

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/diplomnaya-rabota/65957>

Тип работы: Дипломная работа

Предмет: Химические технологии

Введение 3

Глава 1. Литературный обзор о проблеме примесей топлив реактивных двигателей в ПВКЖ «И» 5

1.1. Аналитическая характеристика топлив реактивных двигателей в ПВКЖ «И» 5

1.2. Классификация примесей топлив реактивных двигателей в ПВКЖ «И» 16

1.3. Методы определения топлив реактивных двигателей в ПВКЖ «И» 25

Глава 2. Особенности применения и разработки методов газовой хроматографии при исследовании топлив 32

2.1. Аналитический обзор методов газовой хроматографии 32

2.2. Аналитический обзор методов газовой хроматографии при исследовании топлив 36

2.3. Особенности применения и разработки методов газовой хроматографии при исследовании топлив 40

Глава 3. Реализация проблемы применения и разработки методов газовой хроматографии при исследовании топлив 46

3.1. Предложения по разработке методов газовой хроматографии при исследовании топлив 46

3.2. Предложения по применению методов газовой хроматографии при исследовании топлив 53

3.3. Оценка практической значимости предлагаемых решений 63

Заключение 65

Список литературы 67

Рисунок 7. Газовая хроматограмма смеси газов: 1 инжекционный пик (начало эксперимента); 2 водород; 3 кислород (пик воздуха); 4 моноксид углерода; 5 метан; 6 этан; 7 диоксид углерода; 8 этилен; 9 пропан; 10 ацетилен; 11 пропилен

Электрозахватный детектор используется для анализа соединений, содержащих галогены, серу, фосфор и азот. Р-Частицы ионизируют газ-носитель, превращая его в электропроводную среду. Компоненты образца восстанавливаются электронами и поэтому поглощают их, каждый в различной степени.

Уменьшение электропроводности, вызываемое этим, связано с концентрацией анализируемого компонента смеси. Такой способ детектирования обладает очень высокой чувствительностью. Он используется для количественного определения инсектицидов, содержащих галогены, в различных пищевых продуктах и других анализируемых веществах.

На рис. 7 показана газожидкостная хроматограмма смеси газов. Инжекционный пик на этой хроматограмме соответствует моменту ввода образца в хроматограф. Каждый последующий пик соответствует очередному компоненту испытуемой смеси. Расстояние от инжекционного пика до пика каждого компонента (в шкале времени) называется временем удерживания соответствующего компонента. Время удерживания определяется химическим составом конкретного соединения и условиями эксперимента. К этим условиям относятся температура, скорость протекания газа-носителя, а также природа и концентрация стационарной фазы.

2.2. Аналитический обзор методов газовой хроматографии при исследовании топлив

Полиароматические углеводороды (ПАУ) являются компонентами многих промышленных смесей, продуктов и полупродуктов на их основе (например, каменноугольные смолы и пеки, битумы, и др.), широко используемых в народном хозяйстве. Очень важен контроль содержания ПАУ в реактивных топливах, поскольку ПАУ добавляются в качестве присадок и могут привести к серьезным осложнениям. Таким образом, задача измерения ПАУ в различных матрицах относится к категории актуальных и востребованных. Одно из условий ее успешного решения – воспроизводимость и сопоставимость результатов, получаемых разными методами в разных лабораториях. Пути достижения необходимого результата связаны с реализацией нескольких принципиальных положений:

использование в анализе однотипных взаимно прослеживаемых сертифицированных материалов (SRM, ГСО для приготовления растворов для градуировок);

наличие методик измерений высшего уровня, которые могли бы выступать и как арбитражные, и как средства валидации используемых сетевых методик;

внедрение в аналитическую практику сертифицированных материалов на основе натуральных матриц (почвы, аэрозоли, экстракты и т.п.) с установленным содержанием ПАУ.

В 1970–90-е годы прошлого века разрабатывались и применялись различные методы измерения ПАУ: спектральные [8–11], электрохимические [7] и хроматографические [12–18]. Последующее широкое внедрение современной техники высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволило измерять содержание и других ПАУ. Разработаны новые типы хроматографических колонок специально для анализа ПАУ. Достигнута необходимая эффективность разделения всех 16 приоритетных ПАУ. Поэтому большинство существующих отечественных методик определения бенз(а)пирена, и других ПАУ, в различных объектах ориентировано на метод ВЭЖХ с флуоресцентным или УФ-детекторами [12–18]. Именно метод ВЭЖХ положен в основу ГОСТ Р 51310-99 (Вода питьевая Метод определения содержания бенз(а)пирена) [12] и ГОСТ Р 51650-2000 (Продукты пищевые. Методы определения массовой доли бенз(а)пирена) [13]. Аналогичные процедуры, основанные на использовании метода ВЭЖХ, положены в основу соответствующих методик измерений 16 приоритетных ПАУ в странах ЕС и в США. Однако многие (в первую очередь сильнозагрязненные) пробы топлива, некоторые технологические образцы содержат, помимо 16 приоритетных, значительные количества других (алкилзамещенных, гидроксипроизводных и т.п.) ПАУ. В этих случаях при использовании метода ВЭЖХ возникают проблемы из-за ошибок при идентификации зарегистрированных компонентов. Количественное определение их также может быть затруднено вследствие наложения или неполного разделения хроматографических пиков. Проблема неправильного отнесения пиков отчасти решается использованием детектора с диодной матрицей, дающего возможность идентификации по УФ-спектрам определяемых соединений. Однако вопросы достоверного и высокоточного количественного определения ПАУ в таких сложных матрицах так и остаются до конца не решенными.

В последнее десятилетие все больше внимания уделяется внедрению методов определения ПАУ на основе техники газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). Идентификация аналитов по библиотечным масс-спектрам, а при необходимости и с привлечением данных по индексам удерживания или ИК-спектрам (техника газовой хроматографии/ИК-фурье спектроскопии), практически полностью исключает ошибки при идентификации. Однако при количественном определении методом ГХ/МС в ряде случаев не удается достичь полного хроматографического разделения некоторых пар ПАУ. Так, например, при использовании наиболее популярных колонок типа HP-5 (DB-5, SGE-5) плохо разделяются такие пары, как бенз(а)антрацен/хризен и бенз(b)флуорантен/бенз(k)флуорантен; а при использовании более полярных колонок для пар бенз(а)антрацен/хризен и бенз(b)флуорантен/бенз(k)флуорантен разрешение улучшается, но при этом не разделяется пара фенантрен/антрацен. Тем не менее, перспективы существенного улучшения характеристик метода способствовали все более широкому его внедрению в анализ ПАУ. Первоначально измерение содержания ПАУ методом ГХ/МС, как и в случае метода ВЭЖХ, проводилось методом абсолютной градуировки с использованием в качестве средств измерения стандартных растворов определяемых ПАУ. Этот метод измерения достаточно точный (расширенная неопределенность измерений составляет около 25%) при проведении рутинных анализов и, в определенном смысле, близок к методам на основе ВЭЖХ.

Основное же преимущество техники ГХ/МС – это возможность применения метода внутреннего стандарта, причем в качестве внутренних стандартов удобно использовать те же, только изотопно-меченные, ПАУ. Так, в стандарте ISO 12884 в США для измерения ПАУ предлагается в качестве внутренних стандартов использовать дейтерированные аналоги определяемых ПАУ. Определяемые ПАУ разбивают на пять групп, для каждой выбирают один внутренний стандарт (например, для определения аценафтена, аценафтилена и флуорена в качестве внутреннего стандарта используют фенантрен-d10, а для бенз(а)антрацена и хризена – хризен-d12). В стандарте ISO 11338 предлагается разбить определяемые ПАУ на группы в соответствии с количеством конденсированных колец и использовать свой стандарт для каждой группы. Например, для ПАУ, содержащих 5 и более колец в качестве внутреннего стандарта, используют бенз(а)пирен-d12). В 2008 году стандарт ISO 11338 был переведен на русский язык и утвержден в качестве нормативного документа, допущенного к использованию в РФ. Кроме того, в последние годы наблюдается тенденция к расширению списка ПАУ, подлежащих контролю. Так, например, новый стандарт ASTM D7363-07 в США предусматривает определение уже 24 веществ группы ПАУ, включая их алкилзамещенные

производные.

Таким образом, и в РФ, и в других странах существует достаточно обширный перечень методик измерений ПАУ, основанных на использовании тех или иных вариантов хроматографии. Очевидно, что любая из используемых методик измерений (МИ) должна иметь свои ограничения и соответствующую область применения: по параметрам чувствительности и селективности, по надежности идентификации, по другим количественным характеристикам. Некоторые проблемы определения ПАУ в объектах окружающей среды и продуктах питания в контексте нового законодательства в странах ЕС рассмотрены в обзоре. Именно в связи с растущей потребностью установления границ применения разных типов МИ, их валидации с помощью аттестованных эталонных образцов различных матриц с надежно измеренным содержанием ПАУ, расширяющейся практикой применения арбитражных анализов и возникает необходимость выделения в отдельную группу МИ высшей точности (референтных).

На современном этапе развития органического анализа обеспечение высокой достоверности результатов измерений возможно только при применении метода газовой хроматографии – масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР), который в настоящее время принят как первичный (эталонный) метод анализа в национальных метрологических институтах (НМИ) США и стран Евросоюза. Следует подчеркнуть, что в международной практике именно на основе этого метода производятся сличения первичных эталонных материалов, разрабатываются методики анализа высшей точности, которые могут рассматриваться как арбитражные по отношению к уже существующим или вновь разрабатываемым методикам. Подавляющее большинство современных нормативных документов и официальных методик, принимаемых в развитых странах Европы и США (стандарты ISO, методы EPA и т.п.), ориентированы именно на масс-спектрометрию с изотопным разбавлением.

Измерение концентраций любых веществ в растворах представляется, на первый взгляд, достаточно тривиальной задачей. Тем не менее, в зависимости от перечня компонентов, сопутствующих измеряемому, уровня измеряемых концентраций, требований к точностным характеристикам измерений, решение этой задачи может потребовать применения самых современных измерительных технологий. Именно такого рода измерения используются при проведении международных ключевых сличений, выполняемых в рамках реализации программ по взаимному признанию национальных эталонных материалов (и методов), которые проводятся под эгидой Международного бюро мер и весов (BIPM) и соответствующего Комитета по количеству вещества (CCQM), а их результаты размещаются на сайте BIPM (www.bipm.org).

2.3. Особенности применения и разработки методов газовой хроматографии при исследовании топлив

Основная аналитическая задача газовой хроматографии — разделение многокомпонентных смесей, при этом увеличение числа компонентов усложняет задачу, делает ее более трудной. Еще несколько лет назад подавляющее большинство опубликованных аналитических методик (80%) относилось к анализу смесей из менее чем 25 компонентов. Однако дело не только в общем количестве определяемых компонентов, но и в наличии в смеси так называемых «критических», трудноразделяемых пар соединений, обладающих близкими свойствами.

Степень разделения соединений в газовой хроматографии зависит, как известно, от селективности сорбента, качество которого находит свое выражение в его способности дифференцировать времена удерживания анализируемых соединений, а также от эффективности колонки, определяемой числом теоретических тарелок. Разделение соединений улучшается как при увеличении числа этих «теоретических» тарелок (т.т.), так и при повышении селективности сорбента. Оба способа оправданы и необходимы. Но целесообразнее подбор и использование сорбента с повышенной селективностью, поскольку даже небольшое ее увеличение позволяет резко уменьшить число т.т. и перейти от капиллярных к более простым и надежным насадочным колонкам. Например, разделение мета- и параксилолов при использовании слабоселективных жидких неподвижных фаз ранее было возможно только в колонках с эффективностью в несколько десятков тысяч теоретических тарелок; в результате же применения новых типов селективных сорбентов: жидких кристаллов и бентонов (органических производных монтмориллонитовых глин) это разделение удалось осуществить в колонках с числом теоретических тарелок в десятки раз меньшим.

Необходимо продолжать разработку научных основ подбора селективных сорбентов для газовой хроматографии. Особенно перспективными представляются исследования в области комплексообразующих фаз и адсорбентов, структурно-чувствительных к разделяемым веществам.

Что же касается газо-хроматографических колонок, то наибольшее распространение в практике получили

насадочные колонки. Это объясняется лучшей воспроизводимостью свойств насадочных колонок (особенно при использовании полярных жидких фаз), большей стабильностью в эксплуатации и возможностью применения более простого детектора. Однако эффективность насадочных колонок обычно в 10—100 раз меньше, чем капиллярных. Последние незаменимы при разделении сложных многокомпонентных смесей, а также соединений, для которых в настоящее время еще не разработаны достаточно селективные фазы, в частности для парафиновых углеводородов с близкими свойствами. Выбор того или другого типа колонок зависит от решаемой задачи. И в будущем, вероятно, сохранятся

Список литературы

1. Васильева Л.С. Автомобильные эксплуатационные материалы: Учебное пособие. – М.: Академия 2003. – 47 с. 86
2. ГОСТ 10227-2013 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия». 85
3. ГОСТ 12.3.002-75. Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности. – М.: Стандартиформ, 2007. – 8 с.
4. ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация. М.: Стандартиформ, 2007. – 10 с.
5. Данилов А.М. Присадки и добавки. – М.: «Химия», 2006 – 232 с.
6. Калинина Т. Химия нефти и газа. Учебно-методический комплекс – М.: Проспект, 2015. – 98 с.
7. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологические аспекты. М., 2001. – 382 с.
8. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть первая. Первичная переработка нефти. – Москва, Химия, КолосС, 2007. – 400 с.
9. Каталог средств измерений, приборов и оборудования, применяемых в промышленной санитарии, медицине и экологии. / ЗАО "Химко" (НПО "Химавтоматика") -М., 2000. - 19 с.
10. Кирсанов Ю.Г., Шишов М.Г., Коняева А.П. Анализ нефти и нефтепродуктов. Учебно-методическое пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. – 88 с.
11. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. Москва, Химия, КолосС, 2004 – 456 с.
12. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. - М.: «Химия», 2001. - 568 с.
13. Маркетинговое исследование. Рынок дизельного топлива. Текущая ситуация и прогноз 2018-2022 гг. [Электронный ресурс]: // маркетинговые исследования рынка. URL: <http://alto-group.ru/otchot/marketing/304-rynokdizelnogo-topliva-tekushhaya-situaciya-i-prognoz-2014-2018-gg.html> (дата обращения 06.05.2019).
14. Маркетинговое исследование. Рынок керосина авиационного. Текущая ситуация и прогноз 2018-2022 гг. // alto-group.ru. [Электронный ресурс]: // маркетинговые исследования рынка. URL: <http://altogroup.ru/otchot/marketing/408-rynok-kerosina-aviacionnogo-tekushhayasituaciya-i-prognoz-2015-2019-gg.html> (дата обращения 06.05.2019).
15. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ от 28 декабря 2013 г.: // Российская газета – 2013. – 30 декабря. – 3 с.
16. Патент на полезную модель №52484 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/00. Хроматограф [текст] / Ю.Б. Александров, А.Р. Гиззатуллин, Б.В. Александров, В.Ф. Новиков; заявитель и патентообладатель Казан, гос. архитектурно-строительный ун-т. -№ 2005125250/22; заявл. 08.08.05; опубл. 27.03.06, Бюл. № 9.-1 е.: ил.
17. Патент на полезную модель №56642 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/20. Хроматограф [текст] / Ю.Б. Александров, А.Р. Гиззатуллин, Б.В. Александров, А.В. Танеева, В.Ф. Новиков; заявитель и патентообладатель Казан, гос. энерг. ун-т. - № 2006105870/22; заявл. 26.02.06; опубл. 10.09.06, Бюл. № 25.-2 е.: ил.
18. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 17 декабря 2010 г. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_130472/., свободный. – Дата обращения: 23.04.2019 г.
19. Приказ Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации от 12 апреля 2011 г. [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.rg.ru/2011/10/28/medosmotr-dok.html>., свободный. – Дата обращения: 23.05.2018 г. Технический регламент от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html>., свободный. – Дата обращения: 23.04.2019 г.
20. Рудаков О.Б., Востров И.А., Федоров С.В. и др. Спутник хроматографиста. - Воронеж: «Водолей», 2004. - 528 с.

21. СП 2.2.2.1327-03. Гигиенические требования к организации технологических процессов, производственному оборудованию и рабочему инструменту [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://www.mhhs.ru/BIBLIO/SNIPS/sp/2.2.2.1327-03/2.2.2.1327-03.htm>., свободный. – Дата обращения: 23.04.2019 г.
22. Спиркин В.Г. Химмотология топлив. Москва, 2002. – 215 с. 8. Чулков П.В., Чулков И.П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экономия, экология. – Москва: Политехника, 1996. – 336 с.
23. Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Г. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография. – СПб.: Изд-во С. Петербург, ун-та, 2002. – 616 с.
24. ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту».
25. Трубки индикаторные модели ТИ-[ИК-К]. Руководство по эксплуатации и паспорт. / Сост. к.х.н. Н.М. Петрова, А.А. Лавриненко, О.А. Юрчик - СПб.: «Крисмас+», 2004. – 14 с.
26. Федеральный закон от 22 июля 2008 г. N123-ФЗ Технический регламент о требованиях пожарной безопасности инструменту [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_148963/., свободный. – Дата обращения: 23.04.2019 г.
27. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.
28. Яновский Л.С., Дубовкин Н.Ф., Галимов Ф.М. и др. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей. – Казань: Казанский государственный технический университет им. А.Н.Туполева, 2002.

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой:

<https://stuservis.ru/diplomnaya-rabota/65957>