

Slavica Marinović, Ante Jukić, Dubravka Doležal, Branka Špehar,
Marko Krištović

ISSN 0350-350X

GOMABN 51, 3, 194-204

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

PREDVIĐANJE SVOJSTAVA RABLJENIH MAZIVIH ULJA PRIMJENOM INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE I MULTIVARIJANTNE ANALIZE

Sažetak

Infracrvena spektroskopija u kombinaciji s metodom parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS) primijenjena je za razvitak kalibracijskih modela s ciljem brzog i točnog istovremenog određivanja svojstava rabljenih mazivih ulja: gustoće, viskoznosti i stištišta. U skupu za treniranje korišteno je stotinu uzoraka rabljenog mazivog ulja. PLS kalibracijski modeli za svako određivano svojstvo su razvijeni upotrebom infracrvenog transmisijskog spektra bez prethodne spektralne obrade.

Za validaciju modela primijenjena je tehnika križne validacije. Razvijeni PLS modeli pokazuju vrlo dobro slaganje sa normirnim ispitnim metodama. Dobiveni rezultati pokazuju da su PLS modeli temeljeni na infracrvenim spektrima primjenjivi kao praktične i pouzdane analitičke metode za praćenje svojstava rabljenih mazivih ulja.

1. Uvod

Osnovna uloga maziva, odnosno podmazivanja, jest smanjiti trenje te ujedno spriječiti trošenje površina materijala koje se nalaze u međusobno relativnom gibanju. Nužno je da mazivo posjeduje i ostala funkcionalna svojstva koja će osigurati njegovu učinkovitu primjenu. To je prije svega dobra oksidacijsko-toplinska stabilnost, svojstvo zaštite od korozije, kompatibilnost s različitim materijalima, mala sklonost pjenjenju, sposobnost otpuštanja zraka, dobra detergentno-disperzantna svojstva i sl. [1]. Stoga je praćenje svojstava mazivih ulja od presudne važnosti za zaštitu i trajnost motora. Jedno od najvažnijih zadataka mazivog ulja u primjeni je osigurati dobro podmazivanje između pomičnih dijelova, odnosno odgovarajuću viskoznost. Značajno odstupanje viskoznosti rabljenog ulja (+ ili – 20 %) u odnosu na viskoznost novoga ulja može ukazivati na uznapredovalo stvaranje oksidacijskih produkta uslijed pregrijavanja, zagađenja s gorivom, vodom itd. Određivanje gustoće i usporedba rezultata sa specifikacijom produkta, može se koristiti kao potvrda ispravnosti ulja u uporabi.

Stinište ili temperatura na kojoj mazivo prestaje teći, vrlo je važno niskotemperaturno svojstvo maziva, koje također ovisi o kemijskom sastavu i strukturi ulja. Ova svojstva mazivih ulja obično se određuju primjenom normiranih ispitnih metoda kao što su ASTM, ISO i druge. Međutim, te su analize često dugotrajne i zahtijevaju veće količine uzorka za analizu. Alternativa ovim postupcima su tehnike infracrvene spektroskopije (IR i infracrvena spektroskopija u bliskom području, NIR) u kombinaciji s multivarijantnom analizom. IR analiza je izuzetno brza tehnika, jednostavno se može automatizirati, a za analizu je potrebno svega nekoliko mililitara uzorka što je čini izuzetno pogodnom metodom za proučavanje produkata degradacije i ispitivanje svojstava mazivih ulja u upotrebi.

Vibracijska spektroskopija (IR, NIR, Raman) u kombinaciji s multivarijantnom analizom i neuronskim mrežama [2] je u širokoj primjeni za praćenje fizikalno-kemijskih svojstava nafte [3], teških naftnih proizvoda [4] i motornih goriva [5-10]. Obično se kombinira PLS algoritam (metoda parcijalnih najmanjih kvadrata) za određivanje svojstava dizelskih goriva: cetanskog broja, cetanskog indeksa, gustoće, viskoznosti, aromata itd. [10] Andrade i suradnici [11] koristili su Ramanovu spektroskopiju i multivarijantnu kalibraciju za određivanje fizikalno-kemijskih svojstava avionskih goriva. Provedena su i neka istraživanja koja se bave analizom mazivih ulja primjenom infracrvene spektroskopije. Adams i suradnici [12] koristili su IR spektroskopiju u kombinaciji s metodama glavnih komponenata i parcijalnih najmanjih kvadrata za određivanje sadržaja antioksidanta i ukupnog kiselnoskog broja sintetičkih avionskih mazivih ulja. Infracrvena spektroskopija je potvrđena kao korisna alternativa uobičajenim analitičkim metodama za praćenje degradacije avionskih goriva. Pri tome je pogreška razvijenih kalibracijskih modela usporediva s pogreškom normiranih metoda. Canaca i suradnici [13] koristili su infracrvenu spektroskopiju i multivarijantnu kalibraciju za predviđanje viskoznosti mazivih ulja dizelskih motora. U ovom slučaju, za kalibraciju su upotrebene sljedeće metode: MLR (višestruka linearna regresija), PCR (parcijalne glavne komponente) i PLS metoda. Upotrebom infracrvene spektroskopije uz prigušenu totalnu refleksiju (ATR) dobivena je pogreška predviđanja (RMSEP) za određivanje viskoznosti od 3,8 cSt, te relativna pogreška od 3,2 %. Dobivene vrijednosti pogrešaka su zadovoljavajuće za praćenje svojstava maziva u uporabi. Borin i suradnici [14] koristili su infracrvenu spektroskopiju u srednjem području i interval-PLS metodu (iPLS) za kvantitativno određivanje benzina, etilen glikola i vode u mazivom ulju.

U ovom radu određena su tri svojstva: gustoća, viskoznost i stinište različitih tipova rabljenih mazivih ulja (za plinske motore i za turbine) upotrebom infracrvene spektroskopije i metode parcijalnih najmanjih kvadrata u cilju dobivanja kalibracijskih i validacijskih modela. Očekuje se da će dobiveni rezultati omogućiti jasniji uvid u promjenu svojstava i uporabno stanje mazivih ulja u vrlo kratkom vremenu, upotrebom manje od 1 mL uzorka. Snimanje samo jednog IR spektra trebalo bi se pokazati dovoljnim za određivanje ovih važnih fizikalnih svojstava.

2. Eksperimentalni dio

2.1. Uzorkovanje

U ovom radu za određivanje gustoće i viskoznosti korišteno je sto uzoraka rabljenih mazivih ulja (različiti tipovi ulja za plinske motore i turbinska ulja u različitom stupnju uporabe). 85 uzoraka korišteno je za izradu kalibracijskog modela za određivanje stiništa. Uzorci su prikupljeni sa plinskih kompresorskih stanica kontinentalne Hrvatske i kompresorskih platformi u sjevernom Jadranu tijekom perioda od dvije godine te su pohranjeni u dobro začepljenim staklenim bočicama na temperaturi od maksimalno 4 °C. Prije provedbe instrumentalne analize, uzorci su dosegli sobnu temperaturu (22 ± 5 °C).

2.2. Normirane metode

Svojstva mazivih ulja korištenih u kalibracijskim modelima su uglavnom određena korištenjem normiranih ispitnih metoda temeljenih na EN/ISO/ASTM postupcima.

2.2.1. Gustoća

Gustoća je određena upotrebom oscilirajuće U-cijevi (EN ISO 12185). Mala količina uzorka ulja (0,7 mL) se unese u temperaturno-kontroliranu ćeliju. Oscilacijska frekvencija je poznata, a gustoća uzorka se računa upotrebom konstante ćelije koja je prethodno određena mjerenjem oscilacijske frekvencije kada je ćelija napunjena kalibracijskom tekućinom poznate gustoće [12].

2.2.2. Viskoznost

Viskoznost svakog uzorka je određena upotrebom viskozimetra po Stabingeru (ASTM D 7042). Uzorak se unese u mjernu ćeliju kod strogo kontrolirane i poznate temperature. Ćelija za mjerenje se sastoji od para rotirajućih koncentričnih cilindara i oscilirajuće U-cijevi. Dinamička viskoznost se određuje na temelju ravnotežne sile kočenja vrtložne struje unutrašnjeg cilindra pod djelovanjem smičnog naprezanja uzorka. Kinematička viskoznost se izračuna tako da se dinamička viskoznost podijeli s gustoćom.

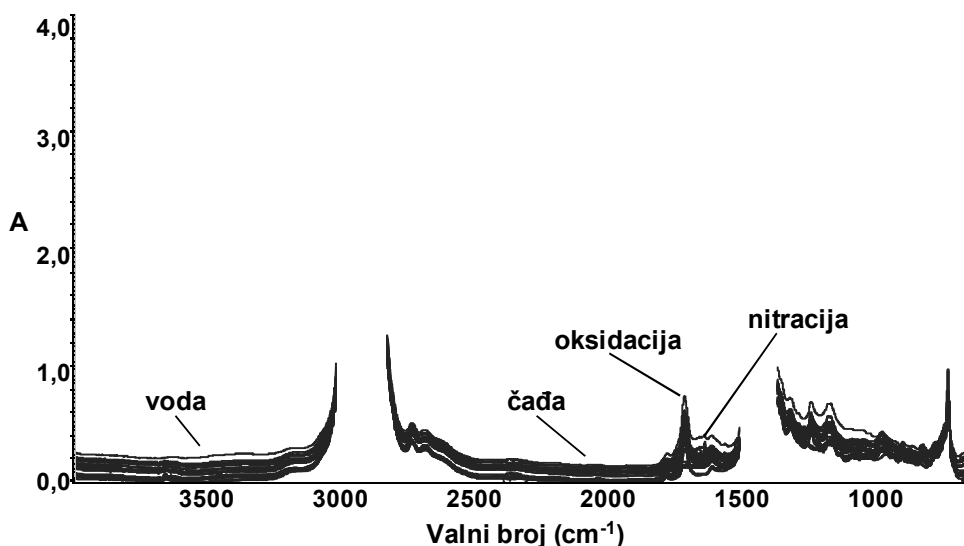
2.2.3. Stinište

Stinište rabljenih mazivih ulja određeno je primjenom normirane ispitne metode ASTM D 97 za određivanje stiništa naftnih proizvoda. Nakon početnog zagrijavanja, uzorak se hladi prema utvrđenom režimu hlađenja, te se tecivost uzorka provjerava svaka 3 °C. Najniža temperatura na kojoj uzorak više ne teče bilježi se kao stinište.

2.3. Instrumentacija i programska podrška

Infracrveni transmisijski spektri su dobiveni na instrumentu Nicolet 6700 tvrtke Thermo Fisher Scientific Inc., SAD. Spektri su snimljeni korištenjem NaCl transmisijske ćelije, duljine puta 0,1 mm, s 30 snimanja svakoga uzorka rezolucijom od 4 cm^{-1} , u spektralnom području od $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$ uz upotrebu DTGS (deuterirani triglicin sulfat) detektora i KBr razdjelnika zrake. Korištena je ćelija za tekuće uzorke umjesto ATR ćelije zato što daje dužu duljinu optičkog puta uzorka. Dulja dužina puta daje intenzivnije apsorpcijske vrpce uzoraka, a u skladu s tim i intenzivnije

vrpce u području slabe apsorpcije. Osnovni nedostatak je da pojedina područja spektra imaju vrlo intenzivne apsorpcijske vrpce da bi se uopće mogli koristiti. Za ova spektralna područja zasićenja ne očekuje se da će se značajno mijenjati s promjenom stanja uzorka ulja te je njihovo značenje za razvoj modela zanemarivo. Stoga su spektralna područja infracrvenog spektra s vrlo intenzivnom apsorpcijom (apsorpcija prelazi vrijednost od 1,5, vidi sliku 1) zatamnjenja izuzeta s ciljem poboljšanja kalibracijskog modela. Izuzeta područja bila su od 3010 do 2820 cm^{-1} (intenzivna apsorpcija povezana s C-H vibracijama istezanja) i područje od 1495 do 1350 cm^{-1} (intenzivna apsorpcija povezana s C-H vibracijama savijanja). Neki produkti degradacije rabljenog ulja (slika 1) mogu utjecati na fizikalna svojstva kao što su viskoznost, stinište i dr. Oksidacijski i nitracijski produkti nastaju kada su organske komponente izložene visokim temperaturama i tlakovima uz prisutnost kisika i dušika. Produkt oksidacije kao što je karboksilna kiselina doprinosi kiselosti uzorka ulja što uzrokuje pojavu korozije i porast viskoznosti. Infracrvenom spektroskopijom se određuje razina oksidacije odzivom, odnosno apsorpcijskom vrcom karakterističnom za karbonilnu skupinu (C=O) u području između 1800 i 1670 cm^{-1} . Porast indeksa nitracije uzorka ulja se može odraziti na radne uvjete, odnosno visoka opterećenja, nisku radnu temperatura itd. Produkti nitracije posjeduju karakterističnu apsorpcijsku vrpcu između 1650 i 1600 cm^{-1} , u području koje se nalazi odmah iza vrpce karakteristične za produkte oksidacije (slika 1). Porast čađe u uzorku (intenzitet apsorpcije na 2000 cm^{-1} , slika 1) stvara velike probleme budući da uzrokuje probleme s izgaranjem kao i porast viskoznosti ulja.



Slika 1: Infracrveni transmisijni spektri uzoraka rabljenih mazivih ulja

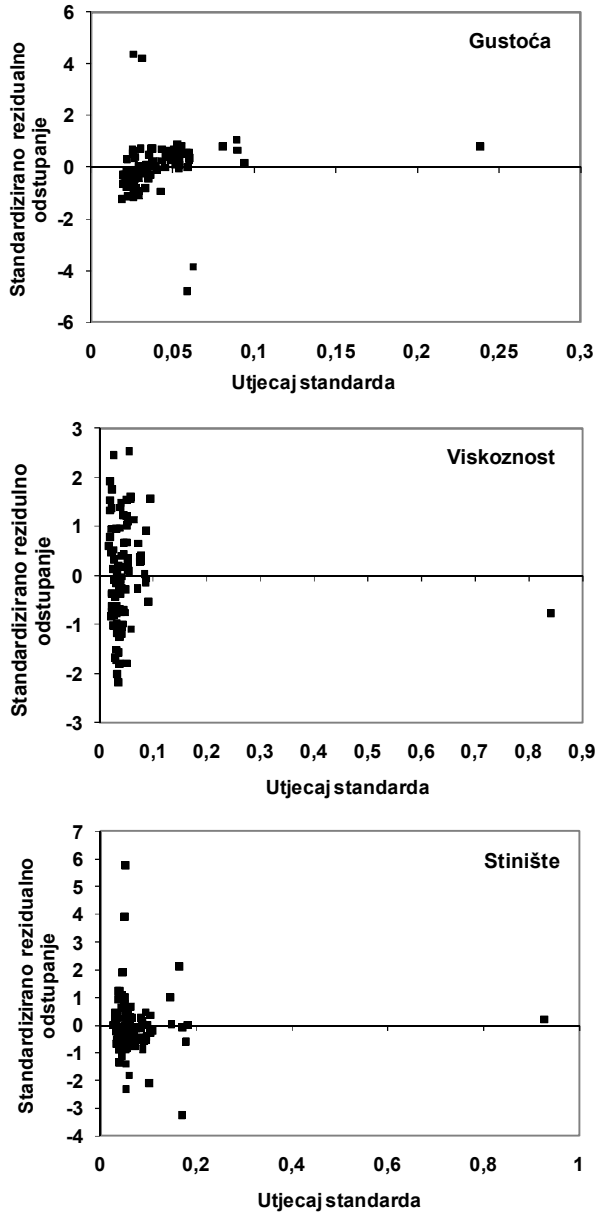
PLS kalibracijski modeli su razvijeni korištenjem TQ Analyst 8.0 (PLS1) programske podrške kao sastavnog dijela programa Omnic Software™ (verzija 8.1). Za razvoj modela korišteno je 20 faktora uz primjenu postupaka križne validacije. To znači da je model izrađen 100 puta sa 99 uzoraka uvijek ostavljajući drugi uzorak za provjeru. Na taj način se previča pogreška modela koji sadrži 1 faktor, 2 faktora, i tako do 20 faktora. Dobivena rezidualna pogreška korištena je za određivanje optimalnog broja faktora modela. Jedini predprocesni parametar koji je korišten je prosječno centriranje podataka kod kojeg se prosječni spektar svih 100 uzoraka oduzima od svakog pojedinačnog spektra. Ovaj postupak navodi PLS model da računa sa stvarnom spektralnom varijacijom podataka.

3. Rezultati i rasprava

3.1. Odbacivanje nevjerodostojnih podataka

Grafički prikaz ovisnosti utjecaja standarda o standardiziranom rezidualnom odstupanju se koristi za odbacivanje sumnjivih podataka u kalibracijskom skupu podataka. Točke na ovakvom grafičkom prikazu bi trebale biti grupirane. Ako je neka točka izolirana od drugih točaka, to upućuje da je dotični uzorak različit od drugih uzoraka u modelu. Uzorci s niskim vrijednostima za standardizirano rezidualno odstupanje i utjecaj standarda su tipični uzorci u kalibracijskom skupu. Uzorci s visokom vrijednosti za standardizirano rezidualno odstupanje i niskom vrijednosti za utjecaj standarda su sumnjivi zbog mogućnosti koncentracijske pogreške (pogrešno označeni uzorci). Visoki utjecaj standarda i nisko rezidualno odstupanje može ukazivati na moguću spektralnu pogrešku, ali može biti riječ i o ispravnom uzorku koji jednostavno ima drukčije vrijednosti u odnosu na ostale uzorke. Stoga se uzorci trebaju detaljno proučiti prije nego se isključe iz kalibracijskog skupa podataka.

Na slici 2 je prikazan odnos standardiziranog rezidualnog odstupanja o utjecaju standarda kod određivanja gustoće, viskoznosti i staništa rabljenih mazivih ulja korištenjem infracrvene spektroskopije. Jedna vrijednost za utjecaj standarda na slici 2 (za sva tri određivana svojstva) je značajno viša u odnosu na druge uzorke. Razlika u vrijednosti za utjecaj standarda može biti rezultat karakteristike samoga uzorka, odnosno njegove važnosti za model ili može ukazivati na spektralnu pogrešku. Budući da je za dotični uzorak uočena spektralna pogreška, uzorak je isključen iz modela kao sumnjivi podatak. Podaci s visokom vrijednostima za standardizirano rezidualno odstupanje (> 3) (slika 2) su očito sumnjivi podaci, jer zbog velike koncentracijske razlike u usporedbi s drugim uzorcima, imaju veliki utjecaj na točnost kalibracije, te su isključeni iz modela.



Slika 2: Ovisnost standardizirano rezidualnog odstupanja o utjecaju standarda PLS modela kod odbacivanja sumnjivih podataka primjenom infracrvene spektroskopije

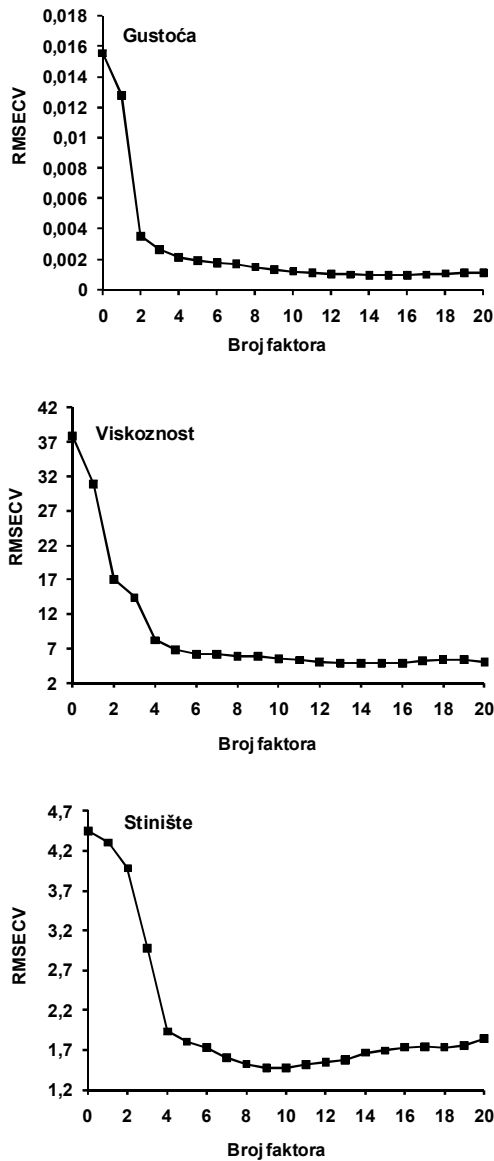
3.2. PLS modeli

Spektralno područje i broj faktora su ključni parametri za izradu kalibracijskog modela. U skladu s tim, korištena su sljedeća spektralna područja (4000-3097, 1864-1552 i 1320-665 cm^{-1}). Nisu uključena spektralna područja koja ne sadrže spektralne podatke kao i ona kod kojih je apsorpcija iznad 1,5 (zatamnjena područja spektra). Kod određivanja optimalnog broja faktora izuzetno je važan dijagnostički test koji pokazuje kako se korijen kvadratne pogreške križne validacije (RMSECV) mijenja s porastom broja faktora koji se koriste kod izrade modela za svako pojedino određivano svojstvo. Kod kalibracije modela sve relevantne koncentracijske i spektralne informacije su skupljene u određeni broj faktora. Svaki faktor predstavlja nezavisni izvor varijacija u podacima. Faktori su rangirani prema količini varijacija koje opisuju. Prvi faktor opisuje većinu varijacija u kalibracijskim standardima. Svaki dodatni faktor opisuje preostale varijacije. Svaki put kad se doda jedan faktor koji predstavlja važne informacije za model, pogreška se smanjuje i RMSECV opada. Grafički prikaz ovisnosti RMSECV o broju faktora na mjestu gdje krivulja doseže minimum ukazuje na optimalni broj faktora za dotični model. Na slici 3 je prikazana funkcijska ovisnost RMSECV o broju faktora kod određivanja gustoće, viskoznosti i stiništa rabljenih mazivih ulja infracrvenom spektroskopijom. Prema očekivanju, RMSECV naglo opada za nekoliko prvih faktora, dok pad postaje značajno blaži za svaki dodatni faktor. S dodatnim porastom faktora, RMSECV vrijednost počinje rasti nakon 12. faktora za gustoću, 15. faktora za viskoznost, odnosno nakon 9. faktora kod određivanja stiništa (slika 3). Porast RMSECV vrijednosti ukazuje na činjenicu da je model preusklađen, odnosno da su uključene spektralne informacije koje nisu povezane s određivanim svojstvom. Taj porast je posebno uočljiv kod određivanja stiništa. Iz tog razloga optimalan broj faktora kod određivanja gustoće rabljenog ulja je 12, viskoznosti 15, a stiništa 9 faktora.

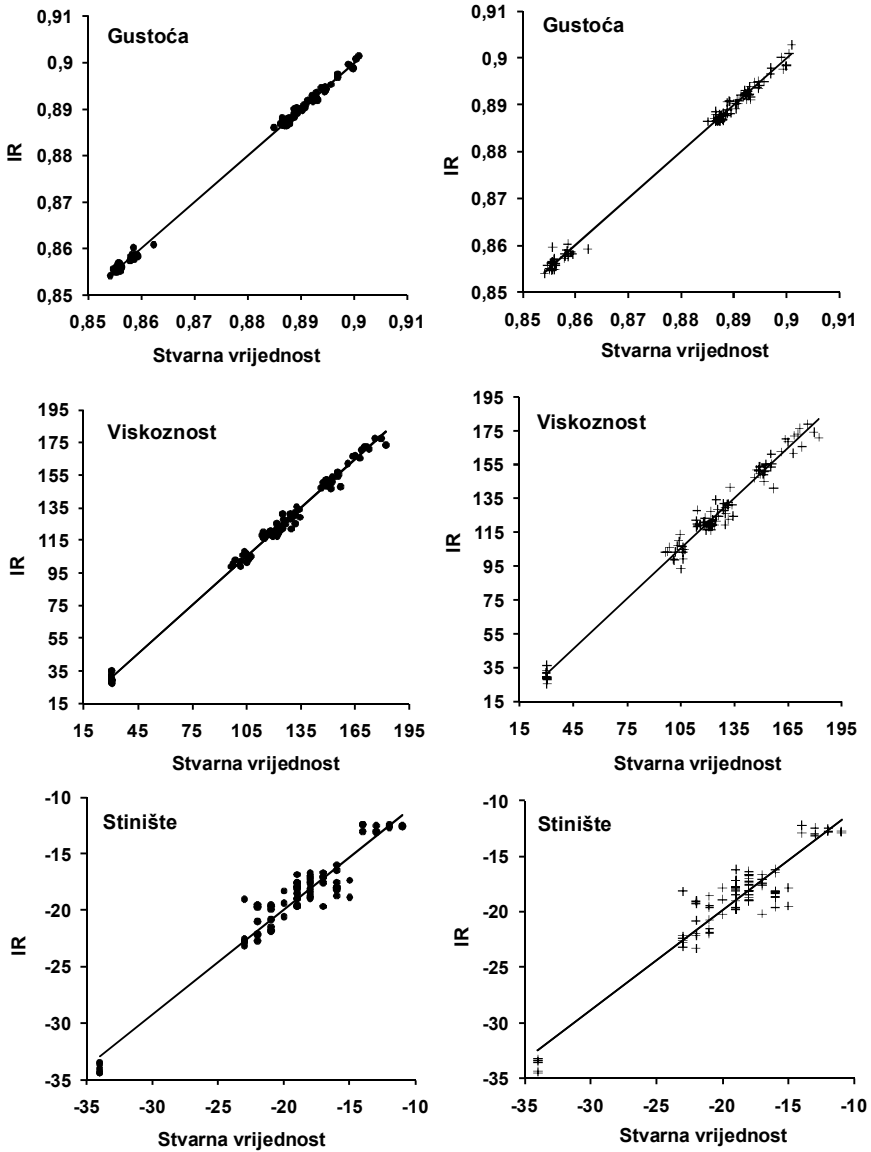
Rezultati kalibracijskih modela kod određivanja svakog pojedinačnog svojstva rabljenih mazivih ulja dani su u tablici 1. Koeficijent korelacije (R_{cal}^2) i drugi korijen srednje kvadratne pogreške kalibracije (RMSEC) su korišteni kao indikator korelacije između stvarnih i vrijednosti dobivenih modelom. Za validaciju modela primijenjena je tehnika križne validacije je. Ova tehnika kvantificira svaki kalibracijski standard kao da validacijski. Validacijski podaci su bolji indikatori točnosti modela u odnosu na kalibracijske podatke budući da se kalibracijski podaci koriste za izradu modela, a validacijski samo za njegovu provjeru. Dakle, isti uzorci su korišteni za određivanje koeficijenta korelacije (R_{val}^2) i pogreške križne validacije (RMSECV). Broj potrebnih faktora za određivanje svakog pojedinačnog svojstva rabljenih ulja je također dan u tablici 1.

Tablica 1: PLS kalibracijski parametri

Svojstvo ulja	Broj faktora	R_{cal}^2	RMSEC	R_{val}^2	RMSECV
Gustoća	12	0,9991	$0,673 \times 10^{-3}$	0,9978	0,00105
Viskoznost	15	0,9972	2,88	0,9916	5,00
Stinište	9	0,9622	1,31	0,9424	1,61



Slika 3: Ovisnost korijena srednje kvadratne pogreške križne validacije (RMSECV) o broju faktora PLS modela kod određivanja svojstava rabljenih mazivih ulja



Slika 4: Ovisnost između eksperimentalnih i vrijednosti dobivenih upotrebom IR-PLS modela u kalibracijskom (●) i validacijskom (+) skupu podataka

Rezultati utemeljeni na koeficijentu korelacije i kalibracijskoj pogrešci ukazuju na vrlo dobru korelaciju između normiranih ispitnih metoda i metoda razvijenih primjenom infracrvene spektroskopije. Izuzetak su kalibracijski rezultati kod određivanja stiništa. Podaci prikazani u tablici 1 također ukazuju da su bolji rezultati postignuti primjenom kalibracijskih u odnosu na validacijske podatke, jer su validacijski podaci bolji indikator točnosti metode. Korelacijski pravci koji pokazuju ovisnost između podataka dobivenih normiranim ispitnim metodama i upotrebom IR modela i PLS metode u kalibracijskom i validacijskom skupu podataka kod svakog određenog svojstva rabljenih ulja su prikazani na slici 4. Očito je da IR model ima vrlo dobru korelaciju s normiranim metodama, dok su općenito gledajući, kalibracijski podaci bliže idealnom pravcu u odnosu na validacijske podatke. Lošija korelacija je postignuta samo kod određivanja stiništa, što je vjerojatno rezultat manjeg broja dostupnih uzoraka za kalibraciju. Grupiranje podataka u donji, odnosno gornji kut kalibracijskog pravca je rezultat korištenja različitih vrsta mazivih ulja (ulja za plinske motore i turbinska ulja) kod izrade modela (slika 4).

4. Zaključak

U radu je primijenjena infracrvena spektroskopija u kombinaciji s metodom parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS) za određivanje gustoće, viskoznosti i stiništa rabljenih mazivih ulja. Dobiveni rezultati potvrđuju da je odabir spektralnog područja i optimalnog broja PLS faktora najvažniji korak u izradi dobrog modela. Razvijeni modeli imaju razmjerno vrlo dobru korelaciju (slaganje) s normiranim ispitnim metodama. Lošija korelacija je postignuta jedino kod određivanja stiništa što je vjerojatno rezultat manjeg broja korištenih uzoraka za izradu modela.

Dobiveni modeli se mogu koristiti kao vlastita analitička metoda za praćenje stanja mazivog ulja u uporabi budući da omogućuju pouzdano, brzo i istovremeno određivanje važnih svojstava ulja korištenjem manje od 1 mL uzorka.

Literatura

1. Novina B., Tomrlin B., *Goriva i maziva*, **41**, 227-243, 2002.
2. Marinović S., Bolanča T., Ukić Š., Rukavina V., Jukić A., *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **48**, 1, 67-74, 2012.
3. Ku M. S., Chung H., *Applied Spectroscopy*, **53**, 557-564, 1999.
4. Chung H., Ku M. S., *Applied Spectroscopy*, **54**, 239-245, 2000.
5. Fodor G. E., Kohl K. B., Mason, R. L., *Analytical Chemistry*, **68**, 23-30, 1996.
6. Cooper J. B., Wise K. L., Groves J., Welch W. T., *Analytical Chemistry*, **67**, 4096-4100, 1995.
7. Cooper J. B., Wise K. L., Welch W. T., Bledsoe R. R., Sumner M. B., *Applied Spectroscopy*, **50**, 917-921, 1996.
8. Cooper J. B., Wise K. L., Welch W. T., Sumner M. B., Wilt B. K., Bledsoe R. R., *Applied Spectroscopy*, **51**, 1613-1620, 1997.
9. Gómez-Carracedo M. P., Andrade J. M., Calviño M., Fernández E., Prada D., Muniategui S., *Fuel*, **82**, 1211-1218, 2002.

10. Marinović S., Jukić A., Krištović M., Špehar B., Rukavina V., *Journal of Analytical Chemistry*, **67**, 939-949, 2012.
11. Andrade J. M., Garrigues S., de la Guardia M., Gómez-Carracedo M., Prada D., *Analytica Chimica Acta*, **482**, 115-128, 2003.
12. Adams M.J., Romeo M.J., Rawson P., *Talanta*, **73**, 629-634, 2007.
13. Caneca A. R., Pimentel M. F., Galvão R. K. H., da Matta C. E., de Carvalho F. R., Raimundo Jr. I. M., Pasquini C., Rohwedder J. J. R., *Talanta*, **70**, 2, 344-352, 2006.
14. Borin A., Poppi R. J., *Vibrational Spectroscopy*, **37**, 27-32, 2005.
15. EN ISO 12185-06 Crude petroleum and petroleum products – Determination of density – Oscillating U-tube method.
16. ASTM D7042-04 Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity).
17. ASTM D97-09 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
18. Robinson N., *Wearcheck – Technical Bulletin*, **18**, 1-8, 2000.

Ključne riječi:

rabljeno mazivo ulje, predviđanje svojstava, infracrvena spektroskopija, multivarijantna analiza, metoda parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS), gustoća, viskoznost, točka tečenja

Autori

Slavica Marinović¹, Ante Jukić², Dubravka Doležal¹, Branka Špehar¹, Marko Krištović¹

¹INA – Industrija nafte d.d., Lovinčićeva bb, 10000 Zagreb, Hrvatska

²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Primljeno

12.1.2012.

Prihvaćeno

27.7.2012.