

УДК 665.7.035.7:543.42.062

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВАЗЕЛИНОВОГО МАСЛА ПО ЦВЕТОВОЙ ШКАЛЕ

О.П. Петрова¹, Е.А. Бровина¹, Р.А. Молчанова¹,
А.В. Соколов², Т.И. Самсонова², П.М. Пахомов²

¹Научно исследовательский институт синтетического волокна
с экспериментальным заводом (АО «ВНИИСВ»), г. Тверь

²Тверской государственный университет

Кафедра физической химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

Представлены результаты исследований по разработке методики определения цветности вазелинового масла в процессе его окисления спектрофотометрическим методом. Оценена возможность применения медь-железо-кобальт-бихроматной шкалы цветности для этой цели.

Ключевые слова: *масло вазелиновое, шкала цветности, спектрофотометрический метод.*

DOI 10.26456/vtchem2019.2.10

Вазелиновое масло (ВМ), используемое в качестве растворителя в производстве высокопрочных волокон из сверхвысокомолекулярного полиэтилена методом гель-формования [1], подвергается воздействию повышенных температур и окисляется, о чем свидетельствует изменение его окраски, которая усиливается во времени. Поэтому цветность была выбрана одним из показателей качества ВМ. Наиболее простым способом измерения цветности является спектрофотометрический метод по цветовой шкале.

Ранее была предложена методика определения цветности ВМ по цветовой хром - кобальтовой шкале [2], основанная на измерении оптической плотности масла на спектрофотометре с последующим расчетом цветности масла по регрессионному уравнению. Однако данная методика достаточно хорошо применима только для очень светлых масел. Использование предложенной шкалы для темных масел требует разбавления образца хлороформом в 10-30 раз, что приводит к большому расходу дополнительного реагента и усложнению методики. При расширении хром-кобальтовой шкалы за счет увеличения концентрации компонентов в смеси, градуировочные растворы по цвету значительно отличаются от цвета масла.

Цель настоящих исследований – разработка методики контроля качества ВМ, подбор цветовой шкалы, которая могла бы позволить определять цвет ВМ в широком диапазоне без дополнительного

разведения или с минимальным разведением и визуально максимально совпадала с цветом масла. Для этих целей была выбрана медь-железо-кобальт-бихроматная (МЖКБХ) шкала цветности, разработанная для химических реактивов [3].

Образцы и методы исследования. Исследования проводили с использованием следующего оборудования: спектрофотометр UNICO, кюветы с длиной оптического пути 10 мм и 50 мм по ГОСТ 20903-75, весы лабораторные специального класса точности: дискретность – 0,0001г, с наибольшим пределом взвешивания не менее 200 г по ГОСТ Р 53228-2008. В работе применялись: калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220-75, кобальт хлористый по ГОСТ 4525-77, железо хлорное по ГОСТ 4147-74, медь сернокислая по ГОСТ 4165-78, серная кислота по ГОСТ 4204-77, дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72, хлороформ по ГОСТ 20015-88, масло вазелиновое по ГОСТ 3164-78. Образцы вазелинового масла после выдержки при различных температурах в течение заданного времени.

МЖКБХ шкала цветности готовилась в соответствии с методикой [3]. В мерную колбу вместимостью 1000 см³ пипеткой на 1 см³ помещают точный объем 1 см³ концентрированной серной кислоты (раствор №1). Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешивают.

В небольшом количестве раствора №1 серной кислоты растворяют точную навеску реактива, взвешенную с точностью до четвертого знака. Раствор количественно переносят в колбу на 100 см³ и доводят раствором серной кислоты до метки. Массы компонентов для приготовления растворов приведены в табл.1.

Таблица 1

Номер раствора	Реактив	Формула	Масса, г
№2	Сернокислая медь	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6,0000±0,0002
№3	Хлорное железо	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4,5000±0,0002
№4	Хлористый кобальт	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,0000±0,0002
№5	Двуххромовокислый калий	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,4900±0,0002

Максимальная цветность, принятая для МЖКБХ шкалы, составляет 7 градусов [3]. Для приготовления исходного раствора цвета, визуально приближенного к цвету окисленного ВМ, указанные растворы смешивают согласно табл. 2.

Таблица 2

Состав основного раствора МЖКБХ шкалы с показателем цветности 7 градусов [3]

Цвет раствора сравнения	Объем растворов компонентов шкалы цветности, см ³			
	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
Коричневый	17,00	40,00	35,00	8,00

Приготовление градуировочных растворов шкалы цветности.

В мерные колбы вместимостью 100 см³ градуированными пипетками вместимостью 5, 10, 15, 25 и 50 см³ в соответствии с табл. 3 помещают основной градуировочный раствор с показателем цветности 7 и добавляют раствор №1 серной кислоты до 100 см³.

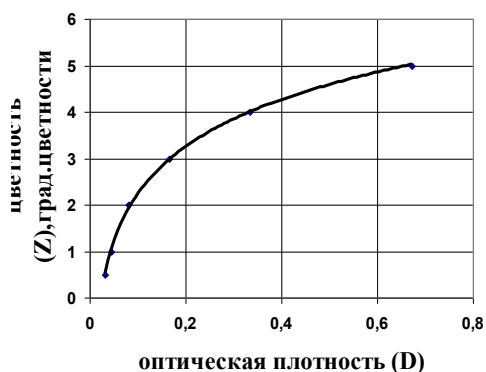
Таблица 3

МЖКБХ шкала цветности

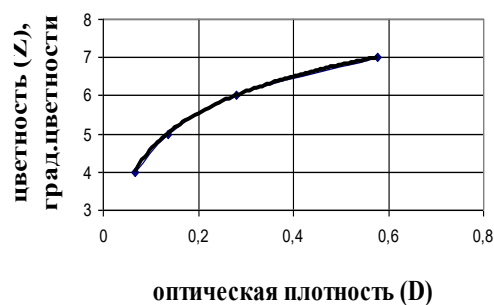
Основной раствор, см ³	0,78	1,56	3,12	6,25	12,50	25,00	50,00	100,00
Градусы цветности	0,5	1	2	3	4	5	6	7

Исследования проводили спектрофотометрическим методом в диапазоне оптических плотностей 0,01 - 0,8 отн. ед.

Результаты и их обсуждение. Для изучения возможностей метода были проведены исследования по подбору условий определения оптической плотности в зависимости от цветности раствора (длина волны и длина оптического пути). В пределах выбранной цветовой шкалы наиболее приемлемыми условиями можно считать длину волны 500 нм. При длине оптического пути 50 мм, исходя из значений оптической плотности, корректные результаты получены в пределах 0,5-5 градусов цветности по МЖКБХ – шкале. Цветность более темных масел лучше измерять при длине оптического пути 10 мм. При этих условиях для каждого градуировочного раствора определяли оптическую плотность. В качестве раствора сравнения использовали раствор 1 % серной кислоты (раствор №1). Полученная зависимость цветности от оптической плотности для светлых (рис.1) и темных (рис.2) образцов ВМ имеет нелинейный характер.

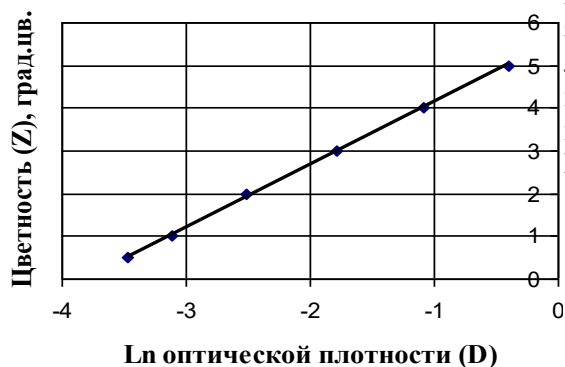


Р и с . 1 . Градуировочный график шкалы цветности от 0,5 до 5 градусов МЖКБХ шкалы ($\lambda=500\text{нм}$, $L=50\text{мм}$). Шкала №1

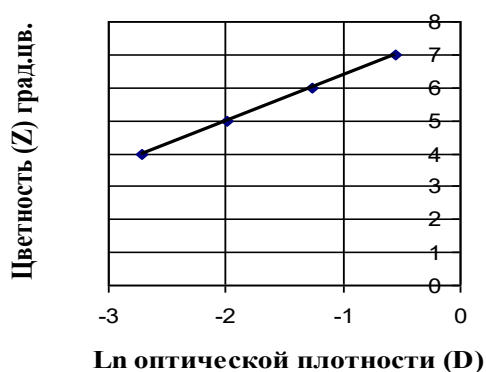


Р и с . 2 . Градуировочный график шкалы цветности от 4 до 7 градусов МЖКБХ шкалы ($\lambda=500\text{нм}$, $L=10\text{мм}$). Шкала №2

Валидационную оценку результатов проверяли по критерию линейности градуировочных зависимостей. Для подтверждения фактора линейности строили график зависимости градусов цветности от логарифма измеряемой величины оптической плотности, которая далее была аппроксимирована линейным уравнением с помощью метода наименьших квадратов на ПК. Вид полученных уравнений, и коэффициенты корреляции приведены на рис.3 и рис.4.



Р и с . 3 . Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в пределах от 0,5 до 5 град. цветовой шкалы МЖКБХ ($\lambda=500\text{нм}$, $L=50\text{мм}$). Шкала №1
 $y = 1,4635x + 5,6021$,
 где $x = \text{Ln}(D)$, $y = Z$
 $R^2 = 0,9995$



Р и с . 4 . Градуировочный график зависимости градусов цветности от логарифма оптической плотности в пределах от 4 до 7 град. цветовой шкалы МЖКБХ ($\lambda = 500\text{нм}$, $L=10\text{мм}$). Шкала №2
 $y = 1,3812x + 7,7513$,
 где $x = \text{Ln}(D)$, $y = Z$
 $R^2 = 1$

Критерием приемлемости линейности является коэффициент корреляции. Величина коэффициента корреляции в обоих случаях близка к единице, что позволяет описать совокупность данных прямой линией. Таким образом, методика валидна по критерию линейности, и в данном интервале шкалы цветности обеспечивает определение с требуемой правильностью.

По результатам исследований разработана спектрофотометрическая методика определения цветности вазелинового масла в МЖКБХ шкале цветности. Диапазон измерения от 0,5 до 7 градусов цветности. Подготовка масла к анализу включает предварительную фильтрацию от нерастворимых примесей. По указанной методике были проанализированы экспериментальные образцы ВМ, полученные при различных температурах прогрева и времени выдержки, без разбавления. В зависимости от цвета масла были использованы шкалы №1 или №2. Цветность ВМ рассчитывали по регрессионным уравнениям:

$$Z = 1,4635 \text{ Ln}(D) + 5,6021 \text{ (шкала №1),}$$

$$Z = 1,3812 \text{ Ln}(D) + 7,7513 \text{ (шкала №2).}$$

Полученные результаты приведены в табл.4

Т а б л и ц а 4

Цветность вазелинового масла при различных параметрах нагрева

Образец	ВМ1	ВМ 2	ВМ 3	ВМ 4	ВМ 5	ВМ 6	ВМ 7
Температура и время выдержки	исходное	100 ⁰ С 13час	100 ⁰ С 130 час	160 ⁰ С 0,75 час	160 ⁰ С 1,5 час	160 ⁰ С 2,25 час	160 ⁰ С 3,0 час
Цветность, град.		1,15	2,33	3,37	4,81	5,73	6,57

Расчет метрологических характеристик проводили в соответствии с РМГ 61-2003 [4] на образцах ВМ на трех уровнях 1,15; 3,37 и 6,57

град. цветности МЖКБХ шкалы. Метрологические характеристики методики приведены в табл. 5.

Таблица 5

Метрологические характеристики методики определения цветности по МЖКБХ шкале цветности

Характеристики погрешности методики			
Уровень	Предел повторяемости r, %	Предел воспроизводимости R, %	Показатель точности δ, %
1	4	6	4
2	2	6	4
3	1	6	4

При статистической обработке данных, полученных в ходе количественного определения цветности ВМ, отсутствуют грубая и систематическая ошибки, что позволяет получать воспроизводимые результаты. Показатель точности во всем диапазоне цветности составляет 4%.

Разработанная методика позволяет определять цветность ВМ в приведенном диапазоне цветности без дополнительного разведения. Поскольку ВМ с цветностью выше 5 градусов цветности не рекомендуется использовать на основных стадиях, для практических целей, например, при выводе масла из технологического процесса и последующей его регенерации, в контроле производства достаточно применения шкалы №1.

В то же время, при многократном использовании ВМ достигает неприемлемого для дальнейшей эксплуатации химического состава с градусом цветности, превышающим верхний предел градуировочного графика. Указанное масло выводится из процесса и подвергается регенерации. Цвет такого масла может быть определен по МЖКБХ шкале цветности после предварительного разбавления пробы хлороформом. Оптическую плотность разбавленных растворов таких образцов ВМ определяли на фоне разбавителя. В табл. 6 приведены экспериментальные данные по определению цвета образцов окисленного ВМ, оптическая плотность которых выходила за границы калибровки, при различной кратности разбавления. Цветность рассчитывали по уравнению регрессии с учетом кратности разбавления:

$$Z = 1,3812 \ln(i D) + 7,7513 \text{ (шкала №2)},$$

где i – кратность разбавления.

Таблица 6

Цветность темного вазелинового масла при различных кратностях разбавления
($\lambda = 500\text{нм}$, $L=10\text{мм}$, шкала МЖКБХ №2)

Образец	Кратность разбавления, i	Цветность, град.	Кратность разбавления, i	Цветность, град.
ВМ 8 ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 3,5$ час)	2,5	7,29	3,0	7,42
ВМ 9 ($T = 180^{\circ}\text{C}$, $t = 4,5$ час)	2,5	7,99	3,0	8,02

Как видно из приведенных значений цветности степень разбавления образцов ВМ не оказывает влияния на результат измерения. Таким образом, разработанная методика применима для любых окрашенных образцов ВМ. Преимущества предложенной шкалы заключаются в удовлетворительной корреляции цвета градуировочных растворов шкалы и цвета окисленных образцов ВМ и возможности определения цветности вазелинового масла без дополнительного разбавления в пределах градуировки, или при небольшом разбавлении ВМ.

Выводы.

1. Проведены исследования и доказана возможность количественного определения цветности вазелинового масла в процессе его эксплуатации спектрофотометрическим методом с использованием МЖКБХ шкалы цветности.

2. Разработана методика определения цветности ВМ по шкале МЖКБХ и предложены условия подготовки пробы к анализу и проведения анализа. Проведена валидационная оценка методики. Определены погрешности методики.

3. Методика может быть рекомендована для использования при технологических исследованиях и контроле производства, а также при разработке норматива качества регенерированного ВМ для применения в производстве ПЭ – нитей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект №4.5508.2017/БЧ).

Список литературы

1. Пахомов П.М., Галицын В.П. и др. Высокопрочные и высокомодульные полимерные волокна Тверь, ТвГУ, 2012. 327с.
2. Петрова О.П., Бровина Е.А. и др. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2018. №1. С.7–13.
3. ГОСТ 14871-76 Реактивы. Метод определения цветности жидких химических реактивов и растворов реактивов
4. РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки»

ASSESSMENT OF QUALITY OF PARAFFIN OIL BY THE COLOR SCALE

**O.P. Petrova¹, E.A. Browina¹, R.A. Molchanova¹,
A.V. Sokolov², T.I. Samsonova², P.M. Pakhomov²**

¹All-Russian Research Institute of synthetic fibers, Tver

²Tver State University

Department of physical chemistry

Department of inorganic and analytical chemistry

The research results on the development of a method for determining the color of Vaseline oil during oxidation by spectrophotometric method are presented. The possibility of using copper-iron-cobalt-dichromatic chromatic scale for this purpose is estimated for this purpose.

Key words: *Vaseline oil, chromaticity scale, oxidation of Vaseline oil*

Об авторах:

ПЕТРОВА Ольга Петровна – старший научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: ic1@vniisv.ru

БРОВИНА Екатерина Алексеевна – ведущий научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: ic1@vniisv.ru

МОЛЧАНОВА Рената Анатольевна – научный сотрудник АО «ВНИИСВ», e-mail: ic1@vniisv.ru

САМСОНОВА Татьяна Ивановна – кандидат химических наук, доцент, руководитель испытательного центра АО «ВНИИСВ», e-mail: ic@vniisv.ru

СОКОЛОВ Александр Викторович – аспирант 2-го года обучения кафедры физической химии ТвГУ, e-mail: cokolav@mail.ru

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 2(36).

ПАХОМОВ Павел Михайлович – доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой физической химии ТвГУ, e-mail:
pavel.pakhomov@mail.ru

Поступила в редакцию 12 марта 2019 года.