

## Ultraviolet-induced fluorescence of lubricate oils

*The paper describes the study on relationship between the engine lubricate oil quality and fluorescence phenomenon. In order to determine the Excitation-Emission spectra (EEMs) of oil samples, a spectrofluorometer combined with an optical fiber system were applied. Two methods of fluorescence measurement: when oil diluted in non-fluorescent solvent (n-hexane) is placed in the quartz-cuvette inside the spectrofluorometer, and when oil sample is placed outside the spectrofluorometer (then EEMs is measured through the optical fiber sensor) were utilized to analyze the shape of EEMs of lubricate oil. Moreover in the second case of measurement, the optical fiber sensor was placed at an angle of 45 degrees to the oil surface, similarly above the oil surface and beneath the oil surface directly submerged in oil. Preliminary measurement results presented in this paper – on one hand – indicate diversity in the shape of EEMs depending on the method of fluorescence measurement, on the other hand – indicate possibility to measure fluorescence of oil directly in engine lubricate oil circuit.*

Key words: lubricate oil, fluorescence, optical fiber

### Fluorescencja oleju smarnego wzbudzana światłem ultrafioletowym

*W artykule przedstawiono wyniki badań związku pomiędzy jakością oleju smarnego a zjawiskiem fluorescencji. W celu wyznaczenia widm zupełnych fluorescencji próbek oleju wykorzystano spektrofluorometr połączony ze światłowodowym systemem pomiarowym. Zanalizowano kształt widm odnoszących się do oleju smarnego w dwóch sytuacjach, gdy: olej jest rozpuszczony w niefluoryzującym medium (n-hexan) i umieszczony jest w przyrządzie w kwarcowej kubicie oraz gdy próbka oleju znajduje się na zewnątrz przyrządu, sygnał jest przenoszony światłowodem. Ponadto przy pomiarach z zastosowaniem światłowodu ustawiona pod kątem 45° głowica pomiarowa zestawu światłowodowego znajduje się, odpowiednio: w powietrzu nad powierzchnią oleju albo pod powierzchnią oleju. Przedstawione w niniejszym artykule wstępne wyniki badań z jednej strony wskazują na zróżnicowanie kształtów widm zupełnych fluorescencji względem metody pomiarowej, z drugiej strony – wskazują na możliwość wyznaczenia fluorescencji bez wstępnej obróbki laboratoryjnej, bezpośrednio w silnikowym obiegu oleju smarnego.*

Słowa kluczowe: olej smarny, fluorescencja, sensor optyczny

### 1. Introduction

Over the course of history of development of internal combustion engines lubricating oils played incontestably important role. It was necessary to introduce various physical and chemical indicators of lubricate oil usefulness. In general, temperature dependence of viscosity index is in use as the essential parameter for oil characterization. To other significant parameters belong: water content, total acid number, total base number, rheometric or tribometric characteristics [6, 9]. Every alteration of values measurable in oil contain information about the changes of exploitive quality of the lubricate oil.

Polycyclic hydrocarbons found in refinery products have the ability to absorb ultraviolet (UV) radiation, in order to further emit light which interact with numerous components of petroleum and finally may come out of the sample to hit the photodetector of spectrofluorometer. Due to this reason changes in composition of petroleum products affect composition of light emitted from UV excited oil. Moreover, spectral composition of emitted light depends also on a spectrum of illuminating (exciting) light. Spectrofluorometry in relation to the crude oil refinery products have been applied yet, for example Markova et al. [4] tested fluorescence sensor for characterization of hydraulic oil deterioration, Omrani

### 1. Wstęp

W rozwoju silników spalinowych oleje smarne spełniły ważną rolę. Wprowadzono różnego rodzaju fizyczne i chemiczne wskaźniki jakości oleju, z których najważniejszym jest zależność współczynnika lepkości od temperatury. Do innych istotnych wskaźników zalicza się takie wielkości, jak: zawartość wody, całkowita liczba kwasowa, całkowita liczba zasadowa czy właściwości reometryczne i trybologiczne [6, 9]. Każda zmiana wartości mierzonych w oleju parametrów stanowi jednocześnie informację o skali zmian jego eksploatacyjnej jakości.

Znajdujące się w produktach przetwórstwa ropy naftowej wielopierścieniowe węglowodory wykazują zdolność do pochłaniania promieniowania ultrafioletowego (UV), aby emitować światło o krótszej fali, które na swej drodze oddziałuje z kolejnymi składnikami oleju, by wydostać się z próbki, trafiając na detektor światła w spektrofluorometrze. Z tej przyczyny zmiany w składzie oleju skutkują zmianami widmowego składu światła emitowanego ze wzbudzanego ultrafioletem oleju. Widmowy skład emitowanego światła zależy także od składu widmowego światła wzbudzającego fluorescencję. Spektrofluorometria, w odniesieniu do produktów przetwórstwa ropy naftowej, była już wykorzystywana; przykładowo Markow i współautorzy [4] testowali

et al. [7] analyzed oxidative stability of lubricant oil measuring fluorescence excitation-emission spectra. Moreover, Stemaszewski [8] evidenced that individual types of refinery products are characterized by different fluorescence spectra. Furthermore, optical fiber spectroscopy with applying chosen wavelengths for measuring quality indicators of lubricant oils were carried out by Mignani et al. [5]. Our experience in this subject relates to the study of oil-in-water emulsions [3], and recently we started to study fluorescence of used lubricating oil [1, 2] – where differences for fresh and used oil have been shown. Taking into account above mentioned it seems worth testing the relationship between variations in the fluorescence of oil and the quality of oil working in an engine system.

In this paper results of introductory tests basing on so-called excitation-emission spectra (EEMs) of lubricate oil in various geometry of measurement are presented, namely:

- 1) directly in oil, where oil sample is placed outside the spectrofluorometer (then EEMs is observed through optical fiber sensor),
- 2) oil diluted in non-fluorescent solvent is placed in a quartz cuvette (classical measurement based on spectrofluorometer is performed).

Discussion on lubricate oil fluorescence spectra for both methods of measurement is further continued.

## 2. Material and method

### 2.1. Material

Lubricate oil Titan Truck Plus 15W40 (TTP 15W40) was sampled from engine lubricate circuit after 178 hours of exploitation in the ship engine 3AL 25/30 Cegielski-Sulzer with the power of 396 kW [1]. A part of oil sample was diluted in n-hexane with 96% purity (oil concentration 100 mg/kg). Oil used in engine circuit visually differs from fresh one (is darker) which is shown in Fig. 1. Moreover, in Fig. 1 the ability to fluorescence of those two forms of oils is illustrated – oil which was sampled from engine lubricate circuit fluoresces less than fresh one.

### 2.2. Method

To measure excitation-emission spectra (EEMs) of oil samples two different methods of samples excitation and registration of emission of light were applied, namely:

- by classical method, i.e. directly in spectrofluorometer (oil hexane-dilution in quartz cuvette),
- outside the spectrofluorometer using optical fiber system (Fig. 2).

EEMs for the n-hexane solvent and in oil solution samples were measured in 1×1 cm quartz cuvette. The following measurement parameters were applied: excitation wavelength from 200 nm to 340 nm with excitation sampling interval 5 nm, emission wavelength from 260 nm to 450 nm with emission sampling interval 5 nm, excitation slit 5 nm, emission slit 5 nm, integration time 0.5 s and photomultiplier tube voltage 400 V [1, 2].

Excitation-emission spectra of oil samples were measured using optical fiber set (Fig. 2) manufactured by Lumex

przydatność sygnalizatora spadku jakości oleju hydraulicznego. Omrani i współautorzy analizowali natomiast odporność oleju smarnego na utlenianie, wykorzystując w obydwu przypadkach tak zwaną fluorescencję zupełną. Z kolei Stemaszewski [8] wykazał, że poszczególne rodzaje produktów naftowych charakteryzują się odrębnymi właściwościami fluorescencyjnymi. Miniani ze współautorami [5], wykorzystując spektroskopię z zastosowaniem światłowodów, określał jakość olejów smarnych. Nasze doświadczenie w tej tematyce odnosi się do analiz emulsji oleju w wodzie [3], a ostatnio rozpoczęliśmy badania fluorescencji olejów smarnych [1, 2], identyfikując różnice w kształtach widm fluorescencyjnych w zależności od stopnia przetworzenia (zużycia) oleju. Biorąc pod uwagę powyższe ustalenia, korzystne byłoby przeprowadzenie analiz związku między zmianami fluorescencyjnymi właściwości oleju a jego przydatnością do stosowania w systemach silnikowych.

W niniejszym artykule przedstawiono rezultaty wstępnych badań opartych na fluorescencji zupełnej oleju smarnego przy zastosowaniu różnej geometrii pomiarowej, mianowicie kiedy:

- 1) pomiar wykonywany jest bezpośrednio w oleju, próbka oleju umiejscowiona jest na zewnątrz spektrofotometry (widmo jest określane przez czujnik światłowodowy),
- 2) pomiar wykonywany jest w roztworze oleju znajdującym się w kwarcowej kuzetce umiejscowionej standardowo w przyrządzie.

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono dyskusję odnoszącą się do wyżej wymienionych sposobów pomiaru.

## 2. Materiały i metoda

### 2.1. Materiały

Olej smarny Titan Truck Plus 15W40 (TTP 15W40) pobrano z silnikowego obiegu smarnego po 178 godzinach pracy w silniku okrętowym 3AL 25/30 Cegielski-Sulzer o mocy 396 kW [1]. Część olejowej próbki rozpuszczono

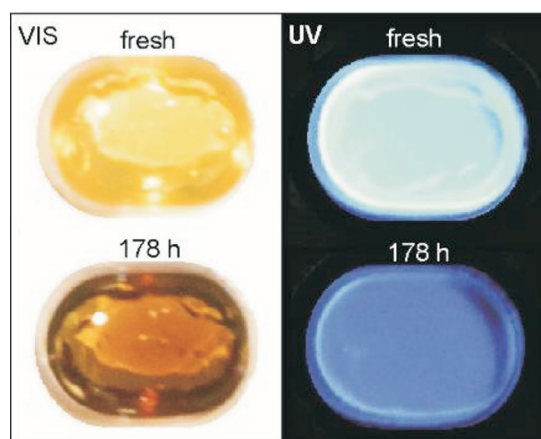


Fig. 1. Lubricate oil Titan Truck Plus 15W40 fresh (upper) and used (lower) illuminated by filament lamp (left) and by ultraviolet lamp (right)

Rys. 1. Olej smarny Titan Truck Plus 15W40 świeży (u góry) i przetworzony (na dole) oświetlony lampą żarową (po lewej) i lampą ultrafioletową (po prawej)

Ltd. St. Petersburg (Russia). This device consists of  $2 \times 30$  fiberglass threads of diameter 0.1 mm each (30 threads of fiberglass transmit light exciting fluorescence, other 30 ones transmit light emitted by oil). Oil samples were excited above the surface of oil and beneath the surface of oil for the distance of oil surface 2 mm. The measurements were performed at  $45^\circ$  to oil surface (Fig. 3).

EEM spectra for oils and their n-hexane solvents at a stabilized temperature of  $20^\circ\text{C}$ , were performed.

The EEMs were registered in numeric form as a table consisting of 3111 numbers (51 excitation wavelengths, 61 emission one). Results when emission wavelength are equal or less than excitation are blind (due to energy of emitted photon are less than energy of excitation photon – which is the essence of fluorescence phenomenon).

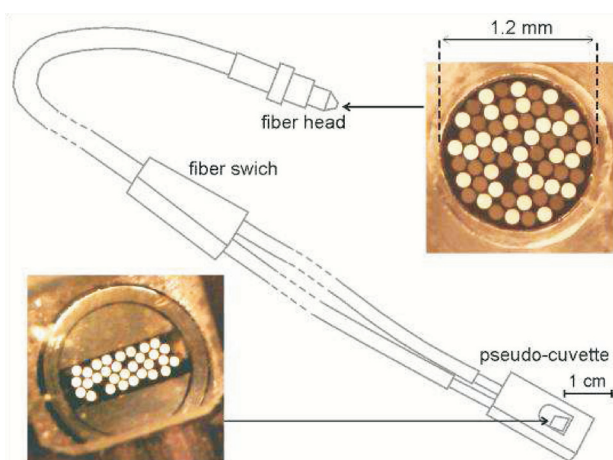


Fig. 2. Optical fiber system.

Rys. 2. Układ światłowodowy

### 3. Results and discussion

The above mentioned measurements of EEM spectra were carried out in three methods (visualized in Fig. 3). Results – fluorescence as the function of two variables (excitation wavelength and emission wavelength) are visualized as normalized 3D graphs in Fig. 4 and as map visualization in Fig. 5. The shapes of those three spectra differ from each other significantly. Oil diluted in non-fluorescent solvent

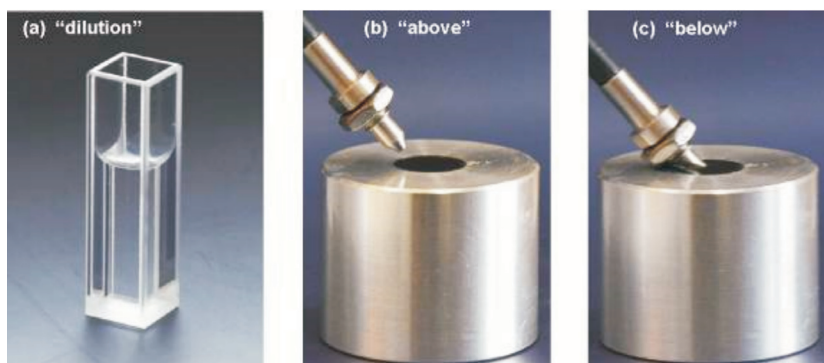


Fig. 3. Three ways to determine the EEM spectra: hexane solution of oil (a), directly in oil – above the surface (b), directly in oil – beneath the surface (c)

Rys. 3. Trzy sposoby wyznaczania widma zupełnego: roztwór oleju w heksanie (a), bezpośrednio w oleju – nad powierzchnią (b), bezpośrednio w oleju – z pod powierzchnią (c)

w n-heksanie o czystości 96%, ustalając stężenie oleju 100 mg/kg. Olej pobrany z silnika optycznie różni się od oleju świeżego (jest od niego ciemniejszy), co pokazano na rys. 1, na którym przedstawiono także obydwa rodzaje oleju w świetle ultrafioletowym – olej, który pobrano z silnika fluoryzuje słabiej niż olej świeży.

### 2.2. Metoda

Fluorescencyjne widma zupełne próbek olejowych wyznaczano dwiema metodami:

- klasyczną, czyli bezpośrednio w spektrofluorymetry (roztwór oleju w kwarcowej kielitce),
- na zewnątrz przyrządu przy użyciu systemu światłowodowego (rys. 2).

Widmo fluorescencyjne samego rozpuszczalnika oraz roztworów oleju wyznaczano w kwarcowej kielitce o wymiarach  $1 \times 1$  cm, wymagającej napełnienia do około  $3 \text{ cm}^3$ . Zastosowano następujące ustawienia przyrządu: długości fali wzbudzenia od 200 nm do 340 nm, długości fali emisji od 260 nm do 450 nm z próbkowaniem co 5 nm, przy szerokości szczeliny wzbudzenia i emisji 5 nm i napięciu na fotopowielaczu 400 V [1, 2].

Widma zupełne próbek oleju wyznaczano z użyciem zestawu światłowodowego (rys. 2) wykonanego przez Lumex Ltd. St. Petersburg (Rosja). Urządzenie to składa się z  $2 \times 30$  nitek światłowodowych o średnicy 0,1 mm każda (30 nitek przenosi światło wzbudzające fluorescencję, drugie 30 przewodzi światło wyemitowane przez olej). Próbkę olejową były pobudzane do fluorescencji znad powierzchni oleju w jednym przypadku oraz pod powierzchnią (głowica światłowodowa zanurzona) w drugim przypadku. Pomiary prowadzono pod kątem  $45^\circ$  do powierzchni oleju (rys. 3).

Widma zupełne dla oleju oraz jego roztworów w n-heksanie wyznaczano w stałej temperaturze  $20^\circ\text{C}$ .

Widma były rejestrowane w postaci numerycznej w formie tabel zawierających 3111 liczb (51 długości fali wzbudzenia, 61 długości fali emisji). Kiedy długości fali emisji są mniejsze lub równe długości fali wzbudzenia, rejestrowane natężenia fluorescencji przyjmują wartości zerowe (ponieważ energia emitowanych fotonów jest mniejsza od energii fotonów wzbudzających fluorescencję).

### 3. Wyniki i dyskusja

Jak już wspomniano, wyznaczanie widm zupełnych prowadzono trzema metodami (ich wizualizacja pokazana jest na rys. 3). Wyniki, czyli natężenie fluorescencji w funkcji dwóch zmiennych (długość fali wzbudzenia oraz długość fali emisji) są przedstawione na trójwymiarowym wykresie w rzucie ukośnym na rys. 4 oraz w formie mapy na rys. 5. Kształty tych trzech wykresów znacznie różnią się. Olej rozpuszczony w niefluoryzującym rozcieńczalniku (n-heksan) wykazuje fluorescencję w przedziale krótkich fal (200–300 nm), podczas gdy fluorescencja wzbudzana bezpośrednio w oleju wystę-

(n-hexane) indicates fluorescence in short wave region (200–300 nm), whereas fluorescence induced directly in oil is placed in longer wavelengths. Immersion of the fiber-head in the oil significantly changes the shape of EEMs (extremes are shifted toward long wavelengths). The process of the light beam forming which going through the monochromator into photomultiplier (detector) of spectrophotometer in every case is different. The photons emitted by fluorescent centers have a low chance of reaching the detector without absorption in numerous cases connected with reemission of new photons. Such process can be repeated many times, especially in condensed form of analyzed substance (non-diluted oil). In this way the final spectrum of light reaching the detector is formed and is registered as a two-dimensional numeric table. It can be assumed that in practice not the whole EEMs spectrum range measurement (like in this study) must be performed. Presumably the detector of fluorescence may be simplified to measurement of a limited number of wavelengths of both the excitation and emission light.

puje przy falach dłuższych. Zanurzenie głowicy światłowodu w oleju powoduje znaczną zmianę kształtu widm fluorescencji (maksyma są przesunięte w kierunku fal dłuższych). Proces formowania strumienia światła biegnącego następnie poprzez monochromator do fotopowielacza jest w każdym przypadku inny. Fotony emitowane przez centra fluorescencji mają niewielką szansę dotarcia do detektora z pominięciem absorpcji i emisji wtórnej. Proces ten na drodze biegu fotonów może być powtarzany wielokrotnie, szczególnie wtedy, kiedy zachodzi w fazie skondensowanej badanej substancji (nierozcieńczonego oleju). W ten sposób wykształca się widmo światła dochodzącego do detektora i rejestrowanego w postaci dwuwymiarowej tabeli liczbowej. Można założyć, że w odniesieniu do praktyki nie będzie musiał być analizowany cały zakres widmowy (jak w niniejszej pracy). Prawdopodobnie detektor fluorescencji mógłby być uproszczony, z zadaniem rejestrowania fluorescencji tylko w wybranych długościach fali wzbudzenia i emisji.

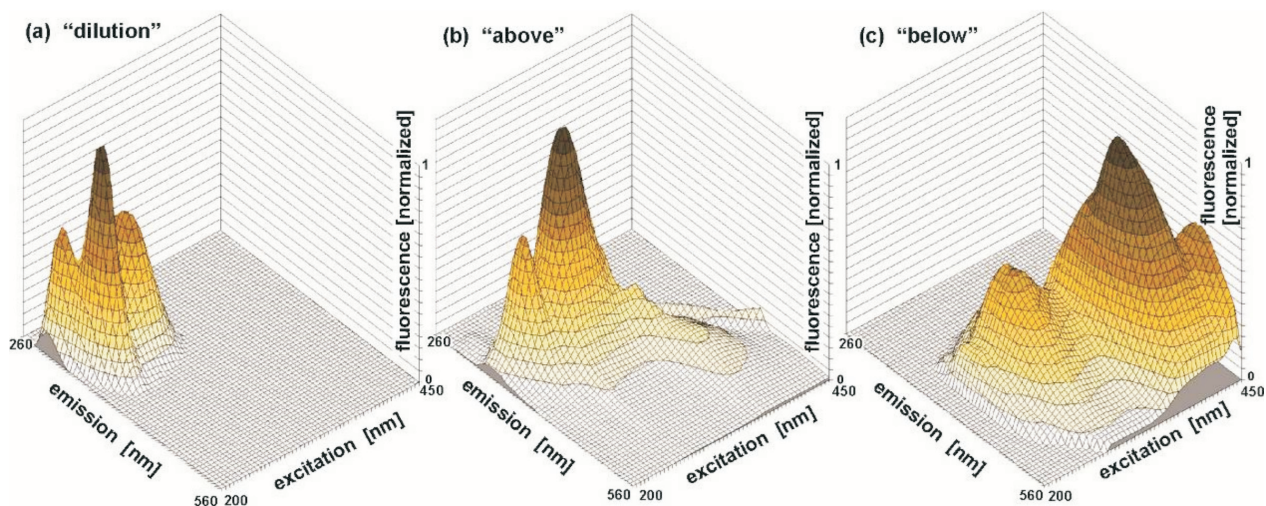


Fig. 4. Excitation-Emission spectra (EEMs) of used lubricate oil (178 h in engine circuit) measured in three methods (explained in Fig. 3)  
 Rys. 4. Widma zupełne oleju przepracowanego (178 godzin w obiegu silnika) wyznaczone trzema sposobami (objaśnionymi na rys. 3)

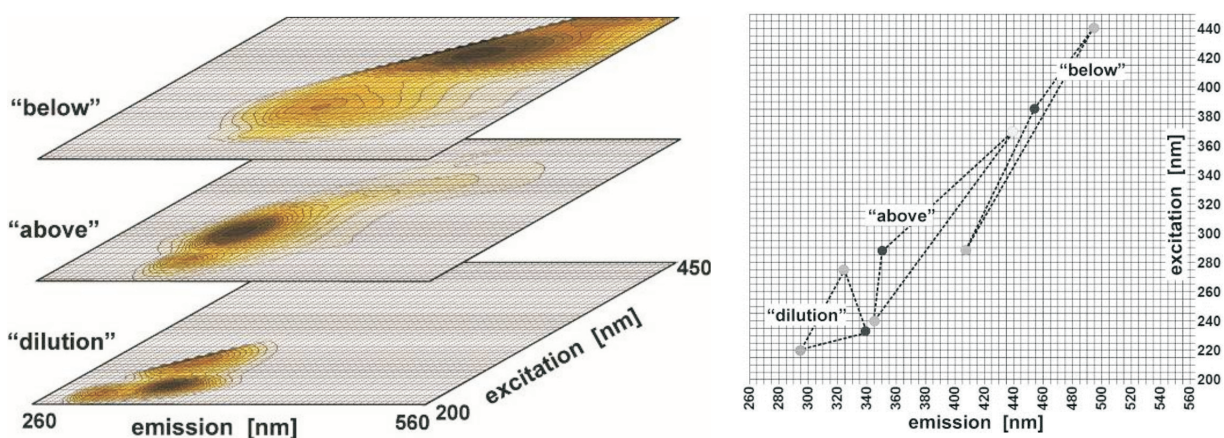


Fig. 5. Regions of oil fluorescence as the dependence on the measuring method (left) and positions of main peaks in relation to studied methods (right)

Rys. 5. Regiony fluorescencji w zależności od metody pomiarowej (po lewej) i położenia głównych pików w odniesieniu do analizowanych metod (po prawej)

At the current stage of research the categorical declaration which of the above methods should be preferred is impossible. Presented results show indeed well-developed fluorescence spectra of lubricate oil independently on implemented method described above, but it is not known in which method the process of deterioration of oil during its working in engine lubricating circuit will be preferably exhibited.

#### 4. Conclusions

Fluorescence centers that are a part of chemical compounds of lubricate oil deliver a possibility to implement fluorescence techniques for spectral characterization of those refinery products directly in the studied medium using optical fiber system connecting spectrofluorometer with the point where the oil is placed. The head of optical fiber sensor can be positioned above the oil surface or can be immersed into oil. It turned out that the shape of fluorescence spectrum depends on measurement circumstances. Relatively well developed spectrum is observed when the head of optical fiber sensor is immersed. Obtained results allow to suggest that degree of oil deterioration during its work in the engine may be linked to the spectrum of its fluorescence. However, the precise relationship would require further research.

#### Acknowledgements

This paper was partially supported by the Gdynia Maritime University by grants No. 06/BMN/M/2015 and 360/DS/2015. Authors would like to special thanks for Dr. Eng. Andrzej Młynarczak to make available samples of both fresh and used oil Titan Truck Plus 15W40.

Na obecnym etapie badań jeszcze nie można zdecydować, która z omówionych metod pomiarowych powinna być preferowana. Przedstawione wyniki wskazują, że niezależnie od użytej metody oleje smarne wykazują zdolność do fluorescencji rejestrowanej w postaci dobrze rozwiniętych widm, jednakże która z metod byłaby najbardziej dogodna do określania stopnia zużycia oleju smarnego pokażą wyniki dodatkowych badań.

#### 4. Wnioski

Niektóre związki chemiczne wchodzące w skład oleju smarnego to centra fluorescencyjne, co stwarza możliwość zastosowania technik fluorescencyjnych do spektralnego opisu produktów rafineryjnych bezpośrednio w badanym medium, używając systemu światłowodowego połączonego ze spektrofluorymetrem. Głowica światłowodu może być umiejscowiona nad powierzchnią oleju lub pod powierzchnią. Okazuje się jednak, że kształt widma fluorescencji zależy od warunków pomiaru. Względnie dobrze rozwinięte widmo fluorescencji powstaje, kiedy końcówka światłowodowego sensora jest zanurzona w oleju. Otrzymane wyniki pozwalają sugerować, że stopień zużycia oleju smarnego w silniku może być wiązany z widmem jego fluorescencji. Jednak dokładne określenie związków wymagałoby dalszych badań.

#### Podziękowania

Praca była częściowo wspierana przez Akademię Morską w Gdyni w postaci grantów 06/BMN/M/2015 i 360/DS/2015. Autorzy pragną podziękować dr. inż. Andrzejowi Młynarczykowi za pomoc w zdobyciu świeżego i przepracowanego oleju Titan Truck Plus 15W40.

#### Bibliography/Literatura

- [1] Baszanowska E., Otremba Z. Spectrofluorimetric characteristics of used lubricating oil, *Diagnostyka*, Vol. 15, No. 4, pp. 65-71, 2014.
- [2] Baszanowska E., Otremba Z. Application of fluorescence to diagnose the exploitive quality of engine lube oil, *Logistyka*, No. 6, pp. 1769-1778, 2014.
- [3] Baszanowska E., Zielinski O., Otremba Z., Toczek H. Influence of oil-in-water emulsions on fluorescence properties as observed by excitation-emission spectra, *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, Vol. 8, No. 13069, pp. 13069-1-1369-5, 2013.
- [4] Markova L.V., Myshkin N.K., Ossia C.V., Kong H. Fluorescence Sensor for Characterization of Hydraulic Oil Degradation, *Tribology in industry*, Vol. 29, No. 1&2, 2007.
- [5] Mignani A.G., Ciaccheri L., Díaz-Herrera N., Mencaglia A.A., Ottevaere H., Thienpont H., Francalanci S., Paccagnini A., Pavone F. Optical fiber spectroscopy for measuring quality indicators of lubricant oils, *Proc. of SPIE*, Vol. 7004, pp. 70045R-1-70045R-1-4, 2008.
- [6] Młynarczak A. Investigation of the influence of aftermarket additive on lubricating properties of Titan Truck Plus 15W40 oil used in marine diesel engines, *Zeszyty Naukowe Akademii Morskiej w Gdyni*, nr 76, pp. 62-68, 2012 (in Polish).
- [7] Omrani H., Dudelzak A.E., Hollebone B.P., Looock Hans-Peter Assessment of the oxidative stability of lubricant oil using fiber-coupled fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, 811, pp. 1-12, 2014.
- [8] Stelmaszewski A. Fluorescence method for determination of oil identity, *Opt. App.*, Vol XXXIV, No. 3, pp. 405-418, 2004.
- [9] Wierzcholski K., Miszczak A. Algorytm for variable pseudoviscosity coefficients under experimental basis, *Tribologia*, Vol. 44, No. 4, pp.125-136, 2013 (in Polish).

Emilia Baszanowska, PhD – Assistant Prof. in Physics at the Gdynia Maritime University – Faculty of Marine Engineering.

*Dr Emilia Baszanowska – adiunkt w Katedrze Fizyki na Wydziale Mechanicznym Akademii Morskiej w Gdyni.*

e-mail: [eba@am.gdynia.pl](mailto:eba@am.gdynia.pl)



Zbigniew Otremba, DSc., PhD, – Professor in the Gdynia Maritime University – Faculty of Marine Engineering, head of Physics Department.

*Dr hab. Zbigniew Otremba – profesor Akademii Morskiej w Gdyni, kierownik Katedry Fizyki na Wydziale Mechanicznym.*

e-mail: [zotremba@am.gdynia.pl](mailto:zotremba@am.gdynia.pl)

