

APLIKACE INSTRUMENTÁLNÍCH METOD V ANALÝZE PROVOZNÍCH HMOT PRO DOPRAVNÍ PROSTŘEDKY

Jaroslava MACHALÍKOVÁ, Marie SEJKOROVÁ, Marcela LIVOROVÁ

Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

1.Úvod

Instrumentální analytické metody se uplatňují při hodnocení kvality provozních hmot používaných v dopravě, např. při posuzování míry jejich kontaminace, při identifikaci konkrétních druhů paliv nebo maziv, při posuzování stupně opotřebení provozních kapalin i v řadě dalších případů. Využívá se jak jednoúčelová přístrojová technika, tj. přístroje určené pro provádění jednotlivých konkrétních zkoušek podle normovaných předpisů tuzemských, zahraničních či mezinárodních, tak i přístroje univerzálního charakteru, vhodné pro různé druhy analýz (spektrometry, mikroskopy světelné i elektronové apod.).

Kvalita motorových paliv se sleduje v souvislosti s mnoha faktory, především s bezproblémovým provozem pohonných jednotek v různých klimatických podmínkách, s minimalizací vlivu provozu vozidel na životní prostředí, se stabilitou parametrů při distribuci a při skladování.

Rovněž *kvalita maziv*, především v souvislosti s optimalizací výměny olejových náplní je velmi závažným problémem z hlediska ekonomického, provozně-bezpečnostního i environmentálního; právě v této oblasti nachází stále širší uplatnění tribotechnická diagnostika. Získané analytické údaje poskytují zejména u mazacích olejů kromě diagnostické informace i informaci prognostickou, tj. dovolují předvídat případné havarijní situace a předcházet jim.

Aktuálním problémem je dále např. *kontrola složení mrazuvzdorných směsí a brzdových kapalin* – je úzce spojena s působením na lidské zdraví a s bezpečností provozu. Analytické fyzikální a fyzikálně-chemické instrumentální metody se proto uplatňují při monitorování kvality nejen paliv a maziv, ale i dalších provozních hmot.

2. Infračervená spektrometrie a chemometrické metody

Mezi nejvíce využívané metody pro výzkum i monitorování stavu motorových paliv, mazacích olejů i dalších petrochemických produktů či provozních kapalin patří metody spektrometrické [1–14].

Infračervená spektrometrie je jednou z metod optické spektrometrie, jejichž podstatou je interakce elektromagnetického záření se zkoumanou látkou, při které dochází k výměně energie spočívající v absorpci nebo emisi záření. Využívá spektrální oblast vymezenou vlnovými délkami 0,78–1000 μm , tj. vlnočty od 12 800 do 10 cm^{-1} . Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám vibračních resp. vibračně-rotačních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Jednotlivé vibrační vlnočty závisejí na uspořádání atomů v molekule, na hmotnosti atomů a pevnosti chemických vazeb mezi atomy. Analytickým výstupem je pásové absorpční spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance T ($T=100 \times I/I_0$), tj. poměru intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0), nebo v jednotkách absorbance ($A=\log 1/T$) na vlnočtu $\tilde{\nu}$ dopadajícího záření ($\tilde{\nu}$ je převrácená hodnota vlnové délky).

Čím je vazba mezi atomy v molekule pevnější, tím více se absorpční pás posouvá k vyšším vlnočtům, a čím mají atomy vyšší atomovou hmotnost, tím nižší jsou vlnočty, při nichž dochází k absorpci.

Charakteristické absorpce v MIR oblasti jsou spojeny s fundamentálními přechody, a tak lze látky identifikovat na základě přiřazení absorpčních pásů jednotlivým funkčním skupinám. V této oblasti se organické sloučeniny projevují největším počtem absorpčních pásů. Navíc oblast mezi 650–1 500 cm^{-1} je typická pro molekuly jednotlivých chemických sloučenin.

Infračervené spektrum nese informaci zejména o polárních vazbách v molekule. Vibrace vazeb nepolárních nebo jen slabě polárních neposkytují ve spektru žádné nebo jen slabé absorpční pásy. Při interpretaci infračervených spekter se sledují tři hlavní charakteristiky: poloha a tvar absorpčních pásů, počet pásů a jejich intenzita.

Autorky se spektrometrickými metodami zabývaly v souvislosti s vypracováním a validací metodiky stanovení oktanového čísla benzínů a cetanového čísla motorové nafty, obsahu biosložek (MEŘO) v motorové naftě i při studiu vlivu obsahu biosložky v palivu na složení a bod vzplanutí motorového oleje, při hodnocení stupně provozního opotřebení převodových a hydraulických olejů i plastických maziv. Část provedených experimentů byla zaměřena na aplikaci infračervené spektrometrie při posuzování vlivu

kontaminace na bod varu brzdových kapalin, vlivu složení na bod tuhnutí chladicích kapalin, při výběru vhodného papíru pro kapkovou zkoušku motorových olejů aj. [15, 16].

S rozvojem FTIR spektrometrie došlo k rozšíření programového vybavení spektrometrů o náročné matematicko-statistické metody. Nejjednodušší spektrální kvantitativní analýza předpokládá platnost Lambertova-Beerova zákona, tj. lineární závislost mezi absorbancí (popř. transmitancí) a koncentrací měřených analytů (za jinak konstantních experimentálních podmínek). Pokud nejsou splněny tyto požadavky, využívá kvantitativní FTIR analýza maticového počtu a složitější statistiky – vyhodnocují se určité části spektra nebo celé spektrální oblasti. To umožňuje stanovení takových parametrů maziv a paliv, které se primárně dají označit jako fyzikálně-chemické, tj. nelze jim přiřadit určitý pás (např. viskozita, viskozitní index, bod vzplanutí, oktanové číslo benzínu aj.) [17, 18].

Pokročilé matematicko-statistické metody, které umožňují komprimovat obsáhlou matici spektrálních dat, vytvářet regresní kalibrační modely pro predikci jakostních parametrů maziv a paliv a případně klasifikovat petrochemické vzorky do jedné ze dvou nebo více skupin na základě podobnosti jejich proměnných, bývají většinou obvyklou součástí programového vybavení FTIR spektrometrů.

V analytice maziv i paliv se nejčastěji uplatňují chemometrické metody ve spojení s FTIR spektrometrií v kvantitativní analýze. Vytvářejí se kalibrační modely, na jejichž základě lze získat závislost mezi spektrální informací a složením vzorku.

Pro každý stanovovaný parametr musí být sestaven kalibrační model pomocí vhodného souboru kalibračních standardů (alespoň 30 standardů na každý analyt), které byly určeny nezávislou analytickou metodou. Precizně vytvořené kalibrační modely obsahují i více než 100 standardů na každý analyt. Kalibrační vzorky by měly charakterizovat v maximální míře vlastnosti analyzovaných vzorků. To je často komplikované v analytice petrochemických produktů, protože jejich kvalita se mění v závislosti na dovážené ropě a používaných výrobních technologiích.

V analytice maziv našla nejširší uplatnění pro kalibraci metoda PLS a PCR. Regrese hlavních komponent a metoda částečných nejmenších čtverců pracují s celým spektrem či jeho částmi a jsou založeny na zhuštění spektrální informace do menšího počtu nových proměnných. Nejběžnější metodou, umožňující konverzi původních proměnných do menšího počtu proměnných (hlavních komponent), které vysvětlují většinu variability v matici, je metoda PCA.

Při tvorbě kalibračních modelů jsou zapotřebí dvě skupiny standardů – standardy kalibrační a standardy validační.

Kalibrační standardy jsou použity pro konstrukci kalibračního modelu a validační standardy pro zjištění predikčních schopností tohoto modelu. Pro vytvoření kalibračního modelu se považuje jako optimální použít aspoň tři desítky standardů na každý parametr, který bude ze spektra stanovován (přesné PLS a PCR modely pak obsahují i více než

stovku standardů). Počet validačních standardů by měl tvořit pětinu až třetinu počtu standardů kalibračních.

Obsah jednotlivých stanovovaných parametrů v kalibračních a validačních standardech nesmí vykazovat závislost – nelze tedy připravovat standardy pouhým nařazením z jednoho nebo několika zásobních roztoků. Dalším důležitým požadavkem při přípravě kalibračního modelu je, aby standardy obsahovaly všechny stanovované parametry. Vzhledem k uvedeným podmínkám je velmi obtížné získat dostatečné množství standardů se známými hodnotami stanovovaných parametrů. Proto se jako standardy používají reálné vzorky, ve kterých je nejprve zapotřebí analyzovat obsah hledaných parametrů referenční metodou. Získané hodnoty se použijí jako vstupní kvantitativní data.

Naměřená infračervená spektra kalibračních a validačních standardů a získané kvantitativní hodnoty stanovovaných parametrů se použijí pro konstrukci kalibračního modelu. Výstupem je lineární regrese mezi vloženými kvantitativními hodnotami parametrů, které byly získány normovanou metodou a hodnotami vypočtenými kalibračním modelem. Při vhodně vypracovaném kalibračním modelu by tato regrese měla mít jednotkovou směrnici se statisticky nevýznamným absolutním členem. Korelační koeficient charakterizující kvalitu vytvořeného kalibračního modelu by měl být co nejbližší hodnotě jedna [18, 21].

Chyba kalibrace modelu RMSEC [22–24] je dána vztahem (1):

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (c_{ie} - c_{ir})^2}{m_c}} \quad (1)$$

kde je:

c_{ie} – vypočtená hodnota parametru i-tého kalibračního standardu,

c_{ir} – zadaná hodnota parametru i-tého kalibračního standardu,

m_c – počet použitých kalibračních standardů.

K posouzení spolehlivosti vytvořeného kalibračního modelu slouží validace. Pod pojmem validace lze chápat jednak stanovení optimálního počtu latentních proměnných, jež mají být zahrnuty v modelu a rovněž odhad predikční schopnosti modelu. Predikční schopnost kalibračního modelu je ověřována na externím souboru validačních standardů a chyba predikce modelu RMSEP [22, 23] je dána vztahem (2):

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (c_{iev} - c_{irv})^2}{m_v}} \quad (2)$$

kde je:

c_{iev} – vypočtená koncentrace i-tého validačního standardu,

c_{irv} – zadaná hodnota i-tého validačního standardu,

m_v – počet použitých validačních standardů.

V případě, že není k dispozici nezávislý soubor validačních vzorků, lze k ověření predikční schopnosti modelu použít metodu příčné validace (cross-validation), která spočívá ve vyloučení určitého vzorku nebo skupiny vzorků z kalibračního souboru, ostatní vzorky se použijí jako kalibrační a validační vzorek nebo skupina vzorků se vyhodnotí. Tento postup se opakuje se všemi vzorky [21–24].

Jako příklad aplikace FTIR spektrometrie v kombinaci s chemometrickými metodami lze uvést stanovení oktanového čísla výzkumovou metodou (OČVM) benzínu. Vzhledem k náročnosti stanovení oktanového čísla zkouškou na motoru je atraktivní variantou jeho chemometrické určení z infračervených spekter dostatečného počtu vzorků benzínu se známým OČVM. V tomto příspěvku byly s využitím programu TQ Analyst, který je součástí programového vybavení FTIR spektrometru iS10 (ThermoFisher Scientific, USA), vytvořeny kalibrační modely a s jejich využitím byla stanovena OČVM benzínů odebraných z různých čerpacích stanic v období říjen 2010–duben 2011.

2.1. Aplikace FTIR spektrometrie a chemometrických metod při stanovení oktanového čísla benzínů

Pro tvorbu kalibračních modelů bylo použito celkem 33 vzorků benzínů a jejich složek poskytnutých společností Česká rafinérská, a. s., Litvínov. Parametry OČVM byly získány na zkušebním motoru WAUKESHA (USA). Všechny vytvořené kalibrační modely pro stanovení OČVM byly zpracovány pro rozsah 88–102 jednotek oktanového čísla. Tento soubor byl následně rozdělen na dvě podskupiny vzorků – 26 vzorků kalibračních a 7 validačních. U všech vzorků byla naměřena spektra ve střední infračervené oblasti.

Vzorky benzínů z čerpacích stanic pohonných hmot (KM-PRONA Opatovice nad Labem, MAKRO, SHELL, TESCO a LUKOIL Hradec Králové) byly odebírány 1x měsíčně od října 2010 do dubna 2011.

Infračervená spektra byla zaznamenána spektrometrem Nicolet iS10 (ThermoScientific) s ATR nástavcem (krystal ZnSe) technikou úplné zeslabené reflektance. Řídící software OMNIC umožňuje nastavení parametrů spektrometru, řídí vlastní měření a provádí požadované následné operace se spektry. Spektra vzorků benzínů byla měřena ve spektrálním rozsahu 4000–650 cm^{-1} . Parametry měření: rozlišení 4 cm^{-1} , počet akumulací spektra 64.

Experimentální data byla zpracována počítačovým programem TQ Analyst verze 8 (ThermoFisher Scientific, Inc., USA), pro kalibraci byl použit algoritmus PCR a PLS.

2.1.1. Experimentální výsledky a jejich diskuze

Multivariační analýza byla použita na oblast spektra 650–1050 cm^{-1} a dále na celou spektrální oblast 650–4 000 cm^{-1} . Výstupem kalibrace u metod PCR a PLS je lineární regrese mezi vloženými kvantitativními hodnotami a hodnotami predikovanými

kalibračním modelem. Výsledkem je střední kvadratická chyba kalibrace (RMSEC) a korelační koeficient (R), který charakterizuje lineární vztah mezi závislou proměnnou a lineární kombinací sady nezávisle proměnných kalibrační řady.

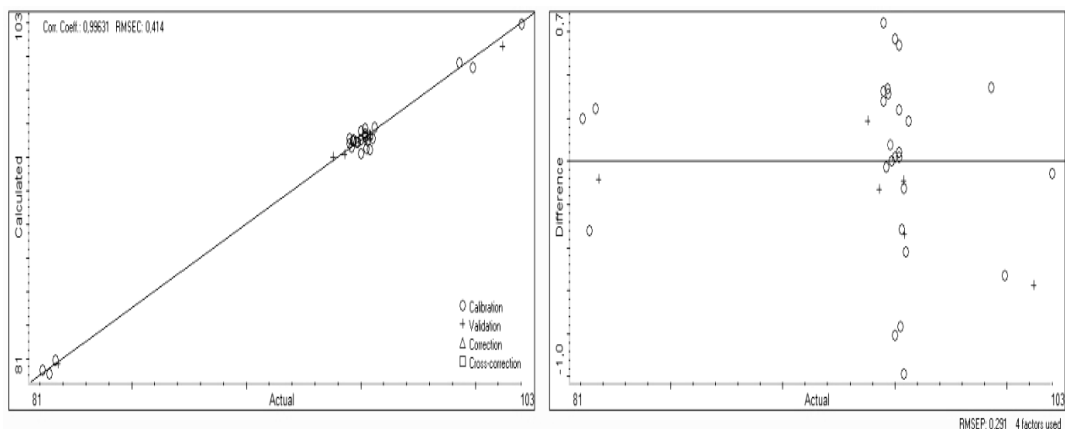
Jako nejpřesnější z navržených modelů se jevil regresní model vytvořený algoritmem PLS při použití celé spektrální oblasti $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, kde korelační koeficient dosahoval hodnoty 0,996, a RMSEC hodnoty 0,414 (obr. 1).

Parametrem kvality predikční schopnosti vytvořeného kalibračního modelu je střední kvadratická chyba predikce (RMSEP), která by měla být minimální, protože se jedná o odchylku očekávanou v budoucích předpovědích. Tento parametr dosahoval hodnoty 0,291. Chyba křížové validace daného modelu (RMSECV) dosáhla příznivé hodnoty 0,569. Diagnostikou PRESS bylo indikováno, jak se hodnota predikované zbytkové chyby sumy čtverců mění s číslem faktorů použitých ke kalibraci OČVM aktivní PLS metody. Diagnostikou byly zvoleny čtyři faktory PLS jako optimální.

Výsledky externí validace kalibračního modelu jsou uvedeny v tab. 1. Z této tabulky vyplývá, že chyba stanovení oktanového čísla chemometrickým algoritmem PLS je vyšší než chyba stanovení oktanového čísla referenční metodou na motoru, která je $\pm 0,4$ jednotek OČ.

Rozdíly mezi skutečnými a predikovanými hodnotami, které byly zjištěny při testování reálných vzorků benzínů odebraných z čerpacích stanic pohonných hmot, vyplývají ze skutečnosti, že pro konstrukci kalibračních modelů byly použity jako standardy složky benzínů a nikoliv reálné vzorky benzínů stejného typu jako analyzované vzorky. Pro hodnocení oktanového čísla u vzorků benzínů z různých rafinerií je proto nezbytné získat dostatečně velký základní soubor vzorků, u kterých bylo provedeno stanovení oktanového čísla normovanou metodou na zkušebním motoru.

Metoda FTIR spektrometrie kombinovaná s multikomponentní analýzou je rychlá a při rutinním provedení není příliš náročná na přípravu analyzovaných vzorků. Velkou pozornost je však nutno věnovat vytvoření kalibračního modelu a jeho validaci. V této části experimentálních prací velmi záleží na volbě nejvhodnější spektrální oblasti, která vykazuje nejlepší korelaci se stanovovaným parametrem.



Obr. 1 Kalibrační model ke stanovení OČVM metodou PLS

Fig. 1 The calibration model for the RON determination (PLS method)

Tab. 1 Skutečné a predikované hodnoty validačních vzorků modelu PLS pro oblast 650–4000 cm^{-1}

Tab. 1 The real and predicted values of the validation samples (PLS model) for the region 650–4000 cm^{-1}

Označení vzorku	Skutečná hodnota	Predikovaná hodnota
Blendr 1	95,25	94,46
Preblend 11-9468	94,7	94,44
BA95 11-9922	95,4	94,18
F22 Reformát	102,02	101,84
Izomerát SC03 11-12548	81,66	81,49
Reformát CCR 11-10912	99,9	98,87
THD BA95 11-10618	95,3	94,83

V porovnání se stanovením oktanových čísel na zkušebních motorech jsou finanční náklady na FTIR spektrometr několikanásobně nižší. Cena FTIR spektrometru se pohybuje kolem jednoho milionu Kč, u zkušebního motoru se jedná o cca pětinašobek. Vždy je nutno brát v úvahu to, že kalibrační modely mají časově omezenou platnost – je nutno je doplňovat novými standardy, protože matrice motorových paliv není stále stejná (mění se podle složení ropné suroviny a použitých výrobních technologií).

2.2. Aplikace FTIR spektrometrie v tribodiagnostice

Infračervená spektrometrie je velmi často využívána i pro analýzu maziv. Např. stupeň opotřebení motorových olejů je možno stanovit diferenční spektroskopii ze spekter původního oleje a oleje degradovaného. Lze tedy relativně hodnotit obsah oxidačních, nitratačních, sulfatačních produktů, obsah vody, paliva, chladicí kapaliny a úbytek antioxidačních přísad apod. Působením vysokých teplot a vlivem průniku vody do oleje dochází k vyčerpání základní protiotěrové a antioxidační přísady (diethyldithiofosfát zinečnatý ZnDDP), což se projeví úbytkem absorpance v oblasti $1050\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ a 650 cm^{-1} . Pokud poklesne pod hodnotu 20 % obsahu ZnDDP v novém oleji, doporučuje se výměna oleje. Detergentně-disperzantní přísady mají důležitou úlohu v neutralizaci kyselých zplodin spalování paliva, které se dostanou do oleje, nebo kyselých produktů oxidační degradace oleje [26]. Proto značné vyčerpání detergentní přísady (pás v oblasti 1230 cm^{-1}) a drastické snížení koncentrace přísady ZnDDP může být signálem poklesu čísla alkality (TBN) motorového oleje [26, 27]. Pokles absorpance v oblasti 990 a 960 cm^{-1} je projevem úbytku protiotěrové přísady (trikresylfosfát TCP). Oxidace uhlovodíků v oleji se projevuje přírůstkem absorpance v oblasti okolo 1710 cm^{-1} , nárůst absorpance mezi $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ vypovídá o přítomnosti organických nitrosloúčenin, které se dostaly do olejové náplně spalnými plyny netěsnostmi v okolí pístní skupiny. Opotřebení pístní skupiny se obvykle také projeví znečištěním oleje sazími, což bývá pozorováno jako celkový posun spektra k vyšším absorpancím; zjišťuje se v oblasti okolo 2000 až 1900 cm^{-1} . Uvedené faktory [28] vedou ke zhoršení nízkoteplotních viskozitních charakteristik, zvýšení viskozity a ke zhoršení čerpatelnosti oleje. Neutralizace alkalických přísad v motorovém oleji vede ke vzniku sulfátů, jejichž projevem je pás v oblasti $1180\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$. Přítomnost vody se ve spektru projevuje širokým pásem v oblasti $3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, průnik chladicí kapaliny na bázi etylenglykolu dvojicí pásů s vrcholy kolem 1080 , 1040 cm^{-1} a průnik paliva do oleje nárůstem absorpance v oblasti 815 až 800 resp. 750 cm^{-1} [29–31].

Při analýze spekter se vychází ze znalostí vlnových délek odpovídajících sloučeninám nebo charakteristickým strukturním skupinám [32].

2.2.1. Experimentální výsledky a jejich diskuse

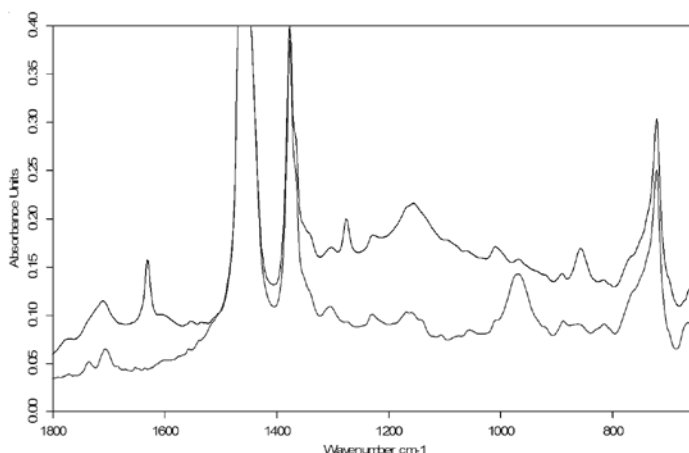
Analýzy byly prováděny na FTIR spektrometru Vector 22 (Bruker) ve spektrálním rozsahu $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, s rozlišením 4 cm^{-1} a s počtem scanů 32. Byla používána metoda zeslabené úplné reflektance (horizontální ATR), založená na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu (ZnSe).

V rámci provedených experimentálních prací byly analyzovány vzorky nových i opotřeбенých olejů a plastických maziv odebírané z různých typů vozidel a jiných zařízení, např. z autobusů (Karosa B93, 730, Renault/IrisBus, CityBus aj.), z osobních automobilů různých typů, z těžkých nákladních vozidel a tahačů (SCANIA R124, 113, 143, MAN 19.422 řady F 2000, RENAULT Magnum E-Tech, Volvo FH 12, Iveco EuroStar

aj.), z hnacích vozidel Českých drah (lokomotivy řady 730, 732, 751, motorové vozy řady 810), ze silničních i terénních motocyklů, z traktorů a ze zemědělských strojů, z různých typů bojových vozidel a z brzdovratných zařízení dělostřeleckých systémů Armády ČR, z průmyslových převodovek. Byly analyzovány především oleje motorové, ale i oleje automobilové převodové, hydraulické, oleje pro průmyslové převodovky a plastická maziva.

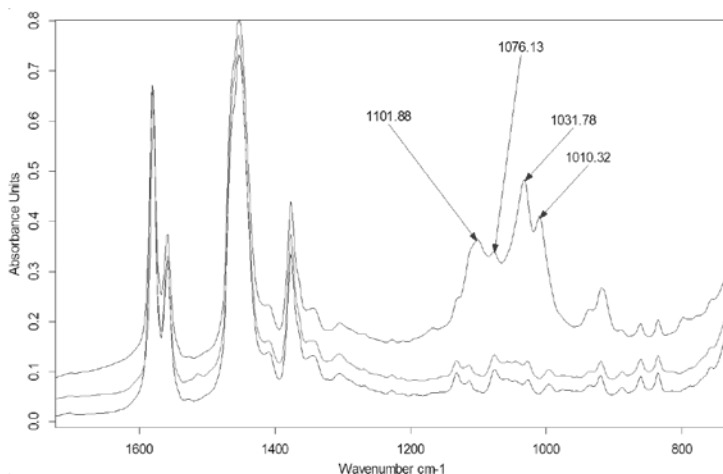
Aplikace FTIR spektrometrie umožnila identifikovat změny, ke kterým v mazivech došlo v důsledku provozních vlivů. Např. olej, jehož spektrum je uvedeno na obr. 2, vykazuje výrazný pokles obsahu mazivostních a protizadíracích přísad v oblasti $990\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ a úbytek vysokoteplotního antioxidantu na bázi sirných sloučenin, který souvisí s vysokou teplotní zátěží motoru. Pík v oblasti 890 cm^{-1} souvisí s přítomností paliva v oleji v důsledku netěsností palivové soustavy, pík v oblasti 1610 cm^{-1} pak se závažnými netěsnostmi pístové skupiny, které jsou příčinou profuku spalných plynů obsahujících oxidy dusíku.

Degradaci plastického maziva LV 2-3 v náplni ložiska účinkem elektrického proudu, které vyvolalo i elektroerozivní poškození materiálu ložiska, dokumentuje obr. 3.



Obr. 2. Část FTIR spektra motorového oleje (CITYBUS 3380);
spodní spektrum – nový olej; horní spektrum – opotřebený olej

Fig. 2. The part of the FTIR spectrum of engine oil (CITYBUS 3380);
the lower spectrum – the new oil; the upper spectrum – the worn out oil



Obr. 3 FTIR spektra vzorků plastického maziva LV 2-3

vzorek č. 1 – spodní spektrum (mazivo z nepoškozené části ložiska),

vzorek č. 2 – horní spektrum (mazivo z poškozené části ložiska),

vzorek č. 3 srovnávací – střední spektrum (nepoužité mazivo)

Fig. 3 FTIR spectrums of grease samples (LV 2-3)

sample No. 1 – the lower spectrum (grease from the undamaged part of the bearing)

sample No. 2 – the upper spectrum (grease from the damaged part of the bearing)

comparative sample No. 3 – the medium spectrum (new grease)

Provedené experimentální práce prokázaly, že ke sledování degradace maziva, jeho znečištění a úbytku aditiv lze využívat sledování změn hodnot absorbance v infračervených spektrech: ztráty základních protiotěrových a antioxidačních přísad se projevují úbytkem absorbance v oblasti $1050\text{--}950\text{ cm}^{-1}$. Oxidace uhlovodíků v oleji se projevuje přírůstkem absorbance v oblasti kolem 1710 cm^{-1} . Znečištění oleje způsobené průnikem spalin obsahujících saze kolem pístu může být pozorováno v oblasti kolem 2000 cm^{-1} (způsobuje posun celého spektra směrem k vyšším hodnotám absorbance). Nárůst absorbance mezi $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ svědčí o přítomnosti organických nitrosloúčenin z profuku spalných plynů ze spalovacího prostoru; tyto jevy jsou ukazatelem opotřebení pístní skupiny. Přítomnost vody se ve spektru projevuje širokým pásem v oblasti $\sim 3600\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, vnikání paliva do oleje zvýšením absorbance v oblasti 815 až 800 resp. 750 cm^{-1} .

Na základě analýz téměř dvou tisíc vzorků je možno konstatovat, že představa o ekonomických úsporách dosažených na základě prodloužení výměnných lhůt maziva je v některých případech ne zcela opodstatněná. Okamžité úspory, které jsou dosaženy nadměrně dlouhými výměnnými lhůtami, jsou jen zdánlivé a později se projeví ve vysokých nákladech na údržbu, popř. opravu motorů. Nová olejová náplň je navíc ihned po výměně nadměrně znehodnocena původním opotřebeným olejem, který zůstal

v mazacím systému motoru, a výměnná lhůta následující po příliš dlouhém výměnném intervalu je tedy výrazně zkrácena.

Výsledky provedených analýz byly podrobně diskutovány např. v pracích [33–36].

3. Částicová analýza

Otěrové částice lze podle jejich původu rozdělit do dvou základních kategorií [37]: na primární částice, které jsou generovány přímo třecími dvojicemi a charakterizují režim opotřebení v souladu s obecně známými poznatky [38–41], a na sekundární částice vznikající přetvořením primárních částic.

Podíl primárních a sekundárních částic závisí na řadě faktorů, např. na velikosti olejové náplně a druhu použitého oleje, na počtu a účinnosti olejových filtrů, na účinnosti dalších procesů odlučování částic ze systému, na tepelném a mechanickém zatížení motoru aj.

Částice vznikající adhezivním opotřebením mají původ v Beilbyho vrstvě, z níž se postupně oddělují a jsou mazivem odplavovány. Jejich rozměry jsou velmi malé (zpravidla submikrometrické).

Částice abrazivního opotřebení mají charakteristický tvar tenkých drátků, prohnutých či stočených do spirálky. Morfologicky se liší od abrazivních částic ze záběhového režimu, které mají tvar srpečků nebo mečíků s ostrým zakončením. Celkově se velikost abrazivních částic pohybuje v rozmezí desítek až stovek μm při velmi malé tloušťce nepřesahující desetiny μm .

Částice únavového opotřebení jsou tvarově rozdílné:

- Sférické částice vznikají nejčastěji v důsledku únavového opotřebení valivého charakteru v Beilbyho vrstvě na povrchu povrchů ložisek. Rozměry sféroidů jsou relativně malé (jednotky až desítky μm).
- Laminární částice jsou vytvářeny plastickou deformací částic unášených olejem při jejich opakovaném průchodu mazacím okruhem; rozválnováním sféroidů i jiných třírozměrných částic vznikají tenké ploché lupínky nepatrné tloušťky, jejichž délka činí typicky desítky až stovky μm , šířka desítky μm . Tyto částice mají hladký povrch a nepravidelné okraje, jejich přítomnost bývá doprovázena výskytem sféroidů; souvisí s nástupem postupné poruchy ložiska.
- Únavové částice jsou typické i pro poškození ozubených kol. Jedná se o trojrozměrné částice se srovnatelnou délkou, šířkou i tloušťkou, jejichž povrch je nepravidelný, rýhovaný s nepravidelně členěnými okraji. Rozměry těchto částic dosahují desítek až stovek μm . Rozdělují se na částice typu „chunky“ (typická je pro ně velikost desítek μm a nepravidelně členitý povrch) a typu „scuffing“ (vznikají na bocích zubů ozubených kol za vysokých tlaků a teplot, které již ovlivňují materiál částic) [39].

Abnormální částice mezního a havarijního opotřebení vznikají při zadírání nebo silné abrazi intenzivním mechanickým rozrušováním Beilbyho vrstvičky (při nadměrném zatížení se vrstva neobnovuje). Zpravidla se v těchto případech nevyskytují částice adhezivního otěru.

Abnormálním částicím se podobají tvarem i rozměry částice, vznikající v kontaktu slitin barevných kovů.

Kromě tohoto kovového otěru lze identifikovat i částice nekovové:

- prachové částice (malé kulovité nebo hranolovité částice o velikosti jednotek až desítek μm , při provozu v prašném prostředí až stovek μm , často průsvitné),
- tribopolymery (oblé útvary, jejichž jádro je tvořeno submikrometrickými kovovými částicemi),
- karbonové částice (nepravidelné útvary, často drobné a porézní, o mikro- až milimetrové velikosti),
- vlákna až několikamilimetrové délky, pocházející zpravidla z filtračních materiálů,
- útržky pryžových těsnění nepravidelných tvarů (časté u hydraulických olejů) a velmi rozdílných velikostí (desítky μm až jednotky mm).

Informace o elementárním složení částic nalezených v oleji zjednodušují a zpřesňují identifikaci zdroje, z něž pocházejí.

3.1. Analytická ferrografie

Ferrografie je tribodiagnostická metoda, založená na oddělení cizorodých částic obsažených v olejové náplni mazacích soustav strojů od vlastního oleje [19, 20, 37, 38]. Využívá sedimentace částic na speciální podložce při průtoku vzorku oleje v silném nehomogenním magnetickém poli. Zachycené částice, které obíhaly společně s olejem, popisuje a přiřazuje je jednotlivým mechanismům opotřebení. Tato bezdemontážní diagnostická metoda umožňuje na základě částicové analýzy objektivně určit režim opotřebení mazaného stroje, na základě analýzy morfologie a počtu otěrových částic pak umožňuje odhalit blížící se poruchu stroje. V některých případech lze určit i místo vzniku otěrových částic, což má pro posuzování opotřebení strojního zařízení mimořádný význam.

V současnosti se v praxi používá především analytická ferrografie. V bichromatickém mikroskopu lze zkoumat tvar, barvu, charakter povrchu a další morfologické charakteristiky částic sedimentu, které nesou významnou informaci o převládajícím druhu tření a opotřebení strojních součástí mazaných analyzovaným olejem. Analytická ferrografie vypovídá o skutečném technickém stavu mazací soustavy a mazaných dílů i o způsobu opotřebení jednotlivých třecích dvojic. Umožňuje hodnotit průběh a intenzitu opotřebení součástí, které jsou analyzovaným olejem mazány, a to na základě izolace částic tvořených kovovým otěrem, vlákny z filtračních materiálů, kontaminanty z vnějšího prostředí aj. Na toto hodnocení pak může navázat popis jejich

vlastností, např. celkové plochy částic v obrazu, jejich morfologie, rozdělení velikostí a řady dalších charakteristik.

Pro tyto účely je vhodné analytickou ferrografii (případně i ve spojení s rastrovací elektronovou mikroskopií) kombinovat s následnou obrazovou analýzou. Použití obrazové analýzy na jedné straně umožňuje usnadnit a automatizovat ferrografické hodnocení, na straně druhé dovoluje podstatně rozšířit počet a druh hodnocených parametrů a kvantifikovat výsledky analýzy.

3.2. Rastrovací elektronová mikroskopie a lokální elektronová mikroanalýza

Rastrovací elektronová mikroskopie (REM) a lokální elektronová mikroanalýza (LEM) jsou založeny na působení fokusovaného elektronového paprsku na zkoumaný preparát. REM vytváří pomocí emitovaných sekundárních elektronů obraz povrchu vzorku, LEM využívá k elementární analýze primární rtg-záření, emitované v důsledku interakce primárního elektronového svazku se vzorkem.

Kombinovat obě metody umožňuje rastrovací elektronový mikroskop vybavený vhodnými detektory a spektrometry. Je charakterizován postupným vytvářením obrazu, dosahováním zvětšení elektronickou cestou a užitím zaostřeného elektronového svazku ve vakuu jako pomocného prostředku k vyvolání fyzikálního signálu; ten je zdrojem informací o místě, na něž primární elektronový svazek dopadá. Elektronový svazek je sondou, která monitoruje sledovanou plochu mikroskopického rozměru – postupně, v jednotlivých, hustě vedle sebe uspořádaných bodech dává vznik signálu, jehož intenzita je měřítkem určitého lokálního stavu povrchu vzorku. Obraz vzniká na základě rozdílu intenzit zpracovávaného signálu v jednotlivých mikroobjemech v místě dopadu primárních elektronů.

Rastrovací elektronový mikroskop poskytuje vysoké zvětšení – teoreticky až $10^6\times$, má vysoké rozlišení (až 0,1 nm) a velkou hloubku ostrosti (až několik mm).

LEM je vysoce účinná nedestruktivní fyzikální metoda prvkové analýzy pevných látek. Rtg-záření vybuze dopadem svazku primárních elektronů má složku spojitou (tzv. brzdné záření) a složku charakteristickou. Charakteristická složka je tvořena sérií spektrálních čar, které vznikají zaplňováním ionizovaných energetických hladin v obalech atomů. Charakteristické záření tak poskytuje informaci o prvkovém složení vzorku, protože vlnová délka čar je pro každý prvek charakteristická a nezávisí na energii primárních elektronů. Děj se odehrává ve velmi malé oblasti (řádově 1 až $10\text{ }\mu\text{m}^3$) hruškovitého tvaru pod povrchem vzorku, proto je možno metodami elektronové mikroanalýzy analyzovat velmi drobné objekty (už od velikosti jednotek μm). Rtg-záření je detekováno a analyzováno spektrometry, které jsou součástí mikroanalýzátoru. Energiově disperzní systém analyzuje rtg-spektrum na základě energie jednotlivých čar. Mez stanovitelnosti je pro různé prvky různá, pro prvky mezi ${}_5\text{B}$ až ${}_{10}\text{Ne}$ se pohybuje mezi 1–2 %_{hm}, pro prvky od ${}_{11}\text{Na}$ výše mezi 0,1–0,2 %_{hm}. Energiově disperzní analýza se používá především ke stanovení kvalitativního složení vzorku a k rychlé semikvantitativní analýze. Většina přístrojů neumožňuje měření prvků lehčích než ${}_5\text{B}$.

Mezi hlavní výhody elektronové mikroanalýzy patří skutečnost, že se analyzuje velmi malá oblast vzorku v pevném stavu. Dále LEM umožňuje zobrazit rozložení jednotlivých prvků v ploše vzorku nebo změnu koncentrace prvků ve vybrané linii. Měření jsou poměrně rychlá. Naopak k nevýhodám patří vysoká pořizovací cena elektronového mikroanalýzátoru, u EDX ztížená analýza lehkých prvků, možnost pouze prvkové analýzy (nikoliv chemické analýzy v obvyklém slova smyslu). I přes tato omezení představují dnes metody elektronové mikroanalýzy vzhledem k výše jmenovaným výhodám jeden z nejpoužívanějších způsobů chemické analýzy materiálů.

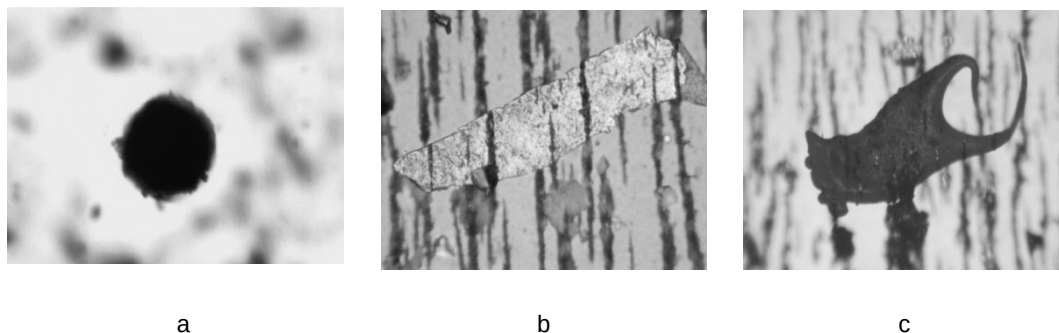
3.3. Experimentální výsledky a jejich diskuse

V rámci prováděných komplexních analýz mazacích olejů bylo u vybraných vzorků provedeno ferrografické hodnocení, pro které byl používán ferrograf Reo 1 (ReoTrade Ostrava) v sestavě s bichromatickým trinokulárním mikroskopem H 6000 (IntracoMicro Tachlovice) a digitální kamerou Micrometrics 318-CU s propojením na PC. Pozorování na rastrovacím elektronovém mikroskopu VEGA TS 5130 (TESCAN Brno) v laboratoři elektronové mikroskopie DFJP bylo u vybraných vzorků doplněno energiově-disperzní analýzou. Ke zpracování obrazu je používán systém LUCIA G v. 4.82 (Laboratory Imaging, Praha).

Na základě výsledků studia částic nalézáných na ferrogramech lze konstatovat, že se ve vzorcích analyzovaných olejů poměrně často vyskytuje ořez, jehož výskyt souvisí především s únavovým a abrazivním opotřebením; v olejích ze záběhové etapy jsou početně zastoupeny částice vznikající řeznými procesy (obr. 4). Nekovové částice mají původ zejména v nečistotách z okolního prostředí a v opotřebením těsnicích konstrukčních prvků, filtrů apod.

V převodových olejích byly opakovaně nalézány částice vznikající kombinací valivého a kluzného tření (vytvářejí se při odvalování zubů ozubených kol; rýhy na povrchu jsou výsledkem působení smykových napětí na konci odvalování. V důsledku vysokých kontaktních tlaků na povrchu zubů a velkých kluzných rychlostí dochází k mikrosvarům zubů; vytrháváním svařených mikromůstků se pak vytvářejí charakteristické částice s hluboce rozbrázděným povrchem [39–41].

Dále byly analyzovány částice, zachycené ve filtračních vložkách olejových filtrů z mazacího systému různých typů vozidel. Postup separace částic z filtrů je podrobně popsán v pracích [42–44]. Jednotlivé částice byly umístěny na grafitovou podložku, před umístěním do REM na ně byla nanесena vodivá vrstva zlata.



Obr. 4 Typické částice ferrograficky separované z olejů
a–Únavová částice typického kulovitého tvaru (průměr cca 20 μm)
b–Laminární částice s patrnými stopami abrazivního opotřebení (délka cca 150 μm)
c– Členitá částice řezného opotřebení (max. rozměr cca 100 μm)
Fig. 4 Typical particles separated from the oil by the ferrography method
a – Typical fatigue spherical particle (diameter approx. 20 μm)
b – Laminar particle with the groove of abrasive wear (length approx. 150 μm)
c – Rugged cutting wear particle (max. size of approx. 100 μm)

Energiově disperzní mikroanalýza byla realizována na spektrometru Quantax 200 (Bruker), který je součástí rastrovacího elektronového mikroskopu VEGA TS 5130 SB (Tescan) v laboratoři elektronové mikroskopie DFJP Univerzity Pardubice. Separované částice byly umístěny na grafitovou podložku a pro zvýšení povrchové vodivosti na ně byla v naprašovačce SC7620 (Quorum) nanесena vrstva zlata o tloušťce cca 10 nm.

Vybrané typické částice izolované z filtračních vložek olejových filtrů z motorů různých druhů dopravních prostředků byly analyzovány na REM s energiově-disperzním analyzátořem. Zkoumané částice je možné podle chemického složení rozdělit do pěti skupin, podrobně popsanych v pracích [42–44].

Typ 1: drobné částice zpravidla zaoblených tvarů, špatně vodivé; nedominantní prvky mohou být zbytky aditiv, nečistoty zvenčí apod. – jedná se buď o karbon (porézní drobné útvary), nebo o morfologicky různorodé částice biologického původu, které obsahují uhlík a další biogenní prvky (pylová zrna, drobné úlomky rostlin pocházející z okolního prostředí, zejména z nasávaného vzduchu). Dominantně zastoupené prvky (D): C (55–85 %), O (30–40 %); prvky obsažené v nižších koncentracích (N): Fe (stopy), Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca

Typ 2: lesklé částice, často s hlubokými rýhami, s plasticky deformovanými okraji; hlavní složkou je cín – částice z ložiskové výstelky. D: Sn (~80 %); N: Pb, Cu, O, P, Fe (stopy).

Typ 3: ploché tenké ostrohranné částice, jejichž hlavní součástí je zinek a hliník; slitiny na této bázi se používají pro zvýšení odolnost proti korozi a ořeru; částice se

uvolňují z povrchových vrstev součástí motoru. D: Zn (30–45 %), O (40–47 %), Al (~15 %); N: Fe, Si, S, Cl, Ca, Cr. Do této skupiny byly nově přiřazeny částice z hliníkových bronzů (D: Cu až 95 %, Al 5 % a více).

Typ 4: běžně se vyskytující částice tvořené převážně železem, na povrchu je často oxidická vrstva (významněji zastoupeny jsou pouze Fe a O, stopově Cr, Mn) – jedná se o materiál základního konstrukčního prvku. D: Fe (60–70 %), O (30–40 %); N: stopy Si, Ca, Cr, Mn, P

- typ 4.1: kulovité částice o průměru nejčastěji 10–50 μm ; sféroidy jsou výsledkem únavových procesů
- typ 4.2: úzké ploché až jehlicovité částice nebo spirálově stočené, plasticky deformované částice řezného opotřebení
- typ 4.3: velké ploché částice, které mají na povrchu trhliny a pittingové napadení – vznikají odlupováním Beilbyho vrstvy

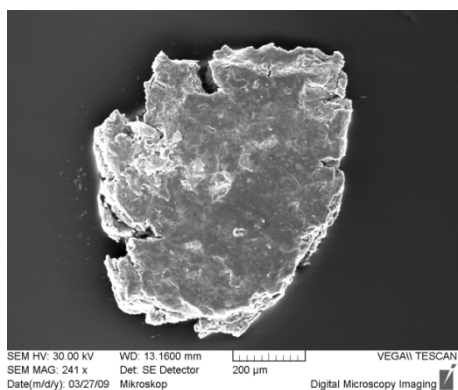
Typ 5: nevodivé částice oxidu křemičitého nebo křemičitanu apod., které se do mazacího systému se mohou dostat zvenčí spolu s nasávaným vzduchem). D: Si (20–30 %), O (60–70%), Al (6,46 %); N: Fe, Na, Mg, K, Ca.

Minoritní prvky (Cl, S, Ca, Na, P aj.) mohou být obsaženy ve zbytcích EP-aditiv, ulpělých na částicích.

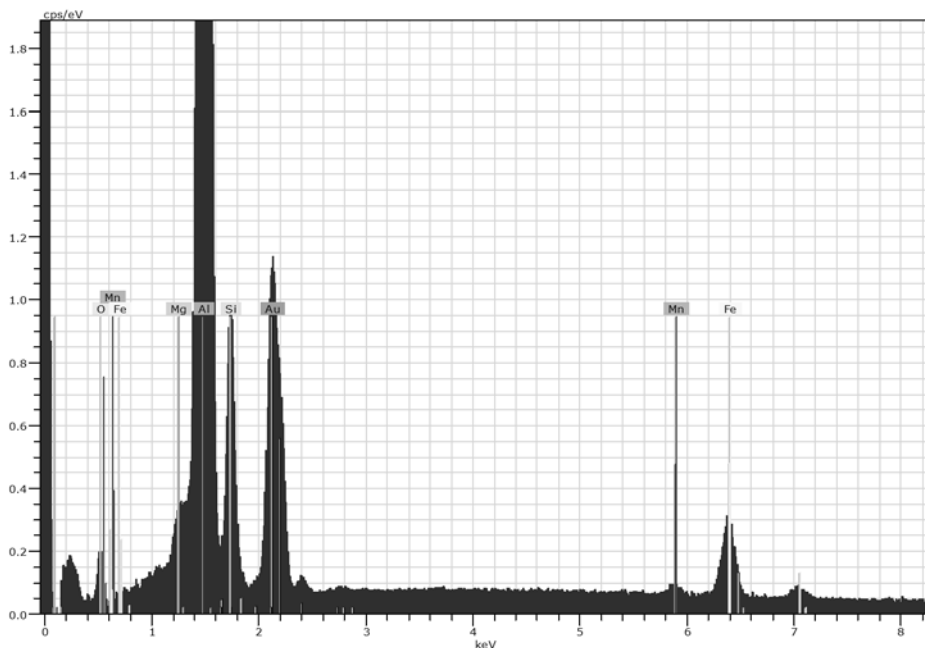
Podrobnější analýza studií otěrových částic včetně detailní obrazové dokumentace (mikrosnímků částic a rentgenových spekter) byla autorkami publikována např. v pracích [42–44].

Jako příklad praktického uplatnění částicové analýzy lze uvést rovněž výsledky analýzy olejové náplně převodovky H750M. Otěrové částice z hydraulického oleje byly separovány dekantací spojenou s opakovaným promýváním technickým benzínem. Byly obsaženy v odebraných vzorcích oleje OTHP-3 z náplně hydromechanické převodovky H750M (výrobce ČKD), která se používá jako trakční převodovka v motorových vozích ČD řady 854 a 850. Základními konstrukčními materiály převodovky jsou hliník (např. čerpadlo, turbína), bronz (klece ložisek, stavěč měniče směrů), ocel a litina (ozubená soukolí, skříň aj.). Nečistoty v oleji snižují účinnost přenosu výkonu a celkovou životnost systému.

Převažující podíl částic pochází z materiálu turbíny (převažuje hliník) – obr. 5. Jen ojediněle byly nalezeny částice, v nichž převažuje Fe (celkové složení odpovídá materiálu ozubených soukolí). Otěr může vznikat především přímým kontaktem třecích ploch; další příčinou může být intenzivní působení oleje na povrch lopatky při rotaci lopatkových kol. Částice, které jsou obsaženy v oleji, mohou atakovat povrch lopatky a způsobovat její zvýšené opotřebení. Pokud se tak zhorší původní kvalita povrchu lopatky (zvětší se její drsnost), mění se i poměry v proudění náplně; to může vést ke snížení účinnosti přenosu výkonu.



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
0	8	K-series	8,83	8,89	15,85	1,5
Mg	12	K-series	0,75	0,76	0,89	0,1
Al	13	K-series	69,65	70,11	74,16	3,5
Si	14	K-series	6,08	6,12	6,22	0,4
Mn	25	K-series	0,17	0,17	0,09	0,0
Fe	26	K-series	2,09	2,11	1,08	0,1
Au	79	L-series	11,77	11,85	1,72	0,3
Total:			99,33	100,00	100,00	



Obr. 5 Částice z oleje OTHP-3 z převodovky H750M – REM + EDX (materiál turbínových lopatek, převažuje hliník)

Fig. 5 The particle from oil OTHP-3 sample, what was taken from the gearbox H750 M – SEM + EDX (the material of the turbine blades, aluminum is predominated)

Do okruhu byl proto zkušebně zabudován filtr zachytávající otěrové částice; systém je pravidelně monitorován. Výsledky odběrů oleje před filtrem a za ním ukázaly významné snížení kontaminace olejové náplně otěrem na bázi hliníku.

4. Závěr

V příspěvku jsou uvedeny příklady aplikace vybraných instrumentálních metod – infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací s následným chemometrickým zpracováním spekter i částicové analýzy, především analytické ferrografie v kombinaci se světelnou mikroskopií, rastrovací elektronovou mikroskopií a lokální elektronovou mikroanalýzou popř. obrazovou analýzou. Tyto moderní metody umožňují analyzovat složení různých druhů provozních hmot, zejména identifikovat a kvantifikovat chemické procesy jejich degradace a kontaminace, analyzovat částice v nich obsažené. Z výsledků pak lze usuzovat na chemické, fyzikální i mechanické reakce či pochody, které se v konkrétních systémech odehrávají. Touto cestou lze získat jak informace o základních charakteristikách sledovaných systémů, tak i mnohé další údaje, jejichž získání běžnými postupy by bylo velmi pracné či zcela nemožné – a přitom tyto informace mohou přispět k zásadnímu rozšíření znalostí o soustavách, z nichž byly odebrány vzorky.

Cenná je skutečnost, že kromě diagnostických dat tyto metody v řadě případů poskytují i informace prognostické, tj. dovolují předvídat havarijní situace a předcházet jim. Jejich přínosem je rovněž významné rozšíření možností monitorování jakosti všech druhů provozních hmot pro dopravní prostředky

Příspěvek vznikl v rámci vědeckovýzkumného projektu Univerzity Pardubice č. 51030/20/SG530001 a projektu OP „POSTA – Podpora stáží a odborných aktivit při inovaci oblasti terciárního vzdělávání na DFJP a FEI Univerzity Pardubice“, reg. č. CZ.1.07/2.4.00/17.0107. Tento projekt je financován z ESF prostřednictvím OP Vzdělávání pro konkurenceschopnost a ze státního rozpočtu ČR.

Lektoroval: Doc. Ing. Jiří Šťastný, CSc.

Předloženo: 4. 6. 2013

Literatura

1. WOJCIECHOWSKI, D. *Analiza i ocena stanu oleju silnikowego metodami spektroskopii. Rozprawa doktorska.* (Analysis and Evaluation of Motor Oil by Spectroscopic Methods. Ph.D. Thesis). Szczecin 2007.
2. KASTELIK, M., ŻÓŁTOWSKI, B. Application of Spectroscopic Research Methods for Motor Oil Condition and Quality Evaluation. *Journal of POLISH SIMAC* [online]. 2010 [cit. 24.03.2013] Dostupné z: <http://polishcimac.pl/Papers1/2010/024.pdf>.
3. VAN DE VOORT, F. R., SEDMAN, J., COCCIARDI, R. A., AND PINCHUK, D. FTIR Condition Monitoring of In-Service Lubricants: Ongoing Developments and Future Perspective. *Tribol. Trans.*, Vol. 49, No. 3, 2006, pp. 410–418.
4. VAN DE VOORT, F. R., SEDMAN, J., PINCHUK, D., AND COCCIARDI, R. Quantitative Lubricant Analysis by FTIR Spectroscopy: Determination of AN, BN and H₂O. *Joint Oil Analysis Program International Condition Monitoring Conference*, Pensacola, FL, 18–22 April, 2004. JOAP-TSC Technology Showcase and Conference Proceedings.
5. NHAM T., BOUBELKA R. Determination of Metals in Lubricating Oil by ICP-OES [online]. 1991 [cit. 24.03.2013] Dostupné z: <http://www.chem.agilent.com/Library/applications/ICPES-2.pdf>.

Jaroslava Machalíková, Marie Sejkorová, Marcela Livorová:

6. BURGUERA, José L. et al. Determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy in lubricating oils emulsified in a sequential injection analysis system. *Talanta*, 2005, 68.2: 179-186.
7. KASTELIK, M., ŻÓLTOWSKI, B. FT-IR Method Used for Evaluation of Motor Oil Condition and Quality. *Journal of POLISH SIMAC* [online]. 2010. [cit.24.03.2013]; Dostupné z: <http://polishcimac.pl/Papers1/2010/025.pdf>.
8. SEJKOROVÁ, M. Analýza procesů provozního opotřebení olejů pro vojenskou techniku se zaměřením na instrumentální metody. In *Sborník příspěvků čtvrté mezinárodní vědecké konference „Nové výzvy pro dopravu a spoje“*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2006, s. 1135-1140. ISBN 80-7194-880-2.
9. SEJKOROVÁ, M. Aplikace instrumentálních metod v tribotechnické diagnostice. In *Technická diagnostika a spolehlivost*. Praha: Česká společnost pro jakost, 2011, s. 46–77. ISBN 978-80-02-02352-4.
10. GLOS, J., SEJKOROVÁ, M., Monitoring an Engine Condition based on Tribological Diagnostics in Military Vehicles. *Machines, Technologies, Materials*, ISSUE 6 / 2012, 7–10, ISSN 1313-0226.
11. MACHALÍKOVÁ, J., CHÝLKOVÁ, J., SEJKOROVÁ, M., ČECH, J. Analýza olejů pro hnací vozidla. In *22. mezinárodní konference Technická diagnostika strojů a výrobních zařízení Diago 2003*. ATD ČR Zlín : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2003, s. 210–216. ISBN 80-248-0210-4.
12. PAVONI, B., RADO, N., PIAZZA, R. AND FRIGNANI, S. (2004), FT-IR Spectroscopy and Chemometrics as a Useful Approach for Determining Chemical-Physical Properties of Gasoline, by Minimizing Analytical Times and Sample Handling. *Annali di Chimica*, 94: 521–532.
13. VAN DE VOORT, F. R., et al. Determination of acid number and base number in lubricants by Fourier transform infrared spectroscopy. *Applied spectroscopy*, 2003, 57.11: 1425-1431.
14. P. RAWSON, G. MORRIS. FTIR Based Oil condition Monitoring for Synthetic Turbine Oils, *DSTO-TR-1467*, Melbourne, Australia, 2003.
15. MACHALÍKOVÁ, J., SEJKOROVÁ, M., KROPÁČEK, J. Použití vybraných instrumentálních metod v diagnostice brzdových kapalin. *Technická diagnostika*, 2008, roč. XVII, č. z1, s. 259-264.
16. MACHALÍKOVÁ, J., SEJKOROVÁ, M., LIVOROVÁ, M., KOCOUREK, L., ČORNÝ, Š. Possibilities of Reducing the Consumption of Lubricants in Traffic. In *Transport, Health and Environment: IV Czech-Slovak Scientific Conference*. Brno : Tribun EU, 2010, s. 185-194. ISBN 978-80-7399-141-8.
17. SEJKOROVÁ, M. Determination of selected indicators of fuels quality by FTIR spektrometry. In *Deterioration Dependability Diagnostics*. Brno: Univerzita obrany v Brně, 2011, pp. 235-240. ISBN 978-80-260-0633-6..
18. SEJKOROVÁ, M., KAREL, J., MACHALÍKOVÁ, J. Chemometrické stanovení oktanového čísla benzínů metodou FTIR spektrometrie. In *Sborník přednášek 18. ročníku konference REOTRIB 2012 - Kvalita paliv a maziv*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2012, s. 96–101. ISBN 978-80-7080-812-2.
19. BARRETT, M., McMAHON, M. Analytical Ferrography - Make It Work For You [online]. [cit. 2008-07-14]. Learning Centrum. Dostupné na: http://www.noria.com/learning_center/category_article.asp?articleid=5&relatedbookgroup=Wea rDebris.
20. HUNT T. M. *Handbook of wear debris analysis and particles detection in liquids*, Books International, New Delhi, India, 1993, ISBN 1851669620.
21. SEJKOROVÁ, M. Stanovení čísla celkové alkality motorového oleje metodou FTIR spektrometrie. *Chemické listy*, 2013, přijato.

22. COMBUDTÍVEIS, C. N. C., CARVALHO, M. M. O., BATBEIRA, P. J. S. Spectrophotometric and Chemometric Determination of the ASTM Color of Automotive Diesel. *Energy & Fuels* 23:2136 (2009).
23. HAALAND, David M.; THOMAS, Edward V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, 1988, 60.11: 1193-1202.
24. BASSBASI, M., et al. Study of motor oil adulteration by infrared spectroscopy and chemometrics methods. *Fuel*, 2012.
25. SHARMA, G. K., CHAWLA, O. P. Modeling of Lubricant Oil Alkalinity in Diesel Engines. *Tribol. Int.*, 21, 5, pp. 269-274, (1998).
26. NORTHWESTERN UNIVERSITY CHICAGO, Keck-II Center [online]. [cit. 2007-10-09]. Dostupné na: <http://www.nuance.northwestern.edu/KeckII/ftir1.asp>.
27. MIHALČOVÁ J. *Analytické metódy štúdia degradácie mazív leteckých motorov*, Dizertačná práca, Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, 2005.
28. BATKO, M., FLORKOWSKI, D., EBELING, V., GEIBACH, R., WILLIAMS L.: Lubricant Requirements of an Advanced Designed High Performance, Fuel Efficient Low Emission V-6 Engine. *SEA Tech. Pap.* Ser. 2001-01-1899, 2001.
29. MACHALÍKOVÁ J., CHÝLKOVÁ J. Aplikace vybraných instrumentálních metod v tribotechnické diagnostice olejů pro dopravní prostředky. *Sborník konference Reotrib 2004 – Kvalita paliv a maziv*. Velké Losiny, Praha: VŠCHT Praha, 2004, str. 89–95.
30. SEJKOROVÁ, M., SINGER, J., PUŽEJOVÁ, D. Analysis of the Operational Wear Process of Military Technology Oils With a View to the Instrumental Methods. *Machines, Technologies, Materials*, 2007, ISSUE 2-3 / 2007, pp. 51-53.
31. BARNES M. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Practicing Oil Analysis Magazine*. March 2002. [online]. [cit. 2008-06-25]. Dostupné na: http://www.practicingoilanalysis.com/article_printer_friendly.asp?articleid=305.
32. ROBINSON N. Monitoring Oil Degradation With Infrared Spectroscopy, *Machinery Lubrication*. November 2007. [online]. [cit. 2012-10-05]. Dostupné na: <http://www.machinerylubrication.com/Read/1109/oil-degradation-spectroscopy>.
33. MACHALIKOVA J., CHYLKOVA J., SELESOVSKA R. Advanced Instrumental Techniques In Tribotechnical Diagnostics. *INT. JOURN. „MACHINES, TECHNOLOGIES, MATERIALS“*, 2-3, 2007, 165–168, ISSN 1313-0226.
34. MACHALÍKOVÁ, J., CHÝLKOVÁ, J., OBRŠÁLOVÁ, I., ŠELEŠOVSKÁ, R. Advanced Instrumental Analytical Methods and their Application for Sustainable Transport. *WSEAS Transactions on Environment and Deleopment*, 2006, Issue 11, Volume 2, s. 1390–1395. ISSN 1790-5079.
35. MACHALÍKOVÁ, J., M. SEJKOROVÁ, M. LIVOROVÁ, F. KRTIČKA. Assessment of Morphology of Wear Particles in Oils for Vehicles. *Transactions on Transport sciences*. Vol 1, no 4, 185–192. ISSN 1802-971X.
36. MACHALÍKOVÁ, J.; CHÝLKOVÁ, J.; ŠELEŠOVSKÁ, R. Tribotechnické aplikace FTIR-spektrometrie, ferografie a voltametrie. In *Sborník mezinárodní konference „Opotřebení – spolehlivost – diagnostika“*. Brno 25. – 26. 10. 2005. Brno: Univerzita obrany. Str. 199–124. ISBN 80-7231-026-7.
37. STRAKA, B.: *Motorové oleje a tribotechnická diagnostika naftových motorů*, Nadas Praha, 1986.
38. LEUGNER L. *The Practical Handbook of Machinery Lubrication*, Maintenance Technology International, 2005.
39. ROYLANCE B. J., HUNT T. M. *Wear Debris Analysis*, Coxmoor Publishing Company Oxford, 1999.

40. LOVICZ R., HALLEY R. Wear Particle Analysis – A Predictive Maintenance Tool. *The Predictive Maintenance Technology Conference*, September 2005. Atlanta, USA. [online]. [cit.2009-03-22]. Dostupné na: http://www.reliabilityweb.com/art05/wear_particle-analysis.htm.
41. HAKIM H. A., MIHALČOVÁ J., SEDLÁK P. Posúdenie technického stavu vozového parku aplikáciou tribotechnickej diagnostiky – Advisement of Technical Conditions of Vehicles by Application of Tribotechnical Diagnostics. *Výrobné inžinierstvo – Manufacturing engineering*. TU Košice. [online]. [cit.2009-03-22]. Dostupné na: <http://web.tuke.sk/fvtpo/casopis/pdf07/3-str-85-88.pdf>.
42. MACHALÍKOVÁ, J.; SCHMIDOVÁ, E. Morfologie otěrových částic. *Sborník 13. mezinárodní konference REOTRIB 2007 – Kvalita paliv a maziv*, Velké Losiny, květen 2007. VŠCHT Praha 2007. S. 87-95.
43. MACHALÍKOVÁ, J.; SEJKOROVÁ, M.; SCHMIDOVÁ, E.; KRTOČKA, F. Otěrové částice v olejích. *Sborník 14. mezinárodní konference REOTRIB 2008 – Kvalita paliv a maziv*, Velké Losiny, květen 2008. Praha: VŠCHT Praha 2008. S. 110-117.
44. MACHALÍKOVÁ, J.; SOUKENKA, M. Otěrové částice z filtrů motorových a hydraulických olejů. *Sborník konference TECHMAT 07 – Perspektivní technologie a materiály pro technické aplikace*. Svitavy, listopad 2007. Univerzita Pardubice, Pardubice 2007. S.129-132.

Použité zkratky:

ATR (Attenuated Total Reflectance) – zeslabená totální reflektance	PCA – analýza hlavních komponent
EDX (Energy Dispersive X-ray) – energiově-disperzní (analýza, analyzátor)	PCR – regrese na hlavních komponentách
FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	PLS – regrese metodou částečných nejmenších čtverců
LEM – lokální elektronová mikroanalýza	REM (SEM) – rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy)
MEŘO – metylestery mastných kyselin řepkového oleje	RMSEC – chyba kalibrace
MIR – střední infračervená oblast	RMSEP – chyba predikce
OČVM (RON) – oktanové číslo výzkumovou metodou (Research Octane Number)	TBN (Total Base Number) – číslo celkové alkality
	TCP – trikresylfosfát
	ZnDDP – dialkylditiofosfát zinku

Resumé

APLIKACE INSTRUMENTÁLNÍCH METOD V ANALÝZE PROVOZNÍCH HMOT PRO DOPRAVNÍ PROSTŘEDKY

Jaroslava MACHALÍKOVÁ, Marie SEJKOROVÁ, Marcela LIVOROVÁ

V současné době se intenzivně rozvíjejí instrumentální metody, které poskytují řadu informací o chemickém složení motorových paliv, maziv, brzdových kapalin, mrazuvzdorných směsí i dalších provozních hmot používaných v dopravě. Metoda FTIR spektrometrie umožňuje multikomponentní analýzu jejich parametrů – osvědčuje se jako metoda pro rutinní technologickou i laboratorní kontrolu, uplatňuje se při monitorování kontaminace provozních kapalin a při sledování průběhu degradace mazacích olejů v provozu. Analytická ferrografie s následnou analýzou obrazu

v kombinaci s rastrovací elektronovou mikroskopií a EDX-analýzou jsou součástí metod bezdemontážní tribotechnické diagnostiky; umožňují na základě analýzy exploatovaného maziva posoudit režim opotřebení mechanismu, predikci vzniku havarijního opotřebení, v řadě případů i specifikaci původu ořetrových částic a určení materiálového složení součásti, ze které ořet vznikl.

V příspěvku jsou prezentovány příklady praktických aplikací těchto metod, jimiž se zabývají pracovníci tribotechnické laboratoře katedry dopravních prostředků a diagnostiky Dopravní fakulty Jana Pernera Univerzity Pardubice.

Summary

APPLICATION OF INSTRUMENTAL METHODS IN ANALYSIS OF OPERATING SUBSTANCES FOR VEHICLES

Jaroslava MACHALÍKOVÁ, Marie SEJKOROVÁ, Marcela LIVOROVÁ

Instrumental methods that provide an array of information on the chemical composition of engine fuels, lubricants, brake fluids, antifreeze mixtures and other operating substances used in transport are currently being intensively developed. The FTIR spectrometry method allows a multi-component analysis of their parameters; it has proven useful as a method for routine laboratory and process inspection, it is applied in monitoring contamination of operating substances and monitoring the process of degradation of oil lubricants in operation. Analytical ferrography followed by image analysis combined with raster electron microscopy and EDX analysis belong among methods of disassembly-free tribotechnical diagnostics; based on analysis of the depleted lubricant, they make it possible to assess the mechanism wearing regime, predict emergence of accidental wear, and often also specify the origin of abrasion particles and establish the material composition of the component from which the abrasion originates.

The paper presents examples of practical applications of these methods as examined by the staff of the Tribotechnical Laboratory of the University of Pardubice Jan Perner Transport Faculty Department of Transport Means and Diagnostics.

Zusammenfassung

ANWENDUNG INSTRUMENTELLER METHODEN FÜR DIE ANALYSE VON BETRIEBSSTOFFEN FÜR VERKEHRSMITTEL

Jaroslava MACHALÍKOVÁ, Marie SEJKOROVÁ, Marcela LIVOROVÁ

Gegenwärtig werden intensiv instrumentelle Methoden entwickelt, welche Informationen zur chemischen Zusammensetzung von Motorkraftstoffen, Schmierstoffen, Bremsflüssigkeiten, Frostschutzmittel und weiterer, im Verkehr verwendeter Betriebsstoffe gewähren. Die Methode der FTIR-Spektrometrie (Fourier Transformations-Infrarot-Spektroskopie) ermöglicht eine Multikomponentenanalyse ihrer Parameter sie bewährt sich als technologische und Labor-Routinekontrolle, wird beim Monitoring der Kontaminierung von Betriebsflüssigkeiten sowie bei der Beobachtung des Degradationsverlaufs von Schmierölen im Betrieb angewendet. Die analytische Ferrographie mit anschließender Bildanalyse in Kombination mit der Rasterelektronenmikroskopie und der EDX-Analyse sind Bestandteil der demontagefreien tribotechnischen Diagnostik; sie ermöglichen auf Grundlage der Analyse des exploitierten Schmierstoffes die Beurteilung des Verschleißregimes des Mechanismus, die Prädiktion des Entstehens einer, den Havariezustand herbeiführenden Abnutzung, in zahlreichen Fällen auch die Spezifikation des Ursprungs der Abriebpartikel sowie die Bestimmung der Materialzusammensetzung der Komponente, von welcher der Abrieb stammt.

Im Beitrag werden Beispiele praktischer Anwendungen dieser Methoden präsentiert, mit welchen sich die Mitarbeiter des tribotechnischen Labors des Lehrstuhls für Verkehrsmittel und Diagnostik der Verkehrsfakultät der Jan-Perner-Universität Pardubice befassen.

Jaroslava Machalíková, Marie Sejkorová, Marcela Livorová: