

The possibilities of using SEM-EDS in expert research of micro-particles on a number of practical examples (shot products, toners of printing devices, inorganic phosphors, inserts in jewelry) are considered as well.

These methodological approaches can be adapted to study the elemental composition of almost for any micro-particles containing inorganic components.

УДК 343.98

О. А. Сич
кандидат хімічних наук,
головний судовий експерт

Т. М. Кот
провідний судовий експерт

*Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України*

ІДЕНТИФІКАЦІЯ КАРБОКСИЛАТНИХ АНТИФРИЗІВ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Розглянуто застосування методу інфрачервоної спектроскопії для ідентифікації карбоксилатних антифризів. Встановлено, що спектральна характеристика упарених до сухого залишку карбоксилатних антифризів має інтенсивну смугу поглинання при $\sim 1572 \text{ см}^{-1}$, яка відсутня у антифризів з неорганічними присадками. Встановлена ознака дозволяє диференціювати антифризи за видовою приналежністю.

Ключові слова: антифриз, спектроскопія, інфрачервона, метод, карбоксилатн, ідентифікація.

Охолоджуюча рідина є однією з головних функціональних рідин для автотранспорту, разом з моторними оливами, гальмівними рідинами та паливом. Від правильного вибору охолоджуючої рідини та її якості залежить надійність і безвідмовність роботи рідинної системи охолодження двигунів внутрішнього згоряння [1].

Для охолодження двигунів внутрішнього згоряння використовують різні рідини. В теплу пору року, коли температура повітря вище 0°C , найкращою охолоджуючою рідиною є вода. При температурах нижче 0°C використовуються рідини з низькою температурою замерзання.

Низькозамерзаючі охолоджуючі рідини – антифризи готують змішуванням води з одним або декількома компонентами, які мають здатність понижати температуру замерзання розчину. Кращими низькозамерзаючими охолоджуючими рідинами є суміші води з гліколями-етиленгліколем і пропіленгліколем.

Етиленгліколь – двоатомний спирт $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – прозора, безбарвна, в'язка рідина, без запаху. Густина при 20°C – $1,1132\text{ г/см}^3$, температура кипіння – $197,4^\circ\text{C}$, температура спалаху – 122°C .

Пропіленгліколь – $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ – прозора, безбарвна, в'язка рідина, без запаху. Густина при 20°C – $1,0364\text{ г/см}^3$, температура кипіння – $188,2^\circ\text{C}$, температура спалаху – 99°C .

Найбільш розповсюдженими низькозамерзаючими охолоджуючими рідинами є продукти на основі етиленгліколю.

Етиленгліколеві охолоджуючі рідини (антифризи) складаються з етиленгліколю, води і додатків (присадок). Базові компоненти – вода і етиленгліколь, складають 93–97 % об'єму рідини. Змішуючи етиленгліколь і воду в різних співвідношеннях можна одержати рідини з температурою застигання від 0 до мінус 75°C .

Негативними властивостями етиленгліколю, як складової частини антифризу є його токсичність та корозійна агресивність щодо металів. Для забезпечення необхідного рівня антикорозійних властивостей застосовуються відповідні додатки. Додатки («пакет додатків») визначають основні властивості антифризу: антикорозійні та антикавітаційні властивості, термін експлуатації, вартість, тощо. Саме за додатками відрізняються антифризи різних видів. Відповідно до складу пакетів додатків (присадок) сучасні антифризи поділяються на три типи: традиційні, карбоксилатні та гібридні [2].

Традиційний антифриз («ТОСОЛ» і модифікації) містить неорганічні присадки та вважається морально застарілим. Це пов'язано з тим, що неорганічні інгібітори мають невеликий (не більше 2-х років) термін служби, і не витримують високих (більше 108°C) температур. В якості інгібіторів корозії традиційний антифриз містить неорганічні речовини – силікати, фосфати, борати, нітрити, аміни, нітрати і їх комбінації. Крім того, силікати в процесі експлуатації покривають всю внутрішню поверхню системи охолодження силікатним шаром, що погіршує теплообмін і знижує ефективність охолодження двигуна. Відповідно до класифікації запропонованої концерном Volkswagen Audi Group традиційні антифризи з неорганічними присадками позначаються G11 [3].

Гібридний антифриз (G11+) містить як органічні, так і неорганічні інгібітори (зазвичай силікати або фосфати). Термін служби до 3 років.

Карбоксилатний антифриз (G12) містить інгібітори корозії на основі солей вищих карбонових кислот (карбоксилати). Такі інгібітори адсорбуються лише в місцях виникнення корозії з утворенням захисних шарів товщиною не більше 0,1 мікрона. Карбоксилатні антифризи мають більший термін служби – 5 років проти 3-х років у гібридного антифризу і 2-х років у силікатного. Карбоксилатний антифриз також краще захищає метали від корозії і кавітації, що забезпечує оптимальне охолодження двигуна.

Антифризи різних типів мають не тільки різні експлуатаційні властивості та строк служби, а і різну вартість. Зокрема, звичайні неорганічні антифризи G11 мають вартість від 26 грн/кг, а карбоксилатні антифризи коштують більше 34 грн/кг.

Для зручності використання антифризів різних типів було запропоновано забарвлювати антифризи неорганічного G11 та гібридного походження G11+ у синій та зелений колір, а антифризи з органічними (карбоксилатними) присадками G12 у рожевий та червоний кольори [4]. Однак, запропонована диференціація антифризів за зовнішнім виглядом не є обов'язковою і досить часто порушується окремими фірмами випускниками продукції.

Враховуючі значну різницю в терміні служби антифризів різних типів, а також різницю в їх вартості слід очікувати певні зловживання при виробництві та реалізації антифризів недобросовісними постачальниками продукції. Враховуючи цю обставину, а також те, що у більшості випадків не допускається змішування карбоксилатних антифризів з неорганічними антифризами необхідно розроблення методу ідентифікації карбоксилатних антифризів.

В даній роботі розглянуті можливості використання методу інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії для ідентифікації карбоксилатних антифризів.

Для порівняльного дослідження були обрані антифризи різних типів: карбоксилатна охолоджуюча рідина OPM (G12), гібридна охолоджуюча рідина фірми «Леол» (позначена як G11+) і звичайний антифриз типу «Тосол» (G11) з неорганічними присадками.

Для визначення хімічного складу охолоджуючих рідин (антифризів) було застосовано метод молекулярного аналізу в інфрачервоній області спектру (метод ІЧ-спектроскопії). Вказаний метод дозволяє визначати хімічний склад органічних речовин за наявністю характерних індивідуальних смуг поглинання різних типів хімічних сполук. Зокрема карбоксилатні органічні сполуки характеризуються наявністю смуг поглинання при 1560 см^{-1} – 1580 см^{-1} [5].

Для визначення хімічного складу проби різних типів антифризів впарювались при помірному нагріванні при $t = 120^{\circ}\text{C}$ до мазеподібного залишку. ІЧ-спектри одержаних упарених зразків реєстрували на інтерференційному Фур'є-спектрофотометрі SPECTRUM GX виробництва PerkinElmer, США, з використанням алмазних віконць за таких умов:

- діапазон хвильових чисел від 4000 см^{-1} до 650 см^{-1} ;
- роздільна здатність – 4 см^{-1} ;
- відстань між сусідніми точками вимірювання 1 см^{-1} ;
- число сканів – 32.

Одержані спектрограми зразків охолоджуючої рідини OPM (G12), охолоджуючої рідини фірми «Леол» (G11+) і звичайного антифризу типу «Тосол» (G11) наведено на Рисунку 1.

При порівнянні ІЧ-спектрів досліджених охолоджуючих рідин видно, що для охолоджуючої рідини OPM (G12) характерна наявність інтенсивної смуги поглинання при 1572 см^{-1} , яка характеризує наявність в складі антифризу карбоксилатних присадок.

Для охолоджуючої рідини фірми «Леол» (G11+) і звичайного антифризу типу «Тосол» (G11) характерна відсутність вказаної смуги поглинання, що свідчить про відсутність в складі даних охолоджуючих рідин карбоксилатних присадок.

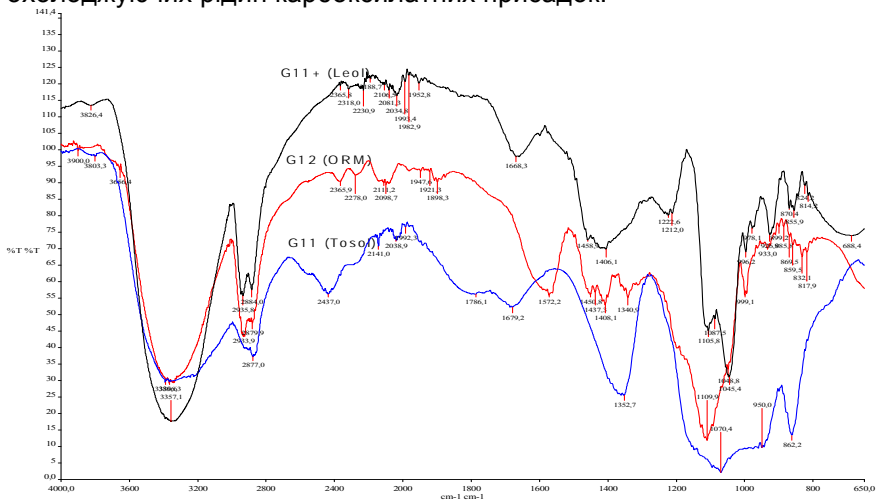


Рис. 1. Спектри поглинання в інфрачервоній (ІЧ) області впарених зразків охолоджуючої рідини Леол (G11+ Leol); OPM (G12 ORM) та ОЖ-40 – Тосол (G11 Tosol)

Таким чином, встановлено, що охолоджуюча рідина OPM виготовлена з використанням карбоксилатних присадок, а для охолоджуючої рідини фірми «Леол» (G11+) і звичайного антифризу типу «Тосол» (G11) характерна відсутність в їх складі карбоксилатних присадок. При цьому охолоджуюча рідина фірми «Леол» за складом присадок подібна до звичайного антифризу типу ОЖ-40 (Тосол), який відноситься до найдешевших антифризів з низькими експлуатаційними властивостями.

При проведенні лабораторних випробувань охолоджуючих рідин фірми «Леол», які проводились в ДП «НДІННП «МАСМА», було встановлено, що при випробуваннях охолоджуючих рідин з

неорганічними присадками на корозійну дію на алюміній і алюмінієво-магнієві сплави спостерігається потемніння і збільшення маси, що свідчить про утворення окисних плівок на поверхні алюмінію та його сплавів. Результати лабораторних та експлуатаційних випробувань охолоджуючих рідин (антифризів) різних типів докладно будуть розглянуті в наступній публікації.

Таким чином, застосування спектроскопії поглинання в інфрачервоній частині спектру при дослідженні упарених до сухого залишку охолоджуючих рідин (антифризів) дозволяє диференціювати антифризи за видовою приналежністю. При цьому спектральна характеристика карбоксилатних антифризів (G12) має інтенсивну смугу поглинання при $\sim 1572 \text{ см}^{-1}$, яка відсутня у антифризів з неорганічними присадками (G11).

Перелік посилань

1. *Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення /* упоряд. В. Я. Чабанний. Кіровоград, 2008. 353 с.
2. *Що потрібно знати* про антифриз [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://zauto.com.ua/shcho-potribno-znaty-pro-antifryz/>
3. Маркировка антифризов [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://hammer.com.ua/blog/markirovka-antifrizov.html>
4. *Антифриз G11 и G12: в чем разница* [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://avtonov.com/антифриз-g11-и-g12/>
5. *Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений //* Справочные материалы. Москва, 2012. 55 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КАРБОКСИЛАТНЫХ АНТИФРИЗОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. А. Сыч
Т. М. Кот

Рассмотрены основные виды охлаждающих жидкостей для двигателей автомобильного транспорта. Для охлаждения двигателей внутреннего сгорания используют различные жидкости. В теплое время года, когда температура воздуха выше 0°C , лучшей охлаждающей жидкостью является вода. При температурах ниже 0°C используются жидкости с низкой температурой замерзания – антифризы. Низкозамерзающие охлаждающие жидкости – антифризы готовят смешиванием воды с одним или несколькими компонентами, которые обладают способностью понижать температуру замерзания раствора. Лучшими низкозамерзающими охлаждающими жидкостями являются смеси воды с гликолями – этиленгликолем и пропиленгликолем. Для улучшения эксплуатационных свойств в состав антифризов вводится пакет присадок. В зависимости от природы присадок современные антифризы делятся на три типа: традиционные, карбоксилатные и гибридные.

Традиционные антифризы («тосол» и модификации) содержат неорганические присадки и имеют небольшой (не более 2-х лет) срок службы, при этом не выдерживают высоких (более 108⁰ C) температур. Согласно классификации предложенной концерном Volkswagen Audi Group традиционные антифризы с неорганическими присадками обозначаются G11.

Гибридные антифризы (G11+) содержат органические и неорганические ингибиторы (обычно силикаты или фосфаты). Срок службы до 3 лет.

Карбоксилатные антифризы (G12) содержат ингибиторы коррозии на основе солей высших карбоновых кислот (карбоксилаты). Карбоксилатные антифризы имеют наибольший срок эксплуатации до 5 лет.

Установление природы присадок является актуальной задачей при исследовании охлаждающих жидкостей для двигателей автомобильного транспорта.

Для идентификации в антифризах карбоксилатных присадок предложено использовать метод молекулярной спектроскопии в инфракрасной области спектра. Для исследования используются упаренные образцы антифризов. Карбоксилатные присадки характеризуются наличием полос поглощения, обусловленных колебаниями карбоксильных групп (COOH) при 1560 см⁻¹ – 1580 см⁻¹. Перечисленные полосы поглощения не характерны для традиционных (G11) и гибридных (G11+) антифризов и могут использоваться для идентификации карбоксилатных присадок в составе охлаждающих жидкостей. Это позволяет дифференцировать антифризы по видовой принадлежности.

При проведении эксплуатационных испытаний различных видов антифризов было установлено, что карбоксилатные антифризы инертны по отношению к изделиям (автомобильным радиаторам) из алюминия и алюминиевых сплавов, тогда как традиционные и гибридные антифризы оказывают коррозионное действие на алюминий и его сплавы. Результаты эксплуатационных испытаний различных видов антифризов будут рассмотрены в следующей публикации.

IDENTIFICATION OF CARBOXYLATE ANTIFRIZES BY THE INFRARED SPECTROSCOPY METHOD

**O. Sych
T. Kot**

The main types of cooling liquids for motor vehicles are considered. Various liquids are used to cool internal combustion engines. In the warm season, when the air temperature is above 0⁰C, the best cooling liquid is water. At temperatures below 0⁰C, liquids with a low freezing point – antifreeze are used. Low-freezing coolants – antifreezes are prepared by mixing water with one or more components that have the ability to lower the freezing point of the solution. The best low-freezing coolants are mixtures of water with glycols – ethylene glycol and propylene glycol. To improve performance, an additive package is added to the antifreeze compound. Depending on the nature of the additives, modern antifreezes are divided into three types: traditional, carboxylate and hybrid.

Traditional antifreezes (“tosol cooling liquid” and modifications) contain inorganic additives and have small (no more than 2 years) service life, while they do not withstand high (more than 108⁰C) temperatures. According to the proposed

classification of the Volkswagen Audi Group, traditional antifreezes with inorganic additives are designated G11.

Hybrid antifreezes (G11+) contain organic and inorganic inhibitors (usually silicates or phosphates). Service life is up to 3 years.

Carboxylate antifreeze (G12) contains corrosion inhibitors based on higher carboxylic acids (carboxylates). Carboxylate antifreezes have the longest operating life; it is up to 5 years.

Establishing the nature of additives is an urgent task in the study of cooling fluids for motor vehicles.

It has been proposed to use the method of molecular spectroscopy in the infrared region of the spectrum for the identification of carboxylate additives in antifreeze. For the study, evaporated antifreeze samples are used. Carboxylate additives are characterized by the presence of absorption bands caused by vibrations of carboxyl groups (COOH) at 1560 cm^{-1} to 1580 cm^{-1} . The above absorption bands are not typical for traditional (G11) and hybrid (G11+) antifreezes and can be used to identify carboxylate additives in the composition of cooling liquids. This makes it possible to differentiate antifreezes by species.

During performance testing of various types of antifreezes, it has been found that carboxylate antifreezes are inert to products (automotive radiators) made of aluminium and aluminium alloys, whereas traditional and hybrid antifreezes have corrosive effects on aluminium and its alloys. The results of operational tests of various types of antifreeze will be considered in the next publication.

УДК 343.982.48

О. С. Родюкова
старший судовий експерт

Г. В. Шовкова
кандидат хімічних наук,
науковий співробітник

*Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України*

ПИТАННЯ НЕОБХІДНОСТІ ВСТАНОВЛЕННЯ ФАКТУ СТОРОННЬОЇ АГРЕСИВНОЇ ДІЇ НА ДОКУМЕНТИ

В статті висловлено доводи на користь необхідності виявлення ознак штучного зістарювання при проведенні деяких видів технічної експертизи документів. Наведено приблизний перелік ознак, які практично виявляються в штучно зістарених документах візуальними та мікроскопічними методами. Запропоновано об'єктивні критерії придатності штучно зістарених документів для подальшого дослідження при проведенні експертиз із встановлення абсолютного віку та послідовності нанесення реквізитів в документах.

Ключові слова: документи, зістарювання, метод, вік, ознака, реквізит.