

WPŁYW METODY PRZYGOTOWANIA PRÓBEK NA OZNACZANIE ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW W OLEJACH SILNIKOWYCH

W artykule omówiono właściwości i zakres badań olejów silnikowych. Omówiono źródła pochodzenia pierwiastków w olejach oraz przedstawiono znormalizowane metody oznaczania zawartości pierwiastków. Przywołane metody różnią się zakresem oznaczanych pierwiastków i zakresem oznaczanych stężeń. Omówiono sposób przygotowania próbki do pomiaru metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). Metodę ICP-OES wykorzystano do badania zawartości pierwiastków w świeżych i eksploatowanych olejach silnikowych. Porównano wyniki uzyskane dla próbek olejów poddanych mineralizacji na mokro w zamkniętym systemie wspomaganym mikrofalami oraz dla próbek po rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem organicznym. Przedstawiono elementy walidacji metody badawczej oraz wyniki badania zawartości 21 pierwiastków (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sn, Ti, V i Zn) w olejach silnikowych.

WSTĘP

We współczesnym zautomatyzowanym i zmechanizowanym świecie stosowanie środków smarowych jest niezbędne. Środki te stosuje się między innymi w silnikach spalinowych, przekładniach, kołach zębatych, skrzyniach biegów, pompach, wentylatorach, kompresorach, układach hydraulicznych, sprężarkach tłokowych i rotacyjnych i w innych zespołach / urządzeniach [1]. Ich celem jest zredukowanie sił tarcia, występujących pomiędzy dwoma pracującymi powierzchniami, zabezpieczenie tych powierzchni przed przyspieszonym zużyciem oraz odprowadzanie ciepła [2].

1. WŁAŚCIWOŚCI OLEJÓW SMAROWYCH

Wśród podstawowych środków smarowych wymienić można: oleje smarowe, smary plastyczne i smary stałe [3]. Ze względu na odpowiedni stopień płynności, umożliwiające pokrycie pracujących powierzchni, oraz siły przylegania do tych powierzchni, w silnikach samochodowych mają zastosowanie oleje smarowe [2]. Ogólny podział olejów opiera się na źródle pochodzenia bazy olejowej, i obejmuje:

- oleje mineralne, których baza pochodzi wyłącznie z procesu destylacji ropy naftowej,
- oleje syntetyczne, których baza powstała w wyniku złożonych reakcji chemicznych, a struktura została zoptymalizowana w celu uzyskania żądanych właściwości,
- oleje półsyntetyczne – mają tą samą bazę jak oleje mineralne, ale poddano je dalszej obróbce chemicznej, usuwając niepożądane związki.

Obecnie największą wysiłku wkłada się w rozwój i poprawę właściwości olejów syntetycznych. W tym celu stosuje się rozmaite dodatki (tak zwane pakiety dodatków do bazy olejowej), między innymi [4]:

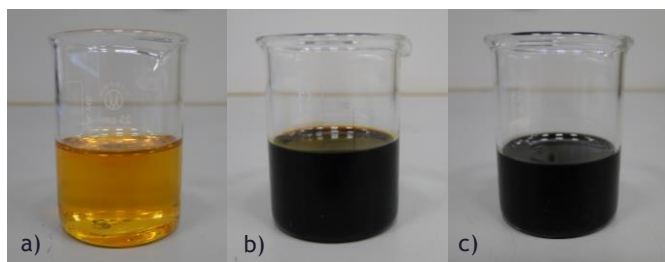
- antyutleniające – zapobiegają tworzeniu się osadów,
- detergenty – utrzymują smarowaną powierzchnię w czystości,
- dyspersanty – utrzymują zanieczyszczenia w formie zawiesiny w oleju,

- przeciwkorozyjne – opóźniają działanie kwaśnych związków pochodzących ze spalin na smarowane powierzchnie,
- opóźniające rdzewienie,
- przeciwpienne,
- przeciwzuzyciowe – redukują tarcie i opóźniają zużycie silnika,
- obniżające temperaturę płynięcia – zapewniają płynność oleju w niskich temperaturach,
- poprawiające wskaźnik lepkości – obniżają współczynnik zmian lepkości wraz z temperaturą,
- dezaktywatory reakcji katalitycznych na powierzchni metali,
- inne.

Ze względu na skomplikowany skład chemiczny olejów silnikowych oraz różne pakiety dodatków, badanie właściwości chemicznych i fizykochemicznych tych olejów jest szerokim zagadnieniem i wymaga zastosowania wielu technik badawczych. Parametry charakteryzujące oleje, szczególnie eksploatowane, to między innymi (podano przykładowe metody badań):

- liczba kwasowa (ang. *Total Acid Number, TAN*) – metoda miareczkowania potencjometrycznego,
- liczba zasadowa (ang. *Total Base Number, TBN*) – metoda miareczkowania potencjometrycznego,
- zawartość wody – metoda Karla-Fishera,
- lepkość w 40°C i 100°C, wskaźnik lepkości – metoda kapilarna,
- zawartość sadzy – metoda spektrometrii w zakresie podczerwieni,
- nitracja i oksydacja - metoda spektrometrii w zakresie podczerwieni,
- jakościowa analiza spektroskopowa - metoda spektrometrii w zakresie podczerwieni,
- zawartość paliwa (ang. *Fuel dilution*) – metoda chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID),
- temperatura zapłonu – metoda zamkniętego tygła,
- wartość pH – metoda potencjometryczna,
- zawartość glikolu - metoda spektrometrii w zakresie podczerwieni lub metoda chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC/FID),
- zawartość chloru – metoda fluorescencji rentgenowskiej,
- skład elementarny (zawartość pierwiastków) – metody omówiono w dalszej części publikacji.

Badania eksploatacyjnych olejów silnikowych pozwalają ocenić stan silnika, stopień jego zużycia, zaplanować czynności pomagające w utrzymaniu i właściwej pracy silnika, zidentyfikować źródło zanieczyszczeń, wnioskować o przyczynach awarii itp. [1]. Porównanie wyglądu oleju świeżego oraz olejów eksploatacyjnych (silnik benzynowy i Diesla) przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Wygląd olej: a) świeży; b) eksploatacyjny – silnik benzynowy; c) eksploatacyjny – silnik Diesla

2. SKŁAD ELEMENTARNY OLEJÓW

Jednym z parametrów, charakteryzujących zarówno stopień zużycia oleju, jak i stan silnika, jest skład elementarny oleju. Badanie składu elementarnego oleju obejmuje oznaczenie stężenia szeregu pierwiastków, przy czym źródła ich pochodzenia są różne (Tabela 1, [1,5,6]).

Część pierwiastków w postaci związków metaloorganicznych jest celowo wprowadzona do oleju w pakiecie dodatków, a ich celem jest poprawa właściwości oleju. Przykładem takich pierwiastków, dodawanych do oleju, są najczęściej cynk, wapń i fosfor (ich stężenia w czystym oleju mogą się kształtować na poziomie 0,1% w przypadku Zn i P oraz 0,2-0,3% w przypadku Ca). Wraz z czasem eksploatacji oleju ich stężenie maleje.

Drugą grupą pierwiastków, obecnych w oleju, są tak zwane pierwiastki zużyciowe. Wraz z czasem eksploatacji ich stężenie może wzrastać, co jest związane z pracą silnika. Typowymi przykładami pierwiastków zużyciowych są: Fe, Cu, Cr, Al, Sn lub Pb, a ich obecność świadczy o zużywaniu się pewnych elementów silnika (Tabela 1).

Innym pierwiastkiem obcym, wpływającym negatywnie na pracę silnika, jest krzem, który może pochodzić z uszczelnień lub, łącznie z glinem, ze środowiska zewnętrznego (pył, kurz). Podwyższona zawartość Na i K, w porównaniu do oleju świeżego, może świadczyć o przedostawaniu się płynu chłodniczego do oleju.

Producenci samochodów mają swoje wewnętrzne specyfikacje odnośnie dopuszczalnej zawartości pierwiastków zużyciowych w olejach. Ogólnie przyjmuje się, że stężenie tych pierwiastków nie powinno przekraczać:

- 30 mg/kg Fe,
- 20 mg/kg w przypadku Pb i Cu,
- 15 mg/kg w przypadku Si,

- 10 mg/kg w przypadku Al,
- 5 mg/kg Sn.

Tab. 1. Źródła pochodzenia pierwiastków w olejach

Pierwiastek	Źródło pochodzenia
Pierwiastki zużyciowe i zanieczyszczenia zewnętrzne	
Si	pył, kurz, uszczelnienia, smary, dodatek do płynu chłodzącego <i>dodatek przeciwpienny (< 15 mg/kg)</i>
Fe	tuleje, zawory, pierścienie, koła zębate, wał korbowy, wał rozrządu, pompa oleju, łożyska, cylindry, popychacze, blok silnika
Cr	pierścienie, tuleje, zawory układu wydechowego, wały
Al	łożyska, szczotki, obudowa, popychacze, kurz (łącznie z Si)
Ni	koła zębate, zawory, wał korbowy, wał rozrządu, zbiornik paliwa, łożyska
Cu	układ chłodzenia, szczotki, łożyska, zawory, złączki, zanieczyszczenia zewnętrzne <i>antyutleniacz</i>
Pb	łożyska, szczotki, tłok, podkładki
Sn	tłok, łożyska, nakładki
Cd	-
Ti	łożyska, turbiny, wały
V	zbiornik paliwa
Zn	części z brązu, powierzchnie ocynkowane
Mo	łożyska, pierścienie tłoka
Mn	składnik stopowy stali
Mg	obudowy, zanieczyszczenia ze środowiska zewnętrznego
Na	zanieczyszczenia wodą morską, detergenty, z układu chłodzenia
K	zanieczyszczenia wodą morską i ze środowiska zewnętrznego, z układu chłodzenia
Dodatki do olejów	
P	przeciwzużyciowy, redukuje powstawanie osadów w komorze spalania, inhibitor korozji, dodatek przeciwzatarciowy
Zn	przeciwzużyciowy, antyutleniacz, inhibitor korozji
Ca	detergent, dyspersant, poprawia alkaliczność
Mg	detergent, dyspersant, poprawia alkaliczność
Ba	inhibitor korozji i rdzewienia, detergent
Mo	inhibitor korozji, dodatek przeciwzatarciowy, smarnościowy
Na	inhibitor korozji
K	inhibitor korozji
B	detergent, dyspersant, antyutleniacz
S	inhibitor korozji, dodatek przeciwzatarciowy, smarnościowy

Badanie olejów silnikowych pod kątem zawartości wymienionych w Tabeli 1 pierwiastków oraz śledzenie trendów i zmian stężeń tych pierwiastków stanowi cenne źródło wiedzy o stanie zarówno silnika, jak i oleju silnikowego.

3. ZNORMALIZOWANE METODY BADAŃ

Badanie zawartości pierwiastków w olejach silnikowych zostało opisane w kilku, głównie amerykańskich normach ASTM (Tabela 2). Opisano sposób przygotowania próbki do pomiaru (Tabela 3) oraz zakres pomiarowy dla poszczególnych pierwiastków. Niewiele jest norm europejskich zajmujących się zagadnieniem analizy pierwiastków w olejach silnikowych, a zakres oznaczanych pierwiastków jest bardzo ograniczony.

Tab. 2. Wykaz norm w badaniach pierwiastków w olejach smarowych

Norma / metoda	Rodzaj próbki	Oznaczone pierwiastki	Zakres pomiarowy	Lit.
optyczna / atomowa spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną – ICP-OES/AES				
ASTM D 5708	świeże oleje i paliwa	Fe Ni V	1 ÷ 10 mg/kg 10 ÷ 100 mg/kg 50 ÷ 500 mg/kg	[7]
ASTM D 5185	eksploatowane oleje smarowe i bazy	Ag Al B Ba Ca Cr Cu Fe K Mg Mn Mo Na Ni P Pb S Si Sn Ti V Zn	5 ÷ 50 mg/kg 6 ÷ 40 mg/kg 4 ÷ 30 mg/kg 0,5 ÷ 4 mg/kg 40 ÷ 9 000 mg/kg 1 ÷ 40 mg/kg 2 ÷ 160 mg/kg 2 ÷ 140 mg/kg 40 ÷ 1 200 mg/kg 5 ÷ 1 700 mg/kg 5 ÷ 700 mg/kg 5 ÷ 200 mg/kg 7 ÷ 70 mg/kg 5 ÷ 40 mg/kg 10 ÷ 1 000 mg/kg 10 ÷ 160 mg/kg 900 ÷ 6 000 mg/kg 8 ÷ 50 mg/kg 10 ÷ 40 mg/kg 5 ÷ 40 mg/kg 1 ÷ 50 mg/kg 60 ÷ 1 600 mg/kg	[8]
ASTM D 4951	oleje smarowe	Ba, B, Ca, Cu, Mg, P, S, Zn	1 ÷ 5 % mas.	[9]
spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali – WD-XRF				
PN-EN ISO 14596	ciekłe przetwory naftowe, dodatki do przetworów naftowych oraz półstałe i stałe przetwory naftowe	S	0,001 ÷ 2,50 % mas. (stężenia oznaczane bezpośrednio)	[10]
PN-EN ISO 14597	przetwory naftowe	Ni V	5 ÷ 100 mg/kg 5 ÷ 1000 mg/kg	[11]
ASTM D 4927	oleje smarowe	Ba Ca P S Zn	0,04 ÷ 8,5 % 0,01 ÷ 1,0 % 0,01 ÷ 0,5 % 0,1 ÷ 4,0 % 0,01 ÷ 0,6 %	[12]
ASTM D 6443	świeże oleje i dodatki	Ca Cl Cu Mg P Zn S	0,02 ÷ 0,40 % 0,02 ÷ 0,20 % 0,01 ÷ 0,05 % 0,05 ÷ 0,20 % 0,02 ÷ 0,25 % 0,02 ÷ 0,25 % 0,02 ÷ 1,00 %	[13]
spektrometria fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii – ED-XRF				
ASTM D 6481	świeże oleje silnikowe	P S Ca Zn	0,02 ÷ 0,3 mg/kg 0,05 ÷ 1,0 mg/kg 0,02 ÷ 1,0 mg/kg 0,01 ÷ 0,3 mg/kg	[14]
atomowa spektrometria absorpcyjna – AAS				
ASTM D 4628	świeże oleje smarowe	Ba Ca Mg Zn	0,005 ÷ 1,0 % 0,002 ÷ 0,3 % 0,002 ÷ 0,3 % 0,002 ÷ 0,2 %	[15]

Badanie zawartości pierwiastków w olejach silnikowych prowadzi się głównie metodami spektrometrii atomowej (emisyjnej, rzadziej absorpcyjnej) lub fluorescencji rentgenowskiej, głównie z dyspersją długości fali. Biorąc pod uwagę fakt, że zakres oznaczanych pierwiastków jest bardzo szeroki, a stężenia wielu z nich nie przekraczają 100 mg/kg (0,01%), konieczne jest zastosowanie metody pomiaru pozwalającej na uzyskanie odpowiednio niskich granic oznaczalności oraz miarodajnych i powtarzalnych wyników.

Z przedstawionego w Tabeli 1 zestawienia wynika, że najbardziej odpowiednią metodą, spełniającą powyższe kryteria jest spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). Metoda ta pozwala na oznaczenie wszystkich pierwiastków, będących przedmiotem zainteresowania, oraz uzyskanie znacznie niższych granic oznaczalności i szerszego zakresu pomiarowego niż fluorescencją rentgenowską. Przykładem może być norma ASTM D 6443 [13] opisująca analizę 7 pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WD-XRF). Stosując metodę opisaną w tej normie można oznaczyć zawartość Ca, Cl, P, Zn i S w stężeniach powyżej 0,02% (> 200 mg/kg), Mg powyżej 0,05% (> 500 mg/kg) i Cu powyżej 0,01% (> 100 mg/kg). Metoda ta została wdrożona do zastosowania w Instytucie Nafty i Gazu dla olejów świeżych [3]. Dla niektórych pierwiastków osiągnięto nieco niższe granice oznaczalności, niż przewidziane normą (Zn > 80 mg/kg, Cu > 70 mg/kg, Mg > 50 mg/kg), dla innych granice oznaczalności były znacznie wyższe (P > 620 mg/kg, Ca > 210 mg/kg).

Przedstawione wyniki badań pozwalają sądzić, że metoda WD-XRF jest nieodpowiednia do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków, a co za tym idzie śledzenia trendów zmian stężeń pierwiastków zużyciowych. Metoda ta jednak nadaje się do oznaczania zawartości pierwiastków będących dodatkami do olejów. Dzięki technice fluorescencji rentgenowskiej możliwe jest analizowanie próbki bezpośrednio, po homogenizacji, ale bez konieczności

wcześniejszego przygotowania (rozcieńczenia, mineralizacji), co stanowi istotną zaletę tej metody. Dodatkowo metoda WD-XRF charakteryzuje się wysoką powtarzalnością pomiaru i stabilnością układu pomiarowego, a wpływ lepkości próbki na wynik pomiaru jest do pominięcia. Wadą fluorescencji rentgenowskiej jest wysoki koszt aparatury oraz czasochłonne przygotowanie metody pomiarowej (właściwe określenie i skorygowanie wpływów międzypierwiastkowych). Przykładowe parametry pomiaru w metodach fluorescencji rentgenowskiej przedstawiono w Tabeli 3.

W celu oznaczenia śladowych zawartości pierwiastków w olejach silnikowych konieczne jest zastosowanie metody ICP-OES. Podstawy metod spektroskopowych ze szczególnym uwzględnieniem spektrometrii emisyjnej, metody przygotowania próbek do pomiaru oraz zasady prowadzenia pomiaru metodą ICP-OES zostały szczegółowo opisane w naszej wcześniejszej publikacji [16].

W przypadku analizy próbek organicznych metodą ICP-OES zawsze niezbędne jest odpowiednie przygotowanie próbki do pomiaru – najczęściej poprzez rozcieńczenie rozpuszczalnikiem organicznym. Rozpuszczalnik ten powinien być odpowiedniej czystości (nie zawierać analizowanych pierwiastków). Najczęściej stosuje się kerozynę, naftę, rzadziej o-ksylen lub mieszaninę izomerów ksylenu. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że analiza próbek rozcieńczanych umożliwia oznaczenie jedynie pierwiastków rozpuszczonych w oleju, a pierwiastki znajdujące się w formie zawiesiny (na przykład będące składnikami sadzy) nie będą analizowane. Sposób rozcieńczania próbek, opisany w normach, został przedstawiony w Tabeli 3. Przy przygotowywaniu próbek i kalibracyjnych roztworów wzorcowych należy zwrócić uwagę, aby wzorce i analizowane próbki miały zbliżoną lepkość, ponieważ jest to parametr krytyczny, wpływający na wydajność rozpylania próbki. Zmiana w wydajności rozpylania próbki w porównaniu do wzorców będzie skutkować niestabilnością pracy plazmy i uzyskiwaniu błędnych lub niepowta-

Tab. 3. Przygotowanie próbki i parametry pomiaru według norm

Rodzaj próbki	Sposób przygotowania próbki do pomiaru	Oznaczone pierwiastki	Metoda pomiaru	Lit.
oleje silnikowe i inne produkty naftowe				
oleje świeże i paliwa	Metoda A: 10 g próbki + rozpuszczalnik organiczny 10 % (m/m); ksyleny, o-ksylen, tetralina lub inne mieszaniny parafinowo-aromatyczne Metoda B: mineralizacja z H ₂ SO ₄ i spalenie w temp. 525 °C, pozostałość rozpuszczona w HNO ₃	Fe, Ni, V	ICP-OES	[7]
eksploatowane oleje smarowe i bazowe	rozcieńczenie próbki wagowo 10x kerozyną, o-ksylenem lub mieszaniną ksylenów, homogenizowanie, wzorzec wewnętrzny: Cd, Co, Y	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Ti, P, Pb, S, Si, Sn, V, Zn	ICP-AES	[8]
oleje smarowe	rozcieńczenie próbki wagowo 10x kerozyną, o-ksylenem lub mieszaniną ksylenów, wzorzec wewnętrzny: Ag, Be, Cd, Co, La, Mn, Pb, Y	Ba, B, Ca, Cu, Mg, P, S, Zn	ICP-AES	[9]
przetwory naftowe	-	Ni, V	WD-XRF	[11]
oleje smarowe	linie: La, Ka, kryształ: LiF(200), Ge, grafit	Ba, Ca, P, S, Zn	WD-XRF	[12]
świeże oleje i dodatki	kryształ: LiF(200), Ge, syntetyczny wielowarstwowy	Ca, Cl, Cu, Mg, P, Zn, S	WD-XRF	[13]
oleje silnikowe świeże	-	P, S, Ca, Zn	ED-XRF	[14]
świeże oleje smarowe	0,25 g próbki + 50 ml kerozyny z potasem (wspomaganie jonizacji)	Ba, Ca, Mg, Zn	AAS	[15]

rzalnych wyników.

Najszerszy zakres oznaczanych pierwiastków w eksploatacyjnych olejach silnikowych został opisany w amerykańskiej normie ASTM D 5185 [8], jednak zakres pomiarowy różni się znacząco dla poszczególnych pierwiastków. Zawartość glinu, zgodnie ze wspomnianą normą, można oznaczyć jedynie w zakresie $6 \div 40$ mg/kg, co może być niewystarczające w przypadku awarii silnika. Podobna sytuacja ma miejsce również w przypadku krzemu lub żelaza. Z drugiej strony, pierwiastki takie jak potas, mangan, tytan, nikiel, ołów lub cyna występują w olejach na niższych poziomach stężeń, niż zakresy przytoczone w normie. Zawartość baru można oznaczać jedynie do 4 mg/kg, co nie pozwala na monitorowanie zmian stężenia tego pierwiastka, ponieważ Ba jako dodatek występuje w olejach zwykle na znacznie wyższych poziomach stężeń.

W celu rzeczywistego śledzenia zmian stężeń pierwiastków w olejach silnikowych w szerokim zakresie konieczne jest zmodyfikowanie istniejących norm.

4. METODYKA I OBIEKT BADAŃ

Badaniom poddano 4 próbki olejów silnikowych eksploatacyjnych, pobieranych po różnym czasie pracy silnika Diesla (olej 1: po 479 godz.; olej 2: po 562 godz.; olej 3: po 625 godz.; olej 4: po 744 godz.).

Celem pracy było:

- określenie, w jakim stopniu zastosowana metoda przygotowania próbek do pomiaru wpływa na uzyskiwane wyniki,
- optymalizacja parametrów pomiaru, aby uzyskać możliwie niskie granice oznaczalności oraz powtarzalne wyniki.

Każdą próbkę oleju silnikowego poddano homogenizacji wspomaganą ultradźwiękami w łaźni wodnej, a następnie pobrano próbkę do badań. Do przygotowania próbek do pomiaru wykorzystano 2 różne metodyki: bezpośrednią i pośrednią (Rys. 2).

Metoda 1 opierała się na znormalizowanej, ale zmodyfikowanej metodzie opisanej w normie ASTM D 5185 [8]. Próbkę do badań rozcieńczono wagowo 10 i 20 razy kerozyną (V-solv o deklarowanej zawartości analizowanych pierwiastków $<0,25$ $\mu\text{g/g}$, VHG Labs, Manchester, USA). Następnie próbkę w formie organicznej poddano analizie metodą ICP-OES.

Metoda 2 oparta była na własnej procedurze badawczej. Próbkę do badań poddano mineralizacji wysokociśnieniowej w zamkniętym systemie mikrofalowym (Speedwave 4, Berghof, Niemcy) w środowisku utleniającym (5 mL HNO_3 , 63%, Merck, 3 mL H_2O_2 , 30%, Merck). W trakcie mineralizacji w naczyniu reakcyjnym kontrolowana jest temperatura i ciśnienie mieszaniny reakcyjnej. Otrzymany roztwór przeniesiono do kolby 25 mL i uzupełniono do kreski wodą dejonizowaną (demineralizator HLP5, Hydrolab, Polska). Próbkę w formie nieorganicznej poddano analizie metodą ICP-OES.

Do oznaczania zawartości pierwiastków w ciekłych paliwach i biopaliwach wykorzystano optyczny spektrometr emisyjny z plazmą indukcyjnie sprzężoną Optima 8300 (PerkinElmer, USA). Spektrometr ten wyposażony jest w plazmę poziomą i system podwójnej obserwacji – w układzie bocznym (radialnie) i osiowym (aksjalnie). Każdy z otrzymanych roztworów badawczych (zarówno z metody 1 jak i metody 2) analizowano minimum trzykrotnie.

Przed przystąpieniem do pomiarów przeprowadzono optymalizację parametrów, tak, aby uzyskać jak najniższe granice wykrywalności oznaczanych pierwiastków, jak najwyższy stosunek sygnału do tła, powtarzalne pomiary oraz stabilną pracę plazmy. Zoptymalizowano: przepływ gazu plazmowego, przepływ gazu pomocniczego, przepływ gazy przez rozpylacz, moc plazmy, sposób obserwacji plazmy. Dla większości oznaczanych pierwiastków zastosowano 2-3

linie analityczne, za wyjątkiem: Al, B, Cr, K i Na. W przypadku potasu i fosforu zastosowano podwójną obserwację plazmy (zarówno bocznie, jak i osiowo).

Dla każdego z oznaczanych pierwiastków przygotowano 4-punktowe krzywe kalibracyjne na podstawie pomiaru wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych, przygotowanych poprzez rozcieńczenie roztworu podstawowego tych pierwiastków:

- metoda 1: w formie metaloorganicznej o stężeniu 100 mg/kg każdy (WM-22-10x-100, AccuStandard). Współczynnik korelacji liniowej dla większości pierwiastków wynosił $> 0,9995$, za wyjątkiem: Na ($r^2 = 0,9989$). Obliczone granice oznaczalności wynosiły: 0,1 mg/kg dla Al, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Ti, V i Zn; 0,3 mg/kg dla Cr; 0,5 mg/kg dla B, K, Mo, Na, Ni, P i Sn; 1 mg/kg dla S.
- metoda 2: w formie soli nieorganicznych o stężeniu 1000 mg/kg każdy (Merck IV, Merck). Współczynnik korelacji liniowej dla większości pierwiastków wynosił $> 0,9995$, za wyjątkiem: Cr ($r^2 = 0,9985$), Cu ($r^2 = 0,9971$) i Ni ($r^2 = 0,9987$). Obliczone granice oznaczalności wynosiły: 0,1 mg/kg dla Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Ni, V i Zn; 0,5 mg/kg dla: Al, Cr, K, Mn, Mo, Na, Pb, Si i Ti; 1 mg/kg dla B, Sn, P; 5 mg/kg dla S.

Poprawność opracowanej metody sprawdzono badając między innymi powtarzalność pomiaru, odzysk metodą dodatku wzorca i poprawność przygotowania krzywych kalibracyjnych.

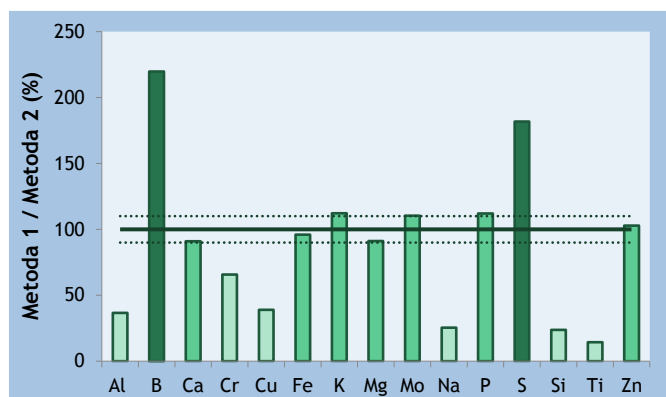


Rys. 2. Schemat blokowy metod przygotowania próbki do pomiaru

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

Wyniki uzyskane w trakcie opisywanego eksperymentu dla poszczególnych próbek olejów i dla dwóch metod przygotowania próbek zostały przedstawione w Tabeli 4. Są to wyniki uśrednione z minimum trzech powtórzeń pomiaru.

Stwierdzono, że oznaczone stężenia pierwiastków: Ca, Fe, K, Mg, Mo, P i Zn były niezależne od zastosowanej metody przygotowania próbek do pomiaru. Zarówno w metodzie 1 jak i metodzie 2 dla tych pierwiastków uzyskano zbliżone wyniki. Obliczono współczynnik zmienności stężenia dla każdego pierwiastka na podstawie stosunku wartości stężenia z roztworu po rozcieńczeniu rozpuszczalnikiem organicznym do wartości stężenia z roztworu po mineralizacji. Uzyskane wartości wynosiły średnio: 91,0% dla Ca, 96,0% dla Fe, 112,2% dla K, 91,2% dla Mo, 112,0% dla P i 102,9% dla Zn (graficzna ilustracja na Rys. 3). Na podstawie przedstawionych danych można wnioskować, że wpływ metody przygotowania próbek na oznaczenie zawartości wapnia, żelaza, potasu, magnezu, molibdenu, fosforu i cynku w olejach silnikowych jest pomijalny.



Rys. 3. Porównanie wyników w zależności od metody przygotowania próbki

Zupełnie inaczej sytuacja przedstawia się w przypadku pozostałych pierwiastków. Wykorzystanie metody 2 pozwoliło na uzyskanie znacznie wyższych wyników w przypadku Al, Si, Cr, Cu, Na i Ti. Współczynniki zmienności stężeń dla tych pierwiastków, obliczonych jak poprzednio, wynosiły średnio: 36,7% dla Al, 65,8% dla Cr, 39,0% dla Cu, 25,4% dla Na, 23,8% dla Si i 14,4% dla Ti (Rys. 3). Uzyskane wyniki oznaczają, że w celu oznaczenia całkowitej zawartości tych pierwiastków w próbce oleju eksploatowanego konieczne jest zastosowanie metody 2 przygotowania próbki do pomiaru. W trakcie mineralizacji wysokociśnieniowej następuje całkowity rozkład substancji organicznej i jej uwolnienie w postaci tlenków azotu i węgla, a oznaczane pierwiastki zostają przeprowadzone do roztworu. Dzięki temu składniki stałe, zawieszane w oleju na przykład w postaci sadzy, zostają rozpuszczone i w postaci

homogenicznej próbki nieorganicznej podawane są do układu wprowadzania próbki spektrometru. W przypadku metody 1 próbka nie jest poddawana mineralizacji, a jedynie rozcieńczeniu, w związku z tym cięższe cząstki (> 8 µm, [16]) obecne w próbce są separowane w komorze mgielnej i odprowadzane do ścieków. Tymi cząstkami mogą być na przykład cząstki sadzy, na których powierzchni mogą być adsorbowane między innymi sód, glin i krzem. W olejach pobieranych z silników Diesla zawartość sadzy może wynosić nawet kilka procent, zatem różnica między całkowitym stężeniem wspomnianych pierwiastków, a stężeniami tych pierwiastków w formie rozpuszczonej może być znacząca.

Metoda 1 pozwoliła na uzyskanie znacznie wyższych rezultatów w przypadku B, S i Mn. Współczynniki zmienności stężeń dla tych pierwiastków wynosiły średnio: 219,8% dla B i 181,9% dla S. Stężenie Mn było ponad 100 x wyższe, gdy zastosowano metodę 1 w porównaniu do metody 2. Prawdopodobną przyczyną tak znaczących różnic w stężeniach był wpływ lotności składników oznaczanych składników, które w przypadku rozcieńczenia rozpuszczalnikiem organicznym dłużej przebywały w komorze mgielnej spektrometru, niż w przypadku metody 2.

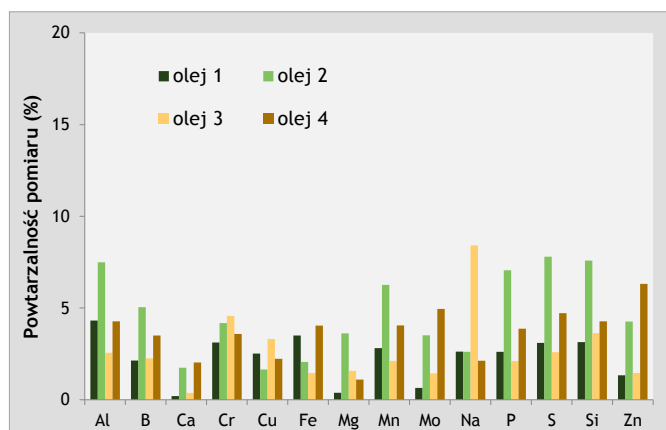
Porównano również powtarzalność pomiaru, wyrażoną jako względne odchylenie standardowe, dla wszystkich pierwiastków i dwóch metod przygotowania próbek (Rys. 4 i 5). W przypadku metody 1 najlepszą powtarzalność pomiaru uzyskano dla Ca (1,1%), Mg (1,7%), Cu (2,4%), Mo (2,6%) i Fe (2,8%). Najgorszą powtarzalność pomiaru uzyskano dla Ti (11,9%), K (16,1%) i Ni (26,4%). Średnia powtarzalność pomiaru metody 1, obliczona dla wszystkich mierzonych pierwiastków, wynosiła 6,0% (3,3% bez K, Ti i Ni).

Tab. 4. Wyniki pomiarów w zależności od metody przygotowania próbek

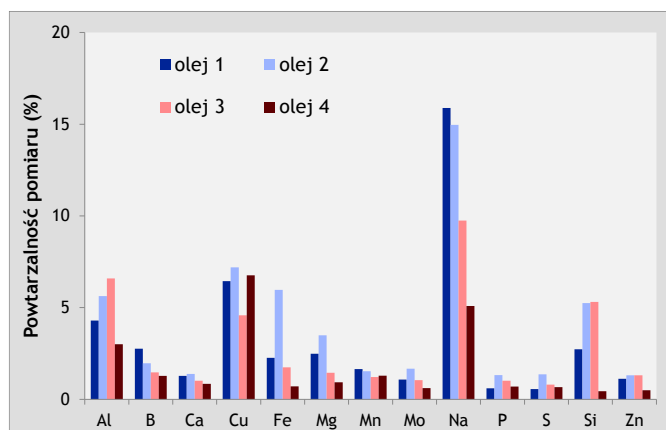
Pierwiastek	olej 1		olej 2		olej 3		olej 4	
	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 1	Metoda 2	Metoda 1	Metoda 2
Al	13,6	35,4	12,8	39,9	14,8	40,5	16,9	42,3
B	183	78,2	183	86,7	196	89,3	173	80,1
Ba	< 0,1	0,33	< 0,1	0,37	< 0,1	0,31	< 0,1	0,16
Ca	2030	2253	2152	2331	2200	2427	2373	2793
Cr	1,25	1,98	1,23	4,07	1,44	2,72	1,72	1,74
Cu	1,03	2,94	0,99	3,56	0,94	3,04	1,19	2,01
Fe	23,4	21,9	19,8	27,8	19,1	22,1	21,2	21,2
K	4,47	4,91	3,00	2,50	2,80	2,90	3,40	2,80
Mg	6,74	8,63	6,70	7,65	7,44	7,68	8,32	8,07
Mn	0,57	< 0,5	0,51	< 0,5	0,56	< 0,5	0,64	< 0,5
Mo	691	611	679	622	742	678	822	748
Na	4,14	17,9	4,80	18,7	4,54	23,3	9,24	16,5
Ni	0,30	< 0,1	0,34	< 0,1	0,45	< 0,1	0,41	< 0,1
P	788	664	790	706	896	738	998	838
Pb	< 0,1	1,73	< 0,1	1,40	< 0,1	3,03	< 0,1	0,68
S	4064	2245	4565	2335	4382	2452	4424	2556
Si	9,46	23,3	9,56	67,1	11,7	48,8	13,6	105
Sn	< 0,5	1,95	< 0,5	2,90	< 0,5	3,43	< 0,5	< 1,0
Ti	0,14	1,51	0,31	3,00	0,22	0,36	0,21	1,51
V	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zn	915	868	896	892	984	957	1118	1027

W przypadku metody 2 najlepszą powtarzalność pomiaru uzyskano dla S (0,8%), P (0,9%), Ca i Zn (1,1%), B (1,9%) i Mg (2,1%). Najgorszą powtarzalność pomiaru uzyskano dla Na (11,4%), Ba i Ti (15,1%), Pb (16,5%) i Cr (31,6%). Średnia powtarzalność pomiaru metody 2, obliczona dla wszystkich mierzonych pierwiastków, wynosiła 7,0% (3,0% bez Ba, Pb, Cr i Ti).

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń stwierdzono, że powtarzalność pomiaru nie była zależna od zastosowanej metody przygotowania próbek dla: Al, B, Ca, Fe, Mg, Si i Ti. Znacznie lepszą powtarzalność pomiaru dla Cr i Na uzyskano w metodzie 1, natomiast dla Mn, Mo, P, S i Zn w metodzie 2.



Rys. 4. Powtarzalność pomiaru w zależności od oznaczanego pierwiastka – metoda 1



Rys. 5. Powtarzalność pomiaru w zależności od oznaczanego pierwiastka – metoda 2

Stwierdzono również, że stężenia poszczególnych pierwiastków są bardzo zbliżone w 4 badanych próbkach eksploatowanych olejów silnikowych. Na tej podstawie uśredniono stężenia uzyskane dla każdej metody przygotowania próbek oraz obliczono odchylenie standardowe odtwarzalności pomiędzy poszczególnymi próbkami oleju (Tabela 5). Wartość względnego odchylenia standardowego w przypadku obu metod dla badanych pierwiastków wynosiła mniej niż 20%, przy czym dla większości pierwiastków wynosiła mniej niż 10%.

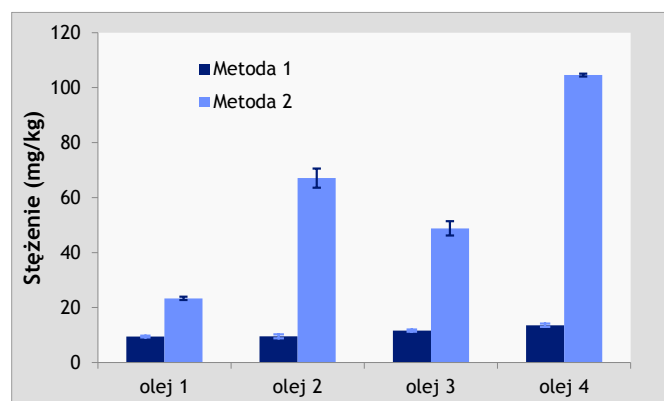
Wyjątek stanowił krzem, którego stężenie w trakcie testu rosło, co jest wyraźnie widoczne w przypadku zastosowania metody 2 przygotowania próbek do pomiaru (Rys. 6). W przypadku metody 1 zmienność stężeń, wyrażona jako względne odchylenie standardowe powtarzalności, wynosiła 18,2%, a w przypadku metody 2 – 47,4%. Niższa wartość w przypadku próbki oleju 3 może mieć zwią-

zek z powtarzalnością pobierania próbek oleju z silnika lub powtarzalnością przygotowania próbki do pomiaru.

Tab. 5. Uśredniona zawartość pierwiastków w badanych olejach

Pierwiastek	Metoda 1	Metoda 2
Al	14,5 ± 1,8	39,5 ± 3,0
B	184 ± 9	83,6 ± 5,3
Ba	< 0,1	0,34 ± 0,09
Ca	2127 ± 88	2337 ± 87
Cr	1,4 ± 0,2	2,1 ± 0,5
Cu	1,0 ± 0,1	2,7 ± 0,5
Fe	21,0 ± 1,9	21,7 ± 0,5
K	3,1 ± 0,3	2,7 ± 0,2
Mg	7,3 ± 0,8	8,0 ± 0,5
Mn	0,57 ± 0,05	0,04 ± 0,01
Mo	734 ± 65	665 ± 63
Na	4,5 ± 0,3	17,7 ± 1,1
Ni	< 0,1	< 0,1
P	825 ± 62	736 ± 74
Pb	< 0,1	1,6 ± 0,2
S	4359 ± 212	2397 ± 136
Si	11,0 ± 2,0	46,4 ± 22,0
Sn	< 0,5	2,8 ± 0,7
Ti	0,22 ± 0,07	1,5 ± 0,1
V	< 0,1	< 0,1
Zn	932 ± 46	906 ± 46

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że w trakcie prowadzonego testu nie nastąpiła awaria silnika lub też nadmierne jego zużycie, ponieważ stężenia pierwiastków kształtowały się na zbliżonym poziomie. Wzrost stężenia krzemu może być spowodowany przedostawaniem się smarów lub materiału uszczelki do oleju. Wzrost ten nie jest spowodowany przedostawaniem się pyłu / kurzu do oleju, ponieważ nie obserwowano równocześnie wzrostu stężenia glinu.



Rys. 6. Zmiany stężenia krzemu w czasie eksploatacji silnika

PODSUMOWANIE

Opracowano, zoptymalizowano i przeprowadzono walidację metody oznaczania 21 pierwiastków w świeżych i eksploatowanych olejach silnikowych, pozwalającą na śledzenie zmian stężeń pierwiastków zużyciowych i dodatków do olejów. Do przygotowania próbek do pomiaru wykorzystano dwie metody: bezpośrednią, opartą na rozcieńczeniu próbki rozpuszczalnikiem organicznym i pośrednią, opartą na mineralizacji próbki w środowisku utleniającym. Stwierdzono, że oznaczone stężenia Ca, Fe, K, Mg, Mo, P i Zn nie zależały od zastosowanej metody przygotowania próbek do

pomiaru. Stosunek stężeń uzyskanych różnymi metodami dla tych pierwiastków wynosił (90-110)%. Metoda 2, oparta na całkowitym rozkładzie próbki, pozwoliła na uzyskanie znacznie wyższych wyników dla Al, Si, Cr, Cu, Na i Ti (całkowite rozpuszczenie składników stałych i przeprowadzenie do roztworu). Metoda 1, oparta na rozcieńczeniu próbki rozpuszczalnikiem organicznym, pozwoliła na uzyskanie znacznie wyższych rezultatów w przypadku oznaczania B, S i Mn (prawdopodobny wpływ lotności składników). Powtarzalność pomiaru dla większości pierwiastków była zbliżona i nie zależała od zastosowanej metody przygotowania próbki. Uzyskane wyniki potwierdzają przydatność obu metod do oznaczenia zawartości 21 pierwiastków w olejach silnikowych na różnych poziomach stężeń, przy czym metoda 1 jest bardziej odpowiednia do oznaczania składników rozpuszczonych w oleju, natomiast metoda 2 pozwala na oznaczenie całkowitej zawartości badanych pierwiastków (zarówno w formie rozpuszczonej, jak i zawiesiny).

PODZIĘKOWANIA

Autorzy publikacji składają podziękowania mgr inż. K. Malarz-Szpak i M. Niehrebeckiej za pomoc w realizacji badań.

BIBLIOGRAFIA

1. *Basics of oil analysis*, Analyst, Inc. 2008, 1-15.
2. Evans J. S., *How does oil work*, "Technical Bulletin" WearCheck 2002, nr 23, 1-8.
<http://www.wearcheck.co.za/downloads/bulletins/bulletin/tech23.pdf>
3. Jędrychowska S., Wieczorek A., *Analiza wielopierwiastkowa środków smarowych z wykorzystaniem techniki spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali*, „Nafta-Gaz” 2013, nr 6, 476-485.
4. Evans J. S., *Why are there so many oils?*, "Technical Bulletin" WearCheck 2003, nr 27, 1-8.
<http://www.wearcheck.co.za/downloads/bulletins/bulletin/tech27.pdf>
5. Polaris Laboratories LLC, www.polarislabs.com
6. Tung S. C., Totten G. E., *Automotive lubricants and testing*, SAE International 2012.
7. ASTM D 5708-12: *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry*.
8. ASTM D 5185-13: *Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)*.
9. ASTM D 4951-14: *Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.

10. PN-EN ISO 14596:2009: *Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości siarki. Metoda rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej z dyspersją fali*.
11. PN-EN ISO 14597:2005: *Przetwory naftowe. Oznaczanie zawartości niklu i wanadu. Metoda fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fali*.
12. ASTM D 4927-14: *Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components - Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*.
13. ASTM D 6443-14: *Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)*.
14. ASTM D 6481-14: *Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy*.
15. ASTM D 4628-14: *Standard Test Method for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry*.
16. Faber J., Brodzik K., Szary J., *Badania składu pierwiastkowego paliw i biopaliw*, "TTS – Technika Transportu Szynowego" 2015, nr 12, 478-483.

The influence of sample preparation on elements contents determination in engine oils

In present paper properties of engine oils and range of oil analysis are discussed. Sources of elements in oil and normalized test methods of elements determination are presented. Mentioned methods differ in the range of determined elements and range of their concentrations. The method of sample preparation to subsequent analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) is described. ICP-OES method was used to analysis of elements contents in fresh and used engine oils. The results obtained for samples after wet mineralization in closed microwave-assisted system and for samples diluted with organic solvent are compared. Test method validation and results of analysis of 21 elements (Al, B, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Sn, Ti, V and Zn) in engine oils are presented.

Autorzy:

dr inż. **Joanna Faber** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Bielsku-Białej, Zakład Materiałoznawstwa, e-mail: joanna.faber@bosmal.com.pl

dr inż. **Krzysztof Brodzik** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. w Bielsku-Białej, Zakład Materiałoznawstwa