, vol. 73, no. 4, pp. 629–634. doi: 10.1016/j.talanta.2007.04.036

9. Greene S.V., Gatto V.J. Size-exclusion chromatography method for characterizing low-molecular-mass antioxidant lubricant additives. *J. Chromatogr. A*, 1999, vol. 841, no. 1, pp. 45–54. doi: 10.1016/S0021-9673(99)00266-6

10. Boczkaj G., Jaszczolt M., Przyjazny A., Kamiński M. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, vol. 405, no. 18, pp. 6095–6103. doi: 10.1007/s00216-013-7038-3

11. Becker R., Hoffmann W., Knorr A., Walther W., Lehmann A. Determination of zinc O,O'-dialkyl dithiophosphate lubricant additives via the corresponding methyl and p-nitrobenzyl ester derivatives using GC-MS, GC-NPD and HPLC-MS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, vol. 357, no. 6, pp. 688–694. doi: 10.1007/s002160050235

12. СТО 56947007-29.180.010.008-2008. *Metodicheskie ukazaniia po opredeleniiu sodержaniia ionola v transformatornykh maslakh metodom gazovoi khromatografii* [Standart of «FGC UES» Company 56947007-29.180.010.008-2008. Guidelines for determining the content of ionol in transformer oils by gas chromatography]. Moscow, 2007, 25 p. (in Russian).

13. Johnson D.W. Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants. *Intech open: Mass Spectrometry*, no. 7, 2017, pp. 209–228. doi: 10.5772/intechopen.68592

14. Khalaf H.I., Mohammed Hassan M.J., Hassan O.A. Separation and identification of organic compounds in lubricating oil additives using TLC and GC-MS. *Journal of Al-Nahrain University*, 2012, vol. 15, no. 3, pp. 62–68. doi: 10.22401/JNUS.15.3.09

15. del Nogal Sánchez M., Glanzer P., Pérez Pavón J.L., García Pinto C., Moreno Cordero B. Determination of antioxidants in new and used lubricant oils by headspace-programmed temperature vaporization–gas chromatography–mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, vol. 398, pp. 3215–3224. doi: 10.1007/s00216-010-4248-9

16. Proskurina N.A., Il'in M.M., Davankov V.A., Sychev K.S., Kostikov S.Iu. [The use of solid phase extraction on superlinked polystyrene in the determination of furan derivatives in transformer oils]. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, vol. 81, no. 3, pp. 502–506. (in Russian).

17. ГОСТ 60666-2014. *Masla izoliatsionnye neftianye. Obnaruzhenie i opredelenie ustanovlennykh prisadok* [State Standard 60666-2014. Oils insulating oil. Detection and determination of installed additives]. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 22 p. (in Russian).