

Anna Kowalczyk

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Badania nad wpływem rozpuszczalnika na wiarygodność wyników oznaczenia liczby zasadowej

Przeanalizowano wyniki międzynarodowych badań okrężnych organizowanych przez IIS (Institute for Interlaboratory Studies) z okresu ostatnich sześciu lat pod kątem precyzji metod oznaczania całkowitej liczby zasadowej (CLZ). Badania 25 próbek świeżych olejów silnikowych oraz 6 próbek olejów silnikowych z eksploatacji wykonano trzema znormalizowanymi metodami badawczymi, różniącymi się składem użytego rozpuszczalnika. W zależności od zastosowanej metodyki badawczej zauważono różnice rozpuszczalności badanych próbek, co w rezultacie skutkuje uzależnieniem otrzymanego wyniku, czyli liczby zasadowej, od zastosowanego rozpuszczalnika.

Słowa kluczowe: CLZ – całkowita liczba zasadowa, miareczkowanie potencjometryczne, rozpuszczalnik, olej smarowy, olej silnikowy, olej świeży, olej z eksploatacji.

Studies on the influence of solvent on the reliability of the results determined for the base number

The results of international round robin tests organized by the IIS (Institute for Interlaboratory Studies) within the period of the past six years were analyzed in terms of precision for the determination of the Total Base Number (TBN). The tests were performed for the determination of the base number by three standardized research methods, differing in the solvent used, for 25 samples of fresh/unused motor oils, and 6 samples of used motor oils. Differences in the solubility of samples tested according to these methods were observed. The TBN value obtained results from the solvent used.

Key words: TBN – total base number, potentiometric titration, solvent, lubricating oil, motor oil, unused/fresh oil, used oil.

Wstęp

Całkowita liczba zasadowa (CLZ, ang. TBN – *total base number*) jest jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących właściwości eksploatacyjne olejów silnikowych. Jest ona wykorzystywana zarówno w badaniach nad technologią produkcji tych olejów, jak i przy monitorowaniu stanu ich zużycia podczas eksploatacji. Jednak niejednokrotnie przy stosowaniu różnych znormalizowanych metod oznaczania CLZ w przypadku olejów silnikowych napotyka się problemy. Zdarza się bowiem, że wyniki oznaczania otrzymywane dla tego samego materiału badawczego, ale zgodnie z różnymi znormalizowanymi procedurami badawczymi są rozbieżne.

Różnice te najprawdopodobniej wynikają z zastosowania w poszczególnych procedurach analitycznych rozpuszczalników o różnym składzie chemicznym, co jest efektem wycofania z użycia w analityce chemicznej chlorobenzenu, jako związku szkodliwego dla zdrowia i środowiska naturalnego.

Wartość CLZ jest jednym z szerzej stosowanych parametrów charakteryzujących jakość olejów silnikowych, a także obecnych w nich określonych grup dodatków uszlachetniających. Umożliwia ona określenie zdolności oleju smarującego silnik do zobojętniania substancji kwaśnych, tworzących się podczas spalania paliwa (np. SO_2 i SO_3), a także pozwala na

pośrednią ocenę właściwości dyspergujących oleju w odniesieniu do emitowanych cząstek stałych (sadza). Monitorowanie poziomu CLZ pozwala na ocenę wyczerpywania się, w miarę eksploatacji, określonych grup dodatków uszlachetniających. Utrzymanie wartości CLZ na odpowiednim poziomie, czyli zabezpieczenie tak zwanej rezerwy alkalicznej, zapewnia zatem zarówno ochronę metalowych części silnika przed korozją, jak i zachowanie zdolności dyspersyjnych oleju silnikowego.

CLZ jest wyrażana jako ilość mg KOH równoważna ilości zasadowych składników oleju silnikowego zawartych w 1 g oleju smarowego.

Oleje silnikowe są złożonymi mieszaninami oleju bazowego i dodatków uszlachetniających. Olej bazowy stanowią odpowiednie mieszaniny węglowodorów, najczęściej pochodzące z przeróbki ropy naftowej. Ze względu na swoją budowę chemiczną olej bazowy w warunkach oznaczania CLZ wykazuje charakter obojętny.

Dodatki uszlachetniające są zwykle stosowane w pakietach złożonych z kilku substancji organicznych, których zadaniem jest poprawa właściwości oleju bazowego tak, aby spełniał on rygorystyczne wymogi stawiane przez producentów silników samochodowych.

Wprowadzane dodatki modyfikują właściwości reologiczne oleju, poprawiają jego właściwości smarne oraz chronią zawarte w oleju bazowym węglowodory przed procesami utleniania itp.

Zastosowanie odpowiedniego pakietu dodatków gwarantuje otrzymanie oleju silnikowego charakteryzującego się

złożonymi przez producenta parametrami, zapewniającymi właściwą pracę silnika.

Badania nad wpływem metody oznaczania CLZ na wyniki oznaczeń podjęto w wyniku własnych obserwacji zebranych podczas monitoringu zużycia składników aktywnych olejów silnikowych oraz informacji o podobnych problemach analitycznych uzyskanych przez inne laboratoria wykonujące podobne oznaczenia. Dodatkową przesłanką były rezultaty badań biegłości laboratoriów w zakresie oznaczania CLZ, publikowanych przez IIS [2], omówione w dalszej części pracy. Założono zbadanie wyników oznaczania CLZ w populacji około 30 próbek olejów silnikowych: świeżych i pochodzących z eksploatacji. Jako procedury analityczne przyjęto trzy normy:

- 1) stosowaną dotychczas normę PN-76/C-04163 [8], w której stosowano chlorobenzen,
- 2) nowo wprowadzoną normę PN-ISO 3771:2011 [9], bez zastosowania chloropochodnych oraz
- 3) normę ASTM D2896-11 [7], oferującą kilka procedur analitycznych, między innymi procedurę z zastosowaniem chlorobenzenu.

Z tej ostatniej normy wybrano metodę z rozpuszczalnikiem alternatywnym, będącym mieszaniną kwasu octowego i ksylenów. W trakcie pracy porównano uzyskane wyniki oznaczeń liczb zasadowych, a także poczyniono obserwacje związane z przebiegiem analizy i zjawiskami zachodzącymi podczas miareczkowania.

Metody oznaczania

Na wstępie należy zauważyć, że wszystkie znormalizowane procedury oznaczania liczby zasadowej są prowadzone w roztworach niewodnych, co wymusza charakter badanych próbek olejów silnikowych, które są produktami naftowymi, nierozpuszczalnymi w wodzie.

Jak wiadomo [1], pomiary elektrochemiczne w roztworach niewodnych są trudne i znane jest zjawisko zmienności potencjałów elektrodowych, związane zarówno ze składem środowiska reakcji elektrochemicznej, jak i z wpływem wilgoci (również sorbującej się z otoczenia). W przypadku potencjometrii w roztworach elektrolitów niewodnych mamy zwykle do czynienia z jonowym mechanizmem przenoszenia ładunku. W roztworach rozcieńczonych, spełniających prawo Kohlrauscha o niezależnym przemieszczaniu się jonów, można wykorzystać równania teorii Debye'a, niemniej jednak uzyskiwane wyniki miareczkowań mogą zależeć od znacznej liczby czynników, wpływających na ich jakość.

Oznaczanie liczby zasadowej polega na wyznaczeniu punktu przegięcia na krzywej zależności zmian potencjału elektrody pomiarowej (szklana) względem potencjału

elektrody odniesienia, którą może być elektroda kalomelowa lub chlorosrebrowa, od objętości wprowadzanego czynnika miareczkującego, zawierającego donor protonów – kwas mineralny. Krzywa ta obrazuje zależność siły elektromotorycznej ogniwa złożonego z wymienionych elektrod zanurzonych w roztworze próbki miareczkowanej w wybranym rozpuszczalniku – od wprowadzanej objętości roztworu titranta (kwas chlorowy(VII) w bezwodnym kwasie octowym), w wyniku czego następuje zobojętnienie zasadowych składników oleju silnikowego i ustalenie nowego potencjału równowagowego ogniwa.

Roztwór kwasu nadchlorowego o znanym stężeniu jest wprowadzany periodycznie z określoną szybkością dozowania do badanej próbki oleju silnikowego, rozpuszczonej w zdefiniowanym w normie rozpuszczalniku, którego stałym komponentem jest bezwodny kwas octowy. Istotne elementy procedur analitycznych wskazano na rysunku 1.

Ten przegląd procedur wskazuje, że podstawową różnicą między nimi jest wykorzystywany rozpuszczalnik, stanowiący środowisko reakcji elektrochemicznej,

PN-76/C-04163	PN-ISO 3771:2011	ASTM D2896-11
Rozpuszczalnik		
2 obj. chlorobenzen	6 obj. toluen	2 obj. chlorobenzen
1 obj. bezw. kwas octowy	3 obj. bezw. kwas octowy	1 obj. bezw. kwas octowy
	1 obj. aceton	
	Rozpuszczalnik alternatywny:	
	2 obj. ksyleny	
	1 obj. bezw. kwas octowy	
	*aceton (dodatek do ilości ok. 10%)	
Ilość rozpuszczalnika		
120 ml	60–100 ml	A 120 ml lub B 60 ml
Elektroda		
Szklana pH – kalomelowa	Szklana pH – Ag/AgCl	Szklana pH – Ag/AgCl

Rys. 1. Zestawienie różnic znormalizowanych procedur oznaczania CLZ

przebiegającej w środowisku niewodnym. Wspólnym elementem wszystkich rozpuszczalników jest bezwodny kwas octowy, którego zastosowanie powoduje zrównanie mocy komponentów zasadowych oleju i utworzenie na krzywej miareczkowania wspólnego punktu ich zobojętnienia.

Podstawą technik elektrochemicznych, w szczególności potencjometrycznych, są reakcje biegnące z udziałem jonów utworzonych z badanego analitu. Zatem podstawowymi wymaganiami odnośnie do środowiska reakcji są: zdolność do rozpuszczenia badanej próbki, zdysocjowanie oznaczanych komponentów i utworzenie odpowiednich

jonu amoniowego. Do tego rodzaju substancji można zaliczyć dodatki uszlachetniające dwóch rodzajów: inhibitory utleniania o charakterze amin oraz bezpopiołowe dodatki dyspergująco-myjące typu poliaminoamidów(-imidów) alkenylobursztynowych.

W przypadku pierwszej grupy związków podczas reakcji z silnym kwasem nieorganicznym (kwas nadchlorowy) następuje reakcja wymiany, powstaje sól metalu, a utworzony kwas węglowy opuszcza środowisko reakcji w formie ditlenku węgla. Związki polimeryczne zawierające zasadowe struktury azotowe tworzą sole amoniowe pozostające w roztworze.

jonów [4]. W przypadku oznaczania CLZ, charakteryzującej zawartość w próbce substancji zasadowych, akceptorów protonu, reakcji mogą ulegać stosowane dodatki uszlachetniające, praktycznie dwóch rodzajów. Pierwszym są nadzasadowe dodatki dyspergująco-myjące, zawierające tzw. rezerwę alkaliczną, typu alkilo-arylosulfonianów wapnia i/lub magnezu, w których źródłem zasadowości jest metal związany najczęściej w formie struktur poliwęglanowych lub koloidalnych węglanów stabilizowanych solą obojętną. Do tej grupy dodatków można również zaliczyć nadzasadowe pochodne alkilofenolanów, siarkowanych alkilofenolanów czy alkilosalicylanów wapnia i magnezu. Drugą grupą dodatków o zasadowym charakterze są związki zawierające struktury aminowe czy poliaminowe, w których atom azotu może być akceptorem protonu, z wytworzeniem

Analiza raportów Instytutu Badań Laboratoryjnych

Dla oceny precyzji oznaczania CLZ w szerszej skali przeanalizowano raporty ze światowych międzynarodowych badań okrężnych organizowanych przez IIS (ang. *Institute for Interlaboratory Studies*) z okresu ostatnich sześciu lat (2008–2013). Prezentowane przez IIS wyniki badań okrężnych różnych znormalizowanych procedur analitycznych są cennym materiałem porównawczo-statystycznym, co wykorzystano wcześniej w pracy Krasodomskiego i Kwinty [5]. Zauważono, że obserwuje się tu również wyraźne problemy, jakie stwarza oznaczanie CLZ, zarówno dla próbek świeżych olejów silnikowych, jak i olejów z eksploatacji, metodami, w których wyeliminowano ze składu rozpuszczalnika chlorobenzen, co pokazano w tablicach 1 i 2.

W tablicy 1 przedstawiono zestawienie wartości odtwarzalności (*R*) oznaczania liczby zasadowej próbek olejów świeżych analizowanych w toku badań okrężnych organizowanych przez IIS w latach 2008–2013 [3] – z wartością odtwarzalności metody ASTM D2896-11 [7].

Przedstawione dane wskazują, że wartość odtwarzalności oznaczania CLZ oszacowana w badaniach biegłości laboratoriów jest większa o 30% do 70% od wskazanej w normie ASTM D2896. Niestety, w raportach z badań nie określono stosowanej wersji procedury oznaczania.

Analogiczne dane dla badań olejów z eksploatacji prowadzonych w tym samym okresie przez IIS [3] zestawiono w tablicy 2.

Można zauważyć, że precyzja pomiarów prowadzonych dla olejów z eksploatacji również przekracza zakres deklarowanych w normie ASTM D2896 wartości granicznych.

Problematyczność wyników oznaczania liczby zasadowej olejów smarowych technikami miareczkowania potencjometrycznego i ich zależności od środowiska reakcji przedstawiono szczegółowo w pracy Lashkhiego i współpracowników [6], w której określono również wpływy poszczególnych komponentów pakietów uszlachetniających na wynik oznaczania. Wskazano tu, że obecność polimerycznych dodatków takich jak modyfikatory lepkości może powodować obniżenie wyniku oznaczenia. Również polimery, charakteryzujące się podwyższoną rozpuszczalnością w oleju i zdolnością do tworzenia stabilnych roztworów koloidalnych, po zmieszaniu z detergentami stanowiącymi rezerwę alkaliczną mogą ją obniżyć, w rezultacie tworzenia asocjatów, w których może występować ekranowanie struktur o charakterze zasadowym.

Tablica 1. Wartości odtwarzalności (*R*) oznaczeń CLZ olejów świeżych [3]

Rok	n*	Średni wynik	<i>R</i> z badań		<i>R</i> według ASTM D2896	
		mg KOH/g	mg KOH/g	%	mg KOH/g	%
2008	29	114,77	13,65	11,9	8,03	7,0
2009	36	15,88	1,44	9,1	1,11	7,0
2010	50	16,39	1,50	9,2	1,15	7,0
2011	41	16,16	1,02	6,3	1,13	7,0
2012	46	8,19	0,91	11,1	0,57	7,0
2013	38	10,70	1,15	10,7	0,75	7,0

*n – liczba laboratoriów uczestniczących w badaniu

Tablica 2. Wartości odtwarzalności (*R*) oznaczeń CLZ olejów z eksploatacji [3]

Rok	n*	Średni wynik	<i>R</i> z badań		<i>R</i> wg ASTM D2896	
		mg KOH/g	mg KOH/g	%	mg KOH/g	%
2008	39	6,98	0,81	11,6	0,49	7,0
2009	36	10,14	0,81	8,0	0,71	7,0
2010	35	3,18	0,81	25,5	0,22	7,0
2011	37	9,38	0,99	10,6	0,66	7,0
2012	42	7,57	0,67	8,9	0,53	7,0
2013	43	11,71	1,39	11,9	0,82	7,0

*n – liczba laboratoriów uczestniczących w badaniu

Badania własne. Wybór obiektów badania i uzyskane wyniki

Do badań wybrano próbki handlowych, ogólnie dostępnych, świeżych olejów silnikowych, obejmując możliwie najszerszy zakres klas lepkościowych: od 0W-40 do 20W-50. Badaniom poddano również próbki olejów silnikowych z eksploatacji, o różnym stopniu zużycia.

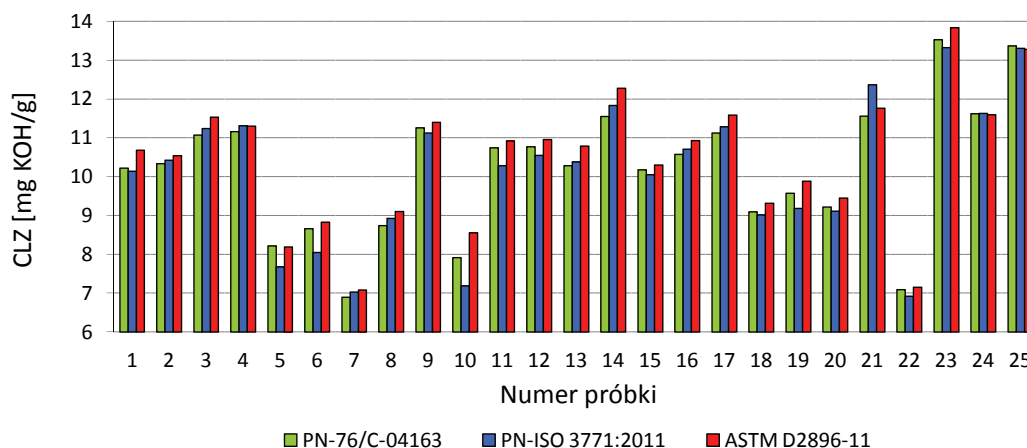
Wyniki oznaczeń CLZ dla próbek olejów smarowych świeżych przedstawiono w formie wykresu na rysunku 2.

Każdy słupek na wykresie odpowiada wartości średniej CLZ otrzymanej w wyniku dwóch powtórzeń oznaczenia. Poszczególnym metodom oznaczania CLZ przyporządkowano różne barwy słupków. Można zauważyć, że rozbieżność pomiędzy wynikami uzyskiwanymi kolejnymi metodami jest znacznie zróżnicowana. Wartości wyników oznaczenia CLZ niektórych próbek niemal nie wykazują różnic (np. próbki 2, 4, 24), niezależnie od zastosowanej metody, natomiast w wielu przypadkach różnica oznaczeń jest znaczna, niekiedy przekracza wartości odtwarzalności metod (np. próbka 10). Należy stwierdzić, że zakres wartości granicznych, w którym można spodziewać się rzeczywistego wyniku CLZ dla niektórych próbek, przy zamiennym stosowaniu testowanych

metod, praktycznie nie pozwala na jakiegokolwiek wnioskowanie o jakości badanego oleju silnikowego. Można zatem stwierdzić, że przy ocenie eksploatacyjnego zużycia aktywnych, zasadowych komponentów oleju należy bezwzględnie stosować tylko jedną wybraną metodę oznaczania CLZ.

Dodatkowo trzeba zauważyć, że oznaczenia wartości CLZ przy zastosowaniu rozpuszczalnika zgodnego z załącznikiem X2 normy ASTM D2896-11 (mieszanina ksylenów i bezwodnego kwasu octowego) dają najwyższe wartości liczby zasadowej, natomiast wyniki uzyskane przy wykorzystaniu mieszaniny toluenu z bezwodnym kwasem octowym (norma PN-ISO 3771-11) są przeważnie najniższe. Należy przy tym mieć na uwadze fakt, że deklarowana odtwarzalność oznaczeń w rozpuszczalniku zawierającym chlorobenzen według PN-76/C-04163 wynosi 6% od wartości średniej, a według ASTM D2896-11 jest równa 7%.

Zastosowanie rozpuszczalnika niezawierającego chlorobenzenu wyraźnie pogarsza precyzję metody. W normie ASTM D2896-11 z rozpuszczalnikiem alternatywnym według załącznika X2 (chlorobenzen zastąpiony mieszaniną



Rys. 2. Wyniki oznaczeń wartości CLZ trzema znormalizowanymi metodami

ksylenów) rozstęp wyników wynosi nawet 16,2% od średniej z dwóch pomiarów. Wykorzystanie jako rozpuszczalnika mieszaniny toluenu, kwasu octowego i acetonu (w stosunku objętościowym odpowiednio 6:3:1) skutkuje zmianą obserwowanego rozstępu wyników dla oleju świeżego do 10%, co również przekracza wartość zalecaną w normach różnicy pojedynczych oznaczeń, umożliwiającą przyjęcie wyników. Należy przy tym zauważyć, że przedstawione wartości różniły się w istotny sposób zarówno od parametrów precyzji uzyskiwanych w międzynarodowych badaniach międzylaboratoryjnych prowadzonych przez IIS, jak i od wartości deklarowanych w normie. Przede wszystkim zaobserwowano zróżnicowanie rozbieżności wyników oznaczeń wartości CLZ różnych badanych olejów, co może świadczyć o wpływie dodatkowych (nieuwzględnianych) czynników na przebieg miareczkowania. Dodatkowo podczas oznaczeń CLZ świeżych olejów silnikowych prowadzonych różnymi metodami zaobserwowano odmienne zachowanie się poszczególnych próbek. Zastosowanie procedur z rozpuszczalnikiem zawierającym chlorobenzen tylko w niektórych przypadkach prowadzi do tworzenia się osadów na powierzchniach elektrod i w naczyniu do miareczkowania, podczas gdy użycie rozpuszczalnika według załącznika X2 ASTM D2896-11 jest związane z wytrącaniem się znacznych ilości osadów. W rozpuszczalniku według PN-ISO 3771:2011 obserwuje się zblizoną ilość osadów, choć nieznacznie mniejszą.

We wszystkich badanych procedurach pierwszym etapem oznaczania jest rozpuszczenie próbki w określonym rozpuszczalniku, zawierającym bezwodny kwas octowy oraz chlorobenzen lub węglowodór aromatyczny, a niekiedy – jako dodatkowy rozpuszczalnik – aceton w ilości do 10% (*m/m*). Zauważono, że już na tym etapie procedury obserwuje się tworzenie zawiesin, a nie roztworów badanych próbek olejów.

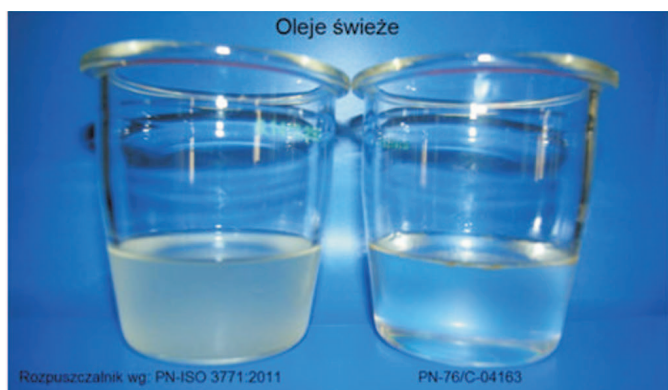
Użycie chlorobenzenu jako jednego ze składników rozpuszczalnika (według metody PN-76/C-04163 i wariantu metody ASTM D2896-11) gwarantuje stosunkowo dobre

rozpuszczenie próbki, natomiast przy zastosowaniu zamiennika rozpuszczalnika (według metody PN-ISO 3771:2011) otrzymany roztwór jest mętny – w związku z niecałkowitym rozpuszczeniem próbki. Na rysunku 3 zilustrowano to zjawisko dla próbki oleju świeżego. W przypadku rozpuszczalnika zawierającego chlorobenzen można wyraźnie zaobserwować niezakłóconą barwę tła i dno naczynia do miareczkowania z odbłaskiem światła na jego tylnej krawędzi, podczas gdy próbka w rozpuszczalniku według PN-ISO 3771:2011 jest zdecydowanie mętna.

W trakcie miareczkowania przy zastosowaniu metod, w których wyeliminowano chlorobenzen, tj. PN-ISO 3771:2011 i ASTM D2896-11 z wykorzystaniem rozpuszczalnika alternatywnego według załącznika X2, obserwuje się dla niektórych próbek powstawanie kleistego osadu na elektrodach i naczyniu do miareczkowania (rysunek 4).

Dodatkowo zauważono, że po przeprowadzeniu miareczkowania niektórych próbek w rozpuszczalniku, z którego wyeliminowano chlorobenzen, zarówno w przypadku metody PN-ISO 3771:2011, jak i ASTM D2896 według załącznika X2, lub bezpośrednio po wprowadzeniu rozpuszczalnika do analizowanego oleju smarowego – wydziela się nierozpuszczalna półciekła zawiesina o zdolności skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, co stwierdzono na podstawie badania mikroskopowego w świetle spolaryzowanym, które potwierdziło anizotropowy charakter składników osadu. Można zatem sądzić, że wprowadzenie bezwodnego kwasu octowego do próbki zawierającej struktury poliamidowe (np. bezpopiołowe dodatki dyspergująco-myjące) wiąże się z tworzeniem octanów o strukturze anizotropowej i słabej rozpuszczalności w stosowanym rozpuszczalniku.

Miareczkowanie takiej zawiesiny roztworem kwasu chlorowego(VII) podczas oznaczania CLZ prowadziło do oblepienia elektrod oraz osadzenia się żelowej warstewki na powierzchni naczynia do miareczkowania. W obrazie mikroskopowym tego osadu oprócz struktur bezpostaciowych



Rys. 3. Różnice w rozpuszczalności próbek oleju silnikowego świeżego w rozpuszczalnikach zalecanych w procedurach oznaczania CLZ (fot. INiG – PIB)

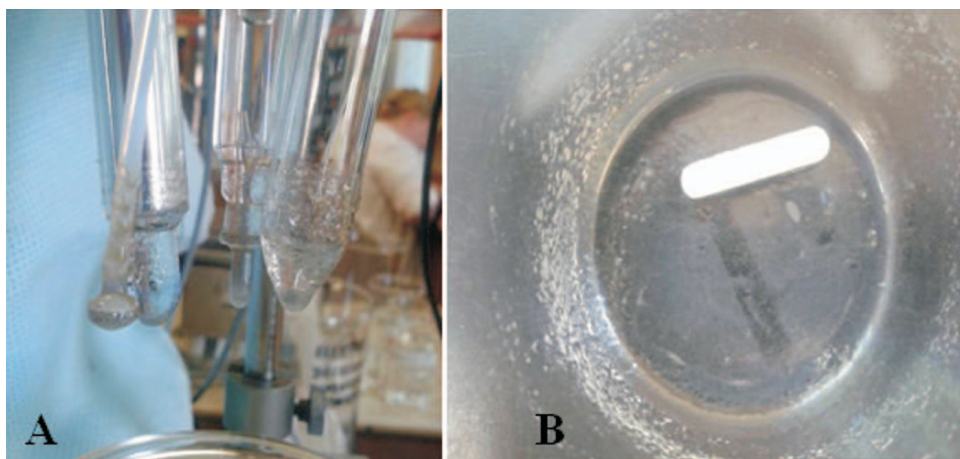
można zauważyć również anizotropowe, co może świadczyć między innymi o niepełnym przereagowaniu z kwasem chlorowym(VII) wstępnie utworzonych octanów.

W tabelicy 3 zebrano wyniki oznaczania liczby zasadowej próbek olejów silnikowych z eksploatacji dwiema najczęściej stosowanymi znormalizowanymi metodykami otrzymane w ramach monitorowania zmian zużycia tych olejów. Oznaczenia wykonano według norm PN-76/C-04163 i PN-ISO 3771:2011. Ponieważ nie zaobserwowano powstawania kleistego osadu na elektrodach, nie przeprowadzono dodatkowego oznaczenia przy zastosowaniu rozpuszczalnika alternatywnego według załącznika X2 normy ASTM D2896.

Badano dwa oleje silnikowe, A i B, a każdą serię badanych próbek pobierano z innego typu samochodu. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zaobserwowano wyraźne różnice

między wynikami oznaczeń uzyskanymi różnymi metodami, lecz nie zauważono jakiegś określonej tendencji tych zmian oprócz klasycznego spadku wartości CLZ, związanego z rosnącym przebiegiem pojazdu, a więc zużyciem dodatków w oleju silnikowym. Oznaczenia uzyskane dla próbek oleju A metodą PN-ISO 3771:2011 są wyraźnie niższe niż przy zastosowaniu procedury opisanej w PN-76/C-04163 i rozpuszczalnika zawierającego chlorobenzen, a różnice pomiędzy wynikami oznaczeń są silnie zróżnicowane, od ~3% do ponad 15% (próbka 3). W przypadku oleju B wyniki otrzymywane metodą PN-ISO 3771:2011 są nieco wyższe niż przy metodzie PN-76/C-04163, niemniej mieszczą się w granicach odtwarzalności obu metod.

Należy zauważyć, że podczas oznaczania CLZ olejów eksploatowanych nie zaobserwowano wytrącania się substancji polimerycznych, oblepiających elektrody układu pomiarowego.



Rys. 4. Kleisty osad powstający na elektrodach (A) i powierzchni naczynia (B) podczas miareczkowania niektórych próbek (zdjęcia dla próbki numer 10) (fot. INiG – PIB)

wego. Badane próbki olejów (1 do 6) pochodziły z dwóch różnych samochodów (A i B), a uzyskane wyniki potwierdzają przypuszczenie, że przyczyną utrudnień obserwowanych przy oznaczeniu CLZ może być między innymi grupa dodatków uszlachetniających stosowanych we współczesnych olejach

Tablica 3. Zestawienie wyników oznaczania CLZ badanych próbek olejów smarowych z eksploatacji

Próbka	Przebieg	CLZ deklarowana jako typowa [mg KOH/g]	PN-76/C-04163 [mg KOH/g]	PN-ISO 3771:2011 [mg KOH/g]
1	Próbka A po 28 628 km	9,6	7,1	6,4
2	Próbka A po 29 102 km	9,6	6,3	6,1
3	Próbka A po 30 589 km	9,6	5,1	4,3
4	Próbka B po 12 000 km	9,5	9,9	10,0
5	Próbka B po 16 700 km	9,5	8,3	8,3
6	Próbka B po 19 000 km	9,5	7,8	8,0

silnikowych, która prawdopodobnie w czasie eksploatacji ulega określonym przemianom (degradacji). Ponadto można zauważyć, że otrzymane wyniki wykazały zgodność w zakresie odtwarzalności określonej w zastosowanych znormalizowanych procedurach badawczych (z wyjątkiem próbki numer 3), jednak oznaczone różnymi metodami wartości CLZ wykazują

wyraźne różnice i z tego względu podczas monitoringu zużycia komponentów aktywnych olejów silnikowych należy bezwzględnie stosować jedną wybraną metodę oznaczania. Zamienne wykorzystywanie różnych procedur badawczych (norm) może prowadzić do niewłaściwej diagnozy stopnia zużycia eksploatowanego oleju silnikowego.

Podsumowanie

Potwierdzono zależność wyniku pomiaru całkowitej liczby zasadowej (CLZ) oleju silnikowego od stosowanego rozpuszczalnika.

Stwierdzono, że podstawowym źródłem obserwowanych różnic wyników oznaczeń może być zarówno obniżenie rozpuszczalności produktu miareczkowania, jak i efekty ekranowania (zawiesiny) struktur o charakterze zasadowym,

tj. soli komponentów alkalicznych oleju silnikowego, w wykorzystywanym rozpuszczalniku.

Wykazano, że chlorobenzen (wchodzący w skład rozpuszczalnika stosowanego przy potencjometrycznym oznaczaniu całkowitej liczby zasadowej według metody PN-76/C-04163) zapewnia najlepszą rozpuszczalność badanego oleju i produktów reakcji jego składników z kwasem chlorowym(VII).

Wnioski

Przeprowadzone badania wskazują, że wyniki oznaczeń CLZ uzyskiwane różnymi metodami nie są równocenne i w badaniach porównawczych oraz przy ocenie zmian jakości oleju silnikowego, związanych z jego eksploatacją, należy posługiwać się jedną uzgodnioną procedurą badawczą.

Celowe wydaje się również rozważenie przywrócenia do ogólnego stosowania znormalizowanej procedury analitycznej wykorzystującej rozpuszczalnik zawierający chlorobenzen, podobnie jak uczyniono to w normie ASTM D2896-11.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 4, s. 266–272

Artykuł nadesłano do Redakcji 10.12.2014 r. Zatwierdzono do druku 13.02.2015 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Badania nad wpływem rozpuszczalnika na wiarygodność wyników oznaczenia liczby zasadowej* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW: nr arch. sprawy: DK-4100-57/14, nr arch. sprawozdania: TA-4101-57/14, zlec. wew. INiG – PIB: 0057/TA/14/01.

Literatura

- [1] Fialkow J. J., Zytomirski A. N., Tarasenko J. A.: *Chemia fizyczna roztworów niewodnych*. PWN, Warszawa 1983, s. 270–293.
- [2] Institute for Interlaboratory Studies; http://www.iisnl.com/home_en.html (dostęp: wrzesień 2014).
- [3] Institute for Interlaboratory Studies: *News & reports*; http://www.iisnl.com/frames/news_&_report_pagina.html#Tavel (dostęp: wrzesień 2014). Dokumenty: iis08L01 unused, iis08L01 used, iis09L01, iis09L02, iis10L01, iis10L02, iis11L01, iis11L02, iis12L01, iis12L02, iis13L01, iis13L02.
- [4] Izutsu K.: *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2002, s. 59–84.
- [5] Krasodomski M., Kwinta M.: *Problematyka korelacji pomiędzy standaryzowaną a rzeczywistą precyzją metod badań produktów naftowych w międzynarodowych badaniach porównawczych*. Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 802–809.
- [6] Lashkhi V. L., Leimeter T., Shor G. I., Fal'kovich M. I.: *The Base Number as a Compatibility Index for Motor Oil Additives*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 2001, vol. 37, no. 5, pp. 372–376.

Akty prawne i normatywne

- [7] Norma ASTM D2896-11 *Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration*.
- [8] Norma PN-76/C-04163 *Oznaczanie całkowitej liczby zasadowej metodą potencjometrycznego miareczkowania kwasem nadchlorowym*.
- [9] Norma PN-ISO 3771:2011 *Przetwory naftowe. Oznaczanie liczby zasadowej. Metoda potencjometrycznego miareczkowania kwasem nadchlorowym*.



Mgr inż. Anna KOWALCZYK
Starszy specjalista inżynierjno-techniczny
w Zakładzie Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: kowalczyk@inig.pl