# Návod k přístroji Aditest AS1 na měření obsahu antioxidantů v mazacích olejích

1. Princip metody	str. 1
2. Popis přístroje	str. 1
3. Roztoky a spotřební materiál	str. 3
4. Příklad stanovení	str. 3
5. Výsledky měření, výpočty	str. 8
6. Typy vzorků	str. 9

#### 1. Princip metody

Během provozu jsou lubrikační oleje vystaveny podmínkám, při nichž dochází k jejich oxidativní degradaci. Pro dosažení delší životnosti se do těchto olejů přidávají antioxidanty na bázi fenolů nebo aromatických aminů. Přístrojem Aditest AS1 zjišť ujeme obsah antioxidantů v olejích metodou adsorpční stripping voltametrie podle odpovídajících mezinárodních norem ASTM D6971 – 09 a D6810 – 07.

Při voltametrické analýze se vzorek oleje přidává do pracovního elektrolytu. Dalším krokem je důkladné protřepání nebo promíchání tyčovým mixérem, kdy se aditiva extrahují do elektrolytu. Olej zůstává v nádobce ve formě kapek a po vložení elektrodového systému dochází k adsorpci aditiv obsažených v roztoku na povrch pracovní elektrody – diskové elektrody ze skelného uhlíku. Při stanovení probíhá anodická oxidace elektrochemicky aktivní látky adsorbované na povrchu uhlíkové elektrody. Měření se provádí v tříelektrodovém systému, referentní elektroda je platinová. V potenciostatickém zapojení se aplikuje lineární potenciálová rampa. Doporučená skenovací rychlost je 0,1 V/s. Výsledný proud v řádu jednotek až desítek mikroampér se zaznamenává jako funkce aplikovaného potenciálu a vyhodnocuje se plocha píků náležejících jednotlivým aditivům.

#### 2. Popis přístroje

Přístroj Aditest AS1 se vyznačuje jednoduchým designem (Obr. 1). Na pohled se jedná o bloček válcovitého tvaru, ke kterému se konektorem (1) připojuje elektrodový systém (2) (detail Obr. 2), další konektor slouží k připojení USB kabelu (3) a spínač (4) slouží k zahájení měření, které lze spustit i prostřednictvím počítače. Otvory na vrchní straně přístroje slouží k umístění vialek se vzorky.

Elektrodový systém (**Obr. 2**) se skládá ze tří elektrod: pracovní elektrody ze skelného uhlíku s lesklým černým povrchem, referenční z platinového drátu a pomocné elektrody.



**Obr. 1.** Přístroj Aditest AS1. 1 - konektor na připojení elektrodového systému (2), 3 - USB konektor, 4 - spínač pro manuální zahájení měření.



Obr. 2. Elektrodový systém přístroje Aditest AS1.

# 3. Roztoky a spotřební materiál

# 3.1. Elektrolyty

**Elektrolyt pro stanovení fenolických antioxidantů Fenstrip**: směs ethanolu a destilované vody (10:1) obsahující rozpuštěný zásaditý elektrolyt. **Elektrolyt pro stanovení antioxidantů na bázi aromatických aminů Amstrip**: směs acetonu a destilované vody (10:1) obsahující rozpuštěný neutrální elektrolyt.

3.2. Skleněné vialky objem asi 10 ml, šířka hrdla nejméně 11 mm, aby bylo možno ponořit sondu.

**3.3. Pipety** na vzorek 0,1 až 0,5 ml na elektrolyt 3 až 5 ml

## 3.4. Mixér

Vzorky je možné protřepat ručně nebo lze použít malý tyčový mixér.

**3.5. Tampony z buničité vaty na čištění vlhčené alkoholem** se používají na čištění pracovní elektrody.

## 4. Příklad stanovení

## 4.1. Situace

Typické použití přístroje **Aditest AS1** představuje situace, kdy je třeba zjistit, jaký je obsah aditiva ve vzorku oleje, který již prošel zátěží v provozním procesu. V tomto případě porovnáváme obsah antioxidantu ve vzorku použitého oleje s obsahem antioxidantu v nepoužitém oleji, který považujeme za standard, a výsledek vyjádříme jako podíl zbytkového antioxidantu (výpočet viz kapitola 5.4.). V následujícím příkladu stanovujeme množství antioxidantu na bázi aromatických aminů v turbínovém oleji.

## 4.2. Příprava vzorku

Blank: do vialky o objemu 10 ml nalijeme 5 ml základního elektrolytu Amstrip.

**Standard:** ve vialce o objemu 10 ml smícháme 5 ml základního elektrolytu **Amstrip** a 0.4 ml **nepoužitého** oleje. Protřepeme.

Vzorek: ve vialce o objemu 10 ml smícháme 5 ml základního elektrolytu Amstrip a 0.4 ml vzorku použitého oleje. Protřepeme.

## 4.3. Měření

- 1. Propojíme přístroj s počítačem pomocí USB kabelu a připojíme konektorem elektrodový systém.
- 2. Spustíme v počítači program Diram Measure.
- 3. Nastavíme parametry měření. Zvolíme Zařízení/Uživatelské nastavení a zvolíme parametry podle

## **Obr. 3**.

Diram Measure	1.910	
lenu Zařízení Graf Nápověda		
inoname>		
Voltamogram		Data
50,0-		Proud [µA]
:	Nastavení D X	0,00
43,8	Apikace Uživatelské nastavení	Napětí [mV]
	Volty	50.05
37,5	viciny vicková signalizace	
		Casovac [s]
31,3-	rarametry rampy	
	Režim cyklu: Oxidace 🔻	X: 417,754 Y: 51,210
25,0-	Počáteční potenciál: Absolutní	Pozadí
- : :	Absolutní počáteční potenciál (mV): 0	Standard
18,8-	Oxidační maximum potenciálu (mV): 1300 Oxidační maximum proudu (µA): 130	Vzorek
9E	Redukční maximum potenciálu (mV): -1200 Redukční maximum proudu (uA): -100	
12,0	Purchast rannu fail(k)	Databáze kalibrací
63		
	Cas na pripravu nadobky [s]: 5	Databáze výsledků
0.0-	Cas na stabilizaci nádobky [s]: 9 🔀	
300 500	1500	
Měření Kalibrace	N 300 1300	
# Konce Náboj Extra Označen		
vzorku	Ulož vybrané	
Množstvi	Smaž aktuální	
Množstvi		Start
Formát k	OK Stomo	
Připraveno k m	éření	
🔧 💾 🔌 Take a screen captur	🗎 Manuál.odt - LibreOf 💀 Diram Measure 🔗 Bez názvu - Malování	🍢 🗑 . il 🍕 10:47

Obr. 3. Nastavení přístroje před měřením.

4. **Upozornění:** před každým jednotlivým měřením je potřeba důkladně vyleštit povrch uhlíkové elektrody tamponem vlhčeným alkoholem. Tím se odstraní produkty oxidace a povrch se připraví na nové měření.

5. Stiskněte tlačítko Nová kalibrace.

6. Zvolte *Pozadí*. Ponořte elektrodu do čistého elektrolytu - vzorek **blank**.

7. Změřte pozadí zmáčknutím tlačítka *Start*. Výsledkem je černě zobrazená křivka (**Obr. 4**). Vyleštěte elektrodu.



Obr. 4. Výsledek měření pro čistý elektrolyt - blank.

## 8. Zmáčkněte tlačítko Standard.

9. Vložte elektrodu do vzorku standard.

10. Změřte standard zmáčknutím tlačítka *Start*. Výsledkem je modře zobrazená křivka (**Obr. 5**). Vyleštěte elektrodu.



Obr. 5. Výsledek měření pro čistý elektrolyt (černá křivka) a pro standard (modrá křivka).

11. Určete potenciál píku zmáčknutím *Potenciál píku* a kliknutím na maximum.

12. Určete hranice píku (červené čáry v grafu) kliknutím na *Ohraničení píku* a poté kliknutím na počátek a konec, jak je naznačeno na **Obr. 6**. Tím se označí oblast, která definuje pík. Plochu, která bude integrována pro zjištění plochy píku ohraničují vpravo a vlevo integrační meze (modré šrafované čáry). Integrační meze lze nastavit tak, aby byly shodné s hranicemi píku, nebo lze vymezit užší rozmezí potenciálu. Integrace v užším rozmezí může zpřesnit výsledek.



Obr. 6. Označení oblasti píku a jeho maxima.

13. Změřte podruhé standard. Výsledkem je další modrá křivka jejíž maximum je mírně posunuté vůči předchozí křivce (**Obr. 7**). Vyleštěte elektrodu.



Obr. 7. Druhé měření standardu.

14. Změňte potenciál píku kliknutím na *Potenciál píku* a na maximum křivky tak, aby obě maxima byla na stejném potenciálu (**Obr. 8**).



Obr. 8. Úprava potenciálu standardu.

15. Změřte potřetí standard stejným postupem, upravte potenciál, pokud je to potřeba. Výsledky by měly být stabilní a reprodukovatelné. Vyleštěte elektrodu.

16. Zadejte název kalibrace do políčka *Označení kalibrace* a uložte kalibraci tlačítkem *Ulož vybrané*.

17. Jděte do Databáze Kalibrací a vyberte kalibraci kliknutím na Použít.

- 18. Na hlavní obrazovce v záložce Měření se objeví název použité kalibrace (na Obr. 9 KAL1).
- 19. Zadejte označení vzorku (vzorek 1).

20. Změřte vzorek zmáčknutím tlačítka *Start*. Výsledkem je zelená křivka (Obr. 9). Vyleštěte elektrodu.



**Obr. 9.** Výsledek měření pro čistý elektrolyt (černá křivka), **standard** (modrá křivka) a pro **vzorek** (zelená křivka).

21. Posuňte pík kliknutím na *Posun píku* a poté na příslušné místo na obrazovce tak, aby maximum píku vzorku bylo na stejném potenciálu jako standard (**Obr. 10**).



**Obr. 10.** Úprava potenciálu vzorku.

22. Zobrazí se údaj o koncentraci (Obr. 10, 47,6 %).

23. Stejným postupem se měření opakuje nejméně třikrát, dokud nedosáhneme stabilních a reprodukovatelných výsledků (**Obr. 11**). Naměřené hodnoty 47,6 %, 44,7 % a 46,0 % můžeme zprůměrovat a dostáváme výsledek 46,1 %. Použitý olej obsahuje ještě 46,1 % původního obsahu antioxidantu.



**Obr. 11.** Výsledek měření pro čistý elektrolyt (černá křivka), **standard** (modrá křivka) a třikrát změřený **vzorek** (zelená křivka).

## 5. Výsledky měření, výpočty

V příkladu v **Kapitole 4** byl standardem myšlen nepoužitý olej a výsledky byly vyjádřeny v procentech jako podíl zbytkového antioxidantu vzhledem k nepoužitému oleji:

%zbytkový antioxidant =  $\frac{plocha píku vzorku}{plocha píku standardu}$ \*100 procent ,

kde plocha píku je shora ohraničená naměřenou křivkou a zdola přímkou narýsovanou mezi průsečíky naměřené křivky a červenou hranicí píku (viz **Obr. 8**., meze integrace jsou znázorněny modrými přerušovanými čarami). Přitom od naměřené křivky je předem automaticky odečten blank - měření pro čistý elektrolyt.

Pokud je znám obsah antioxidantu ve standardu, lze vypočítat obsah antioxidantu ve vzorku, a to v procentech nebo v mmol/l:

%antioxidant = 
$$\frac{plocha piku vzorku}{plocha piku standardu}$$
 \*%antioxidantu ve standardu

koncentrace antioxidantu = 
$$\frac{plocha piku vzorku}{plocha piku standardu} * koncentrace antioxidantu ve standardu$$

Pokud je k dispozici zvlášť lubrikační olej a aditivum, je možno provést kalibraci pomocí sady standardů o různé koncentraci aditiva. Program **Diram Measure** umožňuje provedení kalibrace pomocí sady standardů a automaticky provádí výpočet koncentrace ve vzorku.

# 6. Typy vzorků

## 6.1. Antioxidanty na bázi fenolů

Jedná se o látky jako 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-butylphenol, 4,4 '-methylenebis (2,6-di-*tert*-butyl-4-butylphenol). Tyto látky poskytují v acetonovém elektrolytu píky v rozmezí 1,3 až 1,6 V a v ethanolovém elektrolytu v rozmezí 0,3 až 0,6 V. Pokud stanovujeme pouze fenoly, je nejlepší použít ethanový zásaditý elektrolyt **Fenstrip**.

#### 6.2. Antioxidanty na bázi aromatických aminů

Jedná se o fenyl alfa naftylaminy a alkylované difenylaminy. V acetonovém neutrálním elektrolytu poskytují píky mezi 0,8 a 1,2 V. Pokud stanovujeme pouze aminy nebo aminy a fenoly současně, je nejlepší použít neutrální elektrolyt **Amstrip**.