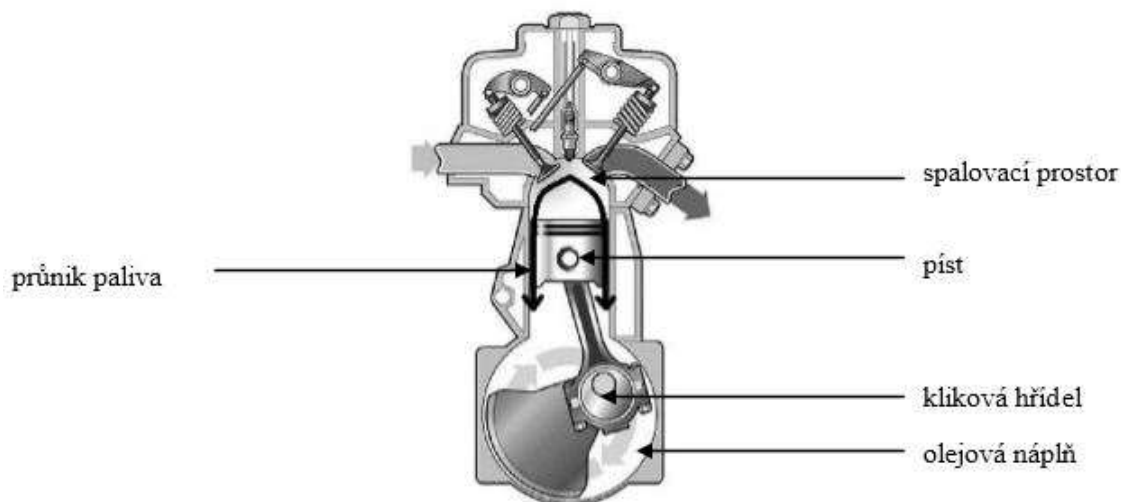


Stanovení paliva v motorovém oleji metodou infračervené spektrometrie

Teoretický úvod

Motorové oleje se vyrábějí mísením různých olejových frakcí vznikajících při vakuové destilaci ropy. Slouží především ke snížení tření mezi pohyblivými součástmi benzinových a naftových motorů. Kromě toho se používají také k vynášení nečistot a úsad vzniklých při provozu motoru, ke chlazení motoru přímým odvodem tepla vzniklého hořením a třením, dotěsňování prostorů mezi písty a válci, konzervace kovové plochy v době odstavení motoru apod. [1]

Klasifikují se např. podle specifikace API (American Petroleum Institute). Podle této normy rozlišujeme oleje pro zážehové (benzinové) motory, označené písmenem „S“ (z angl. Service) a na oleje pro vznětové (naftové) motory, označené písmenem „C“ (z angl. Commercial). Většina olejů je použitelná pro oba typy motorů a je potom značená kombinací obou písmen. [2]



Obrázek 1: Průnik paliva do oleje

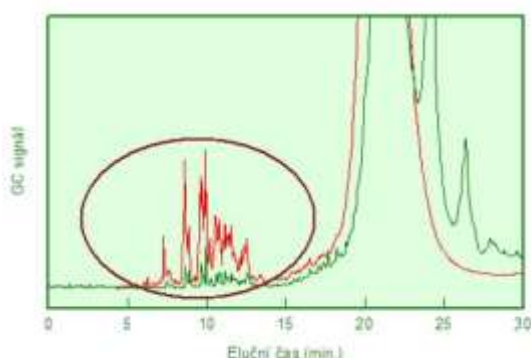
S používáním motorových olejů souvisí také fenomén znečišťování oleje průnikem paliva ze spalovací komory v místech mezi pístními kroužky a stěnou válce (obr. 1). Tomuto průniku paliva do oleje nelze zcela zabránit, protože jisté minimální vůle mezi pístními kroužky a stěnou válce jsou nezbytné pro bezproblémový chod motoru.

Na stěnách válce a v prostoru pod pístem se palivo setkává s motorovým olejem, ve kterém se rozpouští. Přítomnost malého množství paliva v motorovém oleji (cca 1–2 % hm) je z výše uvedených důvodů poměrně běžným jevem, se kterým se lze setkat jak u zážehových, tak u vznětových motorů. Pokud je však obsah paliva v oleji vyšší, jedná se pravděpodobně o důsledek nějaké technické závady na motoru, jako je poškození pístních kroužků, závada na vstřikování paliva apod. Za maximální přijatelnou koncentraci paliva v motorovém oleji je považován limit 4 % hm [3].

Tribotechnická diagnostika motorových olejů (TTD) je instrumentální analytická metoda pro posuzování míry znečištění a průběhu a stupně opotřebení motorových olejů. V tribologii se používá FTIR-spektrometrie, která je vhodnou metodou pro identifikaci a strukturní charakterizaci především organických sloučenin. Zavádění TTD je významným přínosem v oblasti energetických úspor, přispívá k šetření ropné suroviny, pohonných hmot, maziv, konstrukčních materiálů i lidské práce. Tyto úspory umožňuje prostřednictvím prevence havarijních stavů zařízení, snižováním spotřeby maziv a z nich vyplývající snižování zátěže životního prostředí. TTD vychází z individuálního posouzení stupně degradace oleje v každém motoru na základě analýzy použitého oleje. Využívá mazivo jako zdroj informací o dějích a změnách jak v technických systémech, v nichž jsou maziva aplikována, tak i v samotném mazivu. Vhodná interpretace výsledků rozborů umožňuje nejen včas upozornit na příznaky blížící se poruchy stroje, ale v řadě případů umožňuje i určení místa vzniku mechanické závady. [4]

Metoda stanovení

Nejčastěji se obsah paliva vyhodnocuje stanovením bodu vzplanutí oleje, jenž patří mezi tzv. nepřímé metody stanovení. Kromě toho lze použít také metodu plynové chromatografie nebo nedestruktivní metodu infračervené spektroskopie.



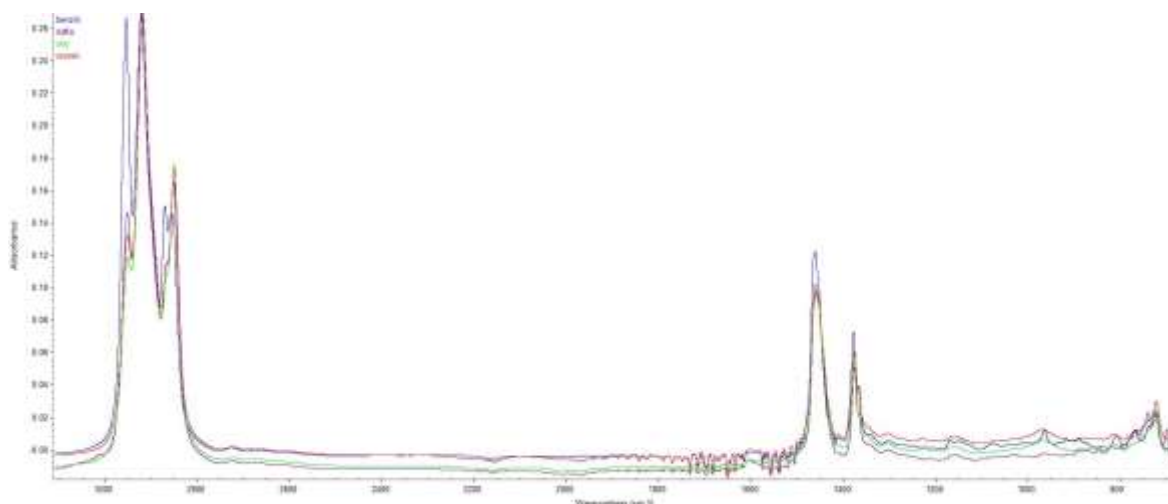
Obrázek 2: Vlevo záznam z plynového chromatogramu, vpravo stanovení bodu vzplanutí v otevřeném kelímku. **Infračervená spektrometrie** je analytická metoda založená na principu měření absorpce infračerveného záření. Výstupem infračervené spektroskopie je infračervené spektrum, ve kterém je možné na základě charakteristických vlnových délek (resp. vlnočtů) identifikovat různé typy chemických vazeb. Touto moderní instrumentální metodou lze identifikovat druh maziva a zároveň pozorovat chemismus změn probíhajících při degradaci oleje v motoru, což je klasickými metodami prakticky nemožné.

Při analýze spekter se vychází ze znalosti vlnových délek (resp. vlnočtů) odpovídajících konkrétním sloučeninám nebo charakteristickým strukturním skupinám. Přehled typických skupin a sloučenin charakteristických pro motorové oleje v tab. 1.

Tabulka 1: Vlnočty charakteristických sloučenin [4]

Poloha píku/pásu [cm^{-1}]	Sloučenina	Poznámka
3640 - 3540	Voda	V esterových olejích
3600 - 3150 (max 3400)	Voda	V ropných olejích
3540	Rozklad esterů	
2000	Saze	
1800 - 1670	Oxidační produkty	
1748	Estery	Syntetické oleje
1650 - 1600	Nitrosloučeniny	
1180 - 1120	Sírné sloučeniny	Sírné přísady, síra z paliva
1070, 1040	Ethylenglykol	Chladicí kapalina
1025 - 960	Protiotěrové přísady	ZincDialkylDithioPhosphate
1000	Vysokoteplotní antioxidant	ZincDialkylDithioPhosphate
990 - 960	Protiotěrové přísady	TCP
815 - 805	Nafta	
755 - 748	Petrolej	Lehčí složky

Charakteristické IČ spektrum motorového oleje je znázorněno na obr. 3. Pro oleje a maziva jsou charakteristické pásy s vrcholy v intervalu $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ a v intervalu $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, které reprezentují skupiny --CH_3 a $\text{--CH}_2\text{--}$. Pásy v oblasti $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ jsou nazývány oblastí „otisku palce“ (fingerprint region) a právě v této oblasti jsou sledovány aditiva a nečistoty v oleji přítomné. [4] Přítomnost paliva v motorovém oleji se sleduje v oblasti vlnočtů okolo 750 cm^{-1} (benzín) a v oblasti $815\text{--}805\text{ cm}^{-1}$ (motorová nafta). Absorpce infračerveného záření však může být v těchto oblastech ovlivněna i aromatickými látkami přítomnými v čistém motorovém oleji [4]. Pro spolehlivější stanovení paliva je proto zapotřebí mít k dispozici čistý olej, jehož spektrum se odečte od spektra analyzovaného vzorku.



Obrázek 3: IČ spektrum vzorku benzínu, nafty, oleje čistého a znečištěného

Tabulka 2: Charakteristické absorpční pásy uhlovodíků

(ν cm^{-1})	Charakteristický pás
2 958	asymetrická valenční vibrace $-\text{CH}_3$
2 926	asymetrická valenční vibrace $-\text{CH}_2-$
2 873	symetrická valenční vibrace $-\text{CH}_3$
2 856	symetrická valenční vibrace $-\text{CH}_2-$
1 460	asymetrická deformační vibrace $-\text{CH}_3$ a $-\text{CH}_2-$
1 380	symetrická deformační vibrace $-\text{CH}_3$
720	deformační vibrace $-(\text{CH}_2)_n$, $n > 4$, platí pro methylenové skupiny v alifatickém řetězci
1 606	valenční vibrace konjugované $\text{C}=\text{C}$ z aromatů
815	deformační mimorovinné vibrace $\text{C}-\text{H}$ z aromatů
Další netypické nebo slabé absorpční pásy	
3 100 - 3 000	valenční vibrace $\text{C}-\text{H}$ na aromatickém jádře
1 340	asymetrická deformační vibrace $-\text{CH}=\text{}$
970	deformační vibrace $-\text{CH}_2-$ cyklan.
780	deformační vibrace $(\text{CH}_2)_{n-1}$
740	deformační vibrace $(\text{CH}_2)_{n-2}$
730	deformační vibrace $(\text{CH}_2)_{n-3}$
740	deformační vibrace monosubstituovaného aromatického jádra

Cíl práce

Cílem této práce je stanovit obsah složky paliva v motorovém oleji metodou FTIR-spektrometrie, jež je používána při tribotechnické diagnostice motorových olejů. Na základě této analýzy určit, o jakou složku se jedná (benzín, nafta), jaký je její obsah a zda tento obsah nepřesahuje přípustnou hranici pro obsah motorových paliv v mazacích olejích. Z této informace lze pak vyvodit, zda došlo při provozu motoru k jeho poruše či nikoliv.

Experimentální postup a aparatura

Měření provedte podle instrukcí na přístroji **Nicolet iS10** s ATR adapterem, což je FTIR spektrometr určený pro střední infračervenou oblast $7800\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ při spektrálním rozlišení $0,4\text{ cm}^{-1}$, a rychlosti 1 scan za sekundu.

K ovládání spektrometru slouží program **Omnic**, vyhodnocení se provádí softwarem **TQ Analyst**. Předmětem analýzy budou dva vzorky použitého motorového oleje A, B. Abychom byli schopni analyzovat množství znečišťující složky, je třeba nejprve připravit kalibrační řadu zahřátého motorového oleje s obsahem benzínu 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 % obj.

Před samotným měřením kalibrační řady a obou vzorků je třeba připravit přístroj k měření. Přístroj zapnete tlačítkem na panelu, současně spustíte PC.

Na PC spustíte program **OMNIC**, v horní liště stisknete tlačítko „**Expt set**“ kde v záložce „**Collect**“ nastavíte „**No. Of scans**“ (počet skenů) na „**64**“ a parametr „**Resol.**“ na „**4**“. V záložce „**Bench**“ nastavíte rozsah měření od 4000 - 400 cm^{-1} pomocí parametrů „**Max a Min range limit**“. Přejděte do záložky „**Diagnostic**“ a vyčkejte, dokud se hodnoty „**Max**“, „**Min**“ a „**Loc**“ neustálí na hodnotách kolem „**6,4**“, „**6,4**“ a „**2050**“. Po ustálení opište hodnoty do servisního sešitu. Vraťte se na hlavní obrazovku a tlačítky „**Col Bkg**“ a následně „**Start collection**“ změřte spektrum pozadí. Poté můžeme přistoupit k analýze samotné. Pro měření vzorků a standardů stisknete „**Col Smp**“, zadejte název právě měřeného vzorku (např.: kalibr0, kalibr5, vzA, vzB) a ještě před nanesením vzorku na krystal se ujistěte, že krystal neobsahuje žádné nečistoty, což indikuje zobrazované spektrum jako čistou čáru. Pokud se spektrum v oblasti 4000 - 400 cm^{-1} jeví jako křivka, je třeba nejprve krystal vyčistit. Následně naneste skleněnou tyčinkou kapku vzorku na krystal a snažte se, aby neobsahovala vzduchové bubliny a nečistoty. Stisknete „**Start Collection**“ a po skončení každého měření spektrum uložte do Vámi vytvořené složky v adresáři „**Spectra/laborky/vaše_jméno**“. Krystal důkladně očistěte nejprve etanolem a poté acetonem, dokud se aktuálně měřené spektrum nebude jevit opět jako rovná čára.

Po naměření spekter kalibračních roztoků a vzorků vypněte program Omnic a přistupte k vyhodnocení dat spuštěním programu **TQ ANALYST EZ Edition**. V záložce „**Description**“ vyplňte pole „**method title**“ libovolným názvem analýzy (např. „laboratoř_vaše-jméno“) v sekci „**analysis type**“ zaškrtněte políčko „**simple Beer's law**“. V záložce „**Pathlength**“ zaškrtněte „**constant**“ a v záložce „**Components**“ zadejte údaje pro stanovovanou složku v následujícím pořadí – name: *benzín/olej*, abbrev.: *obj/vol*, unit: %, *I*: 2, *A*_L: 0, *A*_H: 35, čímž definujeme jednotku, kterou množství látky stanovujeme a kalibrační rozmezí. Nakonec v záložce „**Standards**“ načtete všechny naměřené standardy tlačítkem „**Open standard**“ z vámi vytvořené složky. Ke každému standardu vyplňte příslušný obsah benzínu (0-35 %). V záložce „**Regions**“ tlačítkem „**Suggest**“ přístroji poručíte, ať si vybere oblast vlnových délek, ve kterém bude analyzovat. V nejlepším případě pak program stanoví oblast vlnové délky kolem 750 cm^{-1} (resp. 810 cm^{-1}), která je charakteristická pro benzín (resp. naftu). Nakonec stisknete „**Calibrate**“ čímž se vytvoří kalibrační přímka. V případě, že některý z bodů výrazně narušuje lineární závislost, nebo jste si u něj vědomi chyby, je možné daný bod na základě diskuze s vedoucím práce z kalibrace vynechat. Pro vyhodnocení obou vzorků pak stisknete „**Quantify**“ a načtete spektra naměřených vzorků jeden po druhém. Automaticky vám pak vyjde naměřená hodnota složky v oleji v obj %. Dané hodnoty si opište a zpracujte do protokolu.

Zpracování výsledků

Naměřené výsledky zpracujte přehledně do tabulky, která bude součástí protokolu (rozsah 1 strana A4), společně s přiloženým naměřeným spektrem neznámého vzorku a čistého oleje s vyznačenými charakteristickými píky. Protokol musí obsahovat stručný popis práce, naměřené výsledky a závěr.

V sekci Výsledky/Závěr se pokuste odpovědět na následující otázky:

1. Jaká byla přesnost vašeho měření? Uveďte parametr R^2 kalibrační křivky.
2. Jaký je vliv olejové matrice, pokud je použit reálný (použitý) versus nový olej?

Literatura

[1] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *ZÁKLADY ZPRACOVÁNÍ A VYUŽITÍ ROPY*. 2. vyd. Praha: VŠCHT Praha, 2006. ISBN 80-7080-619-2.

[2] Specifikace motorových olejů, Petroleum.cz. Dostupné z URL:

<http://www.petroileum.cz/vyrobky/oleje-motorove-specifikace.aspx>

[3] ČERNÝ, Jaroslav. Díl osmý – Palivo v oleji. *AutoExpert: časopis profesionálů v autoopravárenství: technika - autodílna - obchod*. 2006, č. 10, s. 40-42. ISSN 1211-2380. Dostupné z URL:

<http://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Palivo-v-oleji>

[4] SEJKOROVÁ, Marie. Aplikace FTIR spektrometrie v tribotechnické diagnostice motorových olejů. Dislokované pracoviště dopravní fakulty Jana Pernera [online]. 2005 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z URL: ct.upce.cz/ph/sejkorova.doc