

УДК 542.85; 665.765; 535.372

Н.М. Защепкіна, В.В. Таранов, О.А. Наконечний

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

КОНТРОЛЬ ІНФОРМАТИВНИХ ПОКАЗНИКІВ МОТОРНИХ ОЛИВ ЗАСОБАМИ І МЕТОДАМИ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

Метою роботи є огляд можливості застосування люмінесцентних методів в експрес методиці сортового аналізу моторних олиव та наявності в них сторонніх включень різної хімічної будови в дисперсній фазі. В процесі досліджень було розроблено макет вимірювального засобу придатного до вимірювання квантового виходу люмінесценції флуоресціюючої речовини (за фотострумом та вихідною напругою) в полярних та неполярних розчинниках. В процесі вимірювань були отримані відгуки квантового виходу люмінесценції досліджуваних зразків чистих моторних олив, що показали істотні відмінності їх спектральних характеристик відповідно кількісному та якісному складу зразків.

Ключові слова: люмінесцентний метод, флуоресценція, моторні оливи, вимірювання спектру, монохроматор, фотодіодний детектор, аналоговий сигнал, УФ-світлодіод, продукти зносу, динамічний діапазон.

Н.Н. Защепкина, В.В. Таранов, О.А. Наконечный**КОНТРОЛЬ ИНФОРМАТИВНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ МОТОРНЫХ МАСЕЛ СРЕДСТВАМИ И МЕТОДАМИ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Целью работы является обзор возможности применения люминесцентных методов в экспресс методике сортового анализа моторных масел и наличия в них посторонних включений разного химического строения в дисперсной фазе. В процессе исследований был разработан макет измерительного средства пригодного к измерению квантового выхода люминесценции флуоресцирующего вещества (по фототоку и выходному напряжению) в полярных и неполярных растворителях. В процессе измерений были получены отзывы квантового выхода люминесценции исследуемых образцов чистых моторных масел, показано существенные различия их спектральных характеристик в соответствии количественном и качественном составе образцов.

Ключевые слова: люминесцентный метод, флуоресценция, моторные масла, измерения спектра, монохроматор, фотодиодный детектор, аналоговый сигнал, УФ-светодиод, продукты износа, динамический диапазон.

N.M. Zashchepkina, V.V. Taranov, O.A. Nakonechnyi**CONTROL OF INFORMATIONAL PARAMETERS OF MOTOR OILS BY MEANS AND METHODS OF SPECTROMETRY**

The aim of the work is to review the possibility of using luminescent methods in the express method of varietal analysis of motor oils and the presence of foreign substances of different chemical structures in the disperse phase. In the course of research, a model of a measuring instrument suitable for measuring the quantum yield of a fluorescent substance luminescence (photocurrent and output voltage) in polar and nonpolar solvents was developed. In the course of measurements, quantum yields of luminescence of the studied samples of pure motor oils were obtained, which showed significant differences in their spectral characteristics in accordance with the quantitative and qualitative composition of the samples. Monitoring of informative parameters of motor oils by luminescent methods can be used to provide identification procedures ("authenticity tests") - definition of the varietal and species characteristics of the sample.

Keywords: luminescent method, fluorescence, motor oils, spectrum measurements, monochromator, photodiode detector, analog signal, UV-LED, wear products, dynamic range.

Постановка проблеми. В процесі експлуатації автотранспортного засобу із двигуном внутрішнього згоряння (ДВЗ) з'являється необхідність контролю робочих параметрів ДВЗ та забезпечення його якісної та надійної роботи у всьому діапазоні експлуатаційних режимів. Однією із головних вимог забезпечення стабільності роботи ДВЗ є дотримання температурного режиму та динамічних навантажень на його рухомі елементи, чому слугує широка номенклатура мастильних матеріалів різного хімічного складу і технологічного призначення. При роботі ДВЗ змінюються якісні та кількісні показники моторних масел. Якісні зміни зумовлені фізичними і хімічними процесами, що протікають в двигуні (старіння оливи). Кількісні зміни полягають у зменшенні робочого запасу оливи в маслосистемі (згоряння оливи) і накопичення в ній продуктів зносу [2].

Моторна олива складається з основи (базової оливи) і присадок. Властивості оливи визначаються насамперед хімічним складом основи, присадки ж призначені для коригування та поліпшення цих характеристик. Основи оливи бувають мінеральні (тобто отримані шляхом очищення відповідної фракції нафти) і синтетичні (тобто отриманим шляхом каталітичного синтезу з газів). Комбінація мінеральних і синтетичних основ, за умови не менше 25% синтетичної базової оливи, називається напівсинтетичній базою. За допомогою присадок можна значно підвищити експлуатаційні властивості моторних масел, навіть виготовлених з не найкращих

базових масел. Але при тривалій експлуатації, і особливо при високих навантаженнях присадки руйнуються, тому кінцева якість моторної оливи, яка працювала в двигуні більше половини паспортного терміну, визначається властивостями базової оливи.

В процесі старіння оливи спостерігається зміна концентрації її складових, їх будови та ефективності, в результаті розкладу, взаємодії з продуктами згоряння палива і окислення оливи та металевими деталями ДВЗ. Старіння оливи відбувається внаслідок двох основних причин: внутрішніх – обумовлюються зменшенням стабільності оливи (випаровування, окислення, розкладання, полімеризація та ін.) і зовнішніх – обумовлюються забрудненням оливи механічними домішками, водою і паливом [15].

В результаті старіння базової оливи зростають її в'язкість та кислотність, частково компенсовані розрідженням паливом і адсорбцією кислих органічних сполук та утворенням високомолекулярних з'єднань, із подальшою осадкою утворених конгломератів в масляних фільтрах та появою зольних фракцій (сажі з продуктами зносу металевих частин ДВЗ) на його рухомих частинах.

Представлені на ринку синтетичні, мінеральні та змішані моторні оливи досить істотно відрізняються за кількісним та якісним складом (в'язкість, кислотне та лужне число, фракційність, вміст присадок та ін.) та придатністю до використання в конкретних моделях ДВЗ. Тому є необхідність проводити перевірку мастильних матеріалів на справжність (відповідність кількісного та якісного складу моторної оливи паспортним даним), а також їх придатність до подальшої роботи вже в процесі поточних експлуатаційних перевірок ДВЗ згідно регламенту.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Існуючі на даний момент методи перевірки експлуатаційних властивостей моторних оливи можна поділити на такі, що визначають їх окремі характеристики, а саме: забрудненість механічними домішками, в'язкість, діелектрична проникність, лужне число, мийно-диспергуюче-стабілізуючі властивості, вміст води, кислотне число, питома щільність, оптична щільність, температура спалаху, тощо [6].

Визначальними показниками якості моторних оливи, що застосовуються в сучасних дизельних та бензинових ДВЗ, що підлягають кількісній та якісній зміні в процесі експлуатації є наступні:

1. *Кінематична в'язкість.* Характеризує приналежність сезонних оливи до того чи іншого класу в'язкості. Визначається при 100°C і невисоких швидкостях зсуву (від 20 до 100 с⁻¹). Показник в'язкості збільшується в результаті випаровування легких фракцій оливи, накопичення продуктів неповного згоряння палива у вигляді сажі і появи продуктів окислення. В'язкість зменшується при попаданні палива в оливу, а також в результаті руйнування полімерних присадок в загущених оливах.

2. *Вміст нерозчинного осаду.* Кількість осаду визначає інтенсивність надходження в оливу продуктів неповного згоряння палива, частинок зносу, пилу, спрацьовування присадок.

3. *Вміст продуктів зносу.* Для визначення часток зносу застосовують методи нейтральної активації, спектрального аналізу, радіоактивних ізотопів [1].

В'язкісно-температурні властивості є основними що забезпечують експлуатаційний режим роботи ДВЗ і його мінімальний знос при виході на робочий режим. Причому, в'язкість оливи при прогріванні двигуна, наприклад, від температури -20°C до 100°C може змінюватися більш, ніж в 1000 разів, для всесезонних оливи по класифікації SAE. Специфікація SAE (SAE - Society of Automobile Engineers) - Асоціація Автомобільних Інженерів) є міжнародним стандартом, що регламентує в'язкість оливи. Вона підрозділяє моторні оливи на шість зимових – 0W, 5W, 10W, 15W, 20W і 25W (буква W-winter вказує на те, що це зимові оливи) і п'ять літніх класів в'язкості (20, 30, 40, 50 і 60) [8]. Всесезонні оливи позначаються здвоєним номером, перший з яких вказує на мінімальні значення динамічної в'язкості оливи при негативних температурах і гарантує пускові властивості, а другий - визначає характерний для відповідного класу в'язкості універсальної оливи діапазон кінематичної в'язкості при 100°C і динамічної в'язкості при 150°C [6,8]. Але в той же час потрібно пам'ятати, що ні про якісні характеристики оливи, ні про їх застосування для конкретних марок автомобілів і типів двигунів специфікація SAE нічого не рекомендує.

Із перерахованих вище методів визначення кількісних та якісних характеристик моторних оливи можна виділити методи визначення оптичних характеристик досліджуваних зразків, що потребують мінімальної пробопідготовки, та можуть відповідати методиці експрес-діагностики. Контроль інформативних параметрів моторних оливи, заснований на відбивній, пропусковій спектрометрії та аналізі спектрів люмінесценції, можна застосовувати для визначення сортових

якостей зразків моторних оливо, та у випадку емісійної спектрометрії можна судити про їх якісний та кількісний склад, та наявність сторонніх включень (сірка, фосфор, хлор, метали, зольні фракції та ін.).

В той же час, наявні оптичні методи та засоби точного якісного аналізу моторних оливо, а саме – оптико-емісійна та рентгено-флуорисцентна спектрометрія, потребують металоємкого обладнання високої вартості, та не можуть в повній мірі відповідати вимогам експрес-діагностики при визначенні основних характеристик моторних оливо, до яких можна віднести сортові якості базових оливо та наявність в них сторонніх включень (без поелементного аналізу) в процесі експлуатації. Люмінесцентні методи аналізу, в яких довжина хвилі збуджуючого випромінювання лежить в межах 315-400 нм (що відповідає ближньому УФ-діпазону), дозволяють проводити як сортовий аналіз зразків моторних оливо так і попередній аналіз вмісту зольних фракцій, зависей (металів, сірчаних конгломератів), крапель води, паливно-мастильних матеріалів (іншої оптичної щільності) та повітря що являють собою дисперсійну фазу, та в повній мірі відповідають вимогам експрес-метрії. Застосовуючи дані методи можна проводити швидкий і малозатратний попередній аналіз оптичних показників моторних оливо як нових, так і бувших в роботі. Враховуючи марку двигуна, переважаючий режим роботи та пробіг транспортного засобу, можна судити про наявні експлуатаційні властивості досліджуваних зразків моторних оливо та можливість їх подальшого застосування в транспортному засобі.

Постановка завдань. Метою роботи було розглянути можливість застосування люмінесцентних методів в експрес методиці сортового аналізу моторних оливо та наявності в них сторонніх включень різної хімічної будови в дисперсійній фазі.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано та вирішено наступні задачі:

– огляд та характеристика існуючих в даний час хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів діагностики інформативних параметрів моторних оливо, визначення їх переваг та недоліків;

– проведено вибір методів та засобів аналізу моторних оливо, що мають найкращі показники по відношенню затрати/отриманий результат, та відповідають вимогам експрес діагностики, із забезпеченням достатньої чутливості, селективності та точності вимірів;

– розробка вимірювального засобу придатного до застосування в люмінесцентній флуориметрії моторних оливо та методики проведення вимірювань.

Викладення основного матеріалу. Основною оптичною характеристикою в люмінесцентних методах аналізу є спектри люмінесценції та збудження, а також інтенсивність люмінесценції. У загальному випадку, люмінесценцією називається світіння атомів, молекул, іонів та інших більш складних комплексів, що виникає в результаті електронного переходу в цих частинках при їх поверненні із збудженого стану – в стабільний [7]

Люмінесцентні методи підрозділяють на дві групи:

1) засновані на спостереженні власної люмінесценції аналізованої речовини під час дії збуджуючого УФ-випромінювання (сортовий аналіз);

2) засновані на спостереженні виникнення або гасіння люмінесценції у результаті взаємодії аналізованої речовини з реагентами (хімічний флуоресцентний аналіз).

Між обома групами аналізу – сортовим і хімічним - немає різкого розмежування, так як хімічний флуоресцентний аналіз при використанні його як експрес-методу в значній мірі переходить в сортовий і навпаки [13].

Якщо люмінесценція виникає внаслідок дії УФ-випромінювання з потужністю I_0 , то, згідно правила Вавілова та з закону Стокса, кількість поглиненої світлової енергії дорівнюватиме $I_0 \cdot (1-T)$, де T – пропускання розчину. Із загальної кількості поглинених фотонів частина, рівна квантовому виходу флуоресценції η , висвітлиться зразком в різних напрямках і в усій спектральній області люмінесценції. З цього загального світлового потоку за допомогою світлофільтрів або монохроматора можна виділити і сфокусувати на приймач світла світловий потік, який буде зареєстрований у вигляді фотоструму $I_{\text{люм}}$. Таким чином, інтенсивність люмінесценції $I_{\text{люм}}$ пропорційна інтенсивності збуджуючого світла I_0 , квантовому виходу люмінесценції η , коефіцієнту поглинання світла $(1 - T)$ [4,10]:

$$I_{\text{люм}} = K \cdot I_0 \cdot (1-T) \cdot \eta \quad (1)$$

Так як частина збереженої при поглинанні світла енергії переходить в тепло, то енергія кванта люмінесценції завжди буде менше енергії поглиненого кванта. Вона буде менше на величину розраченої в тепло енергії $E_{\text{тепл.}}$.

$$h\nu_{\text{люм.}} = h\nu_{\text{погл.}} - E_{\text{тепл.}} \quad (2)$$

де $\nu_{\text{люм.}}$ – частота світла, що випромінюється при люмінесценції.

Отже, світло що випромінюється, матиме меншу частоту і більшу довжину хвилі, ніж поглинене світло. Ця залежність носить назву закону Стокса: довжина хвилі, світла, що випускається при люмінесценції, завжди більше довжини хвилі світла, який її викликав:

$$\lambda_{\text{люм.}} > \lambda_{\text{погл.}} \quad (3)$$

Інтенсивність люмінесценції оцінюється за допомогою квантового виходу. Під квантовим виходом люмінесценції φ розуміється відношення кількості квантів люмінесценції n – до кількості отриманих квантів N [4,5]:

$$\varphi = n/N. \quad (4)$$

В процесі досліджень було розроблено макет вимірювального засобу придатного до вимірювання квантового виходу люмінесценції $I_{\text{люм}}$ флуоресцюючої речовини (за фотострумом та вихідною напругою) в полярних та неполярних розчинниках за схемою зображеною на рис.1. Таке рішення дозволяє використовувати у якості джерела збуджуючого випромінювання (C) випромінювачі з безперервним або лінійчатим спектром випромінювання. При використанні джерела світла з безперервним спектром, наприклад УФ-світлодіоди, довжини хвилі збудження задається диспергуючим елементом ME_1 , а дисперсор M_2 формує довжини хвиль в необхідному діапазоні вимірювання спектру люмінесценції. При вимірюванні спектру збудження, навпаки, довжини хвилі випромінювання фіксується дисперсором M_2 , тоді як довжини хвиль збудження скануються в необхідному діапазоні за допомогою диспергуючого елемента ME_1 . Очевидно, що при використанні в якості джерела збудження джерела світла з лінійчатим спектром, наприклад, азотного лазера, реєстрація спектру збудження неможлива. Подібну конструкцію в тому чи іншому вигляді має більшість промислових вимірювальних комплексів здатних до реєстрації спектрів поглинання та виходу люмінесценції досліджуваних зразків.

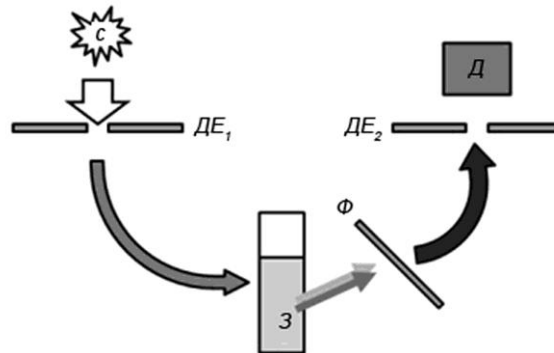


Рис. 1. Схема установки для вимірювання люмінесценції: C – джерело збуджуючого світла (наприклад, ксенонова лампа або УФ-світлодіод), DE_1 і DE_2 – диспергуючі елементи, Z – зразок, Φ – фільтр, D – детектор [3].

Реєстрацію спектрів люмінесценції досліджуваних зразків доцільно проводити, маючи в своєму розпорядженні випромінювач і детектор під кутом, щоб уникнути попадання непоглиненої частки збуджуючого випромінювання на детектор. Отримані в результаті спектри люмінесценції будуть за формою дзеркально симетричні довгохвильовій смузі спектра поглинання, якщо вони побудовані в шкалі частот (енергій), згідно правила Левшина. Для прикладу можна навести спектри поглинання і флуоресценції похідних антрацену (в рідкій фазі), що є сировиною для виготовлення синтетичного бензину (рис. 2а) [16]. Схематично, процеси що відбуваються при поглинанні, перетворенні та випромінюванні електромагнітного випромінювання можна зобразити відповідно до діаграми Яблонського (рис. 2б), Тут, різні стани з наборами відповідних їм коливальних рівнів: S_0 , S_1 , S_2 – електронні стани з однаковою мультиплетністю; T_1 – триплетний електронний стан [9,12].

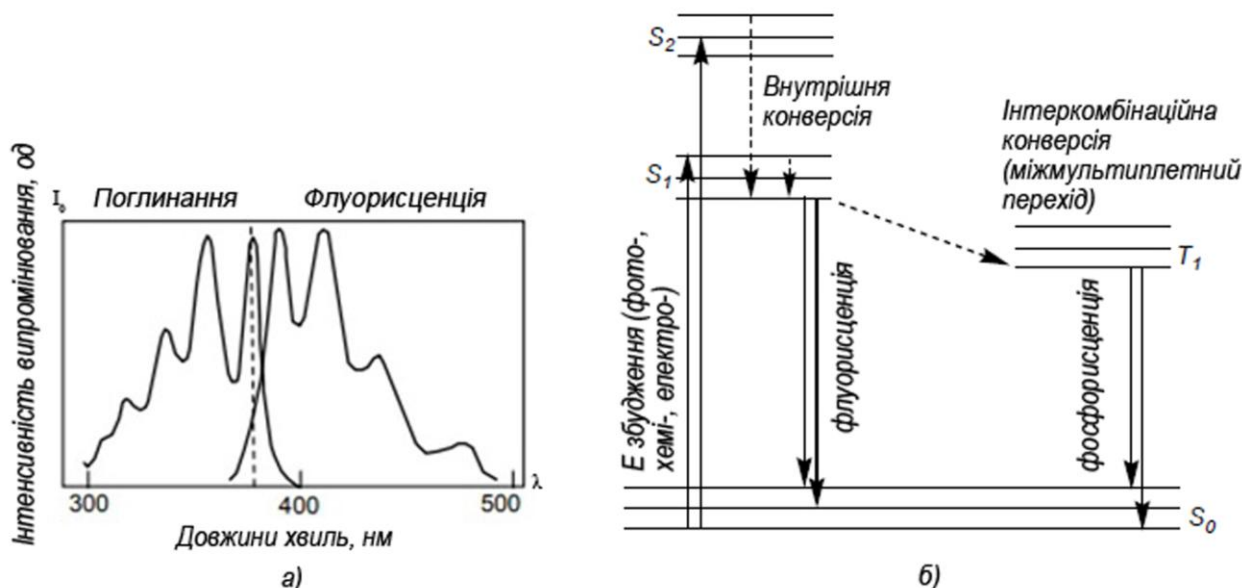


Рис. 1. Характеристичні спектри поглинання і флуоресценції рідких похідних антрацену.
Зліва: спектри; праворуч – електронні рівні і переходи [9,16].

При виборі конструктивних рішень макету ми застосували пару світлодіодів у спектральному діапазоні 365 нм та систему комплементарних обрізуючих світлофільтрів на турелі у якості диспергуючих елементів. В експериментальному пристрої використано світлодіодні випромінювачі (UVH365) фірми «Liteon Optoelectronics» з робочою вихідною потужністю 400 мВт в області 60 градусів, оптична формуюча система – короткофокусний об'єктив, кварцова кювет з оптичним ходом до 10 мм. Реєстрацію люмінесценції здійснювали за допомогою напівпровідникового малощумного фотоприймача TSL267 фірми «TAOS» із підключеним трансімпедантним операційним підсилювачем та подальшою обробкою отриманого сигналу вимірювальної інформації за допомогою блоку формування і обробки сигналу (БФОС) на базі плата розширення Arduino UNO R3 (мікроконтролер ATmega328).

Arduino UNO R3 (мікроконтролер ATmega328) використовує 10 розрядний АЦП, що відповідає 1024 градациям вихідного коду. Роздільна здатність або точність АЦП з ідеальною передавальною характеристикою дорівнює $100\% / 1024 = 0,098\%$ [13].

Застосований в дослідженнях фотодіодний приймач TSL267 є монолітним фотодіодом із можливістю підключення трансімпедантного підсилювача на виході. В фотодіодному режимі фотодіод працює в режимі фотопровідності забезпечуючи добру лінійність характеристик і низьке значення темного струму. TSL267 працює з напругами від 2,4 В до 6 В і його темновий струм становить всього 100 нА. Діапазон напруг на виході фотодіодного детектору при включенні в фотодіодному режимі становить 1,2-2,8 В. Температурний діапазон роботи фотодіодного приймача становить від 0°C до 70°C. Схема аналогової частини вимірювального контуру застосованого в дослідженнях показана на рис. 3.

Комбінація фотодіода і підсилювача усуває високочастотні шуми, і дозволяє отримати покращення частотної характеристики внаслідок усунення паразитних ємностей. Вихідна напруга лінійно збільшується з інтенсивністю світла. Підсилювач призначений для роботи із одним або із двома джерелами живлення. У випадку застосування операційного підсилювача на виході фотодетектору, ми отримали напругу в межах 2,4-36 В. Отриманий діапазон напруг є достатнім для побудови калібрувальних графіків у випадку подальших вимірювань із застосуванням логометричного методу зрівняння різницевих напруг при використанні двох вимірювальних каналів («еталон» + «зразок») із включенням вимірювальних ланок що містять фотодетектори паралельно.

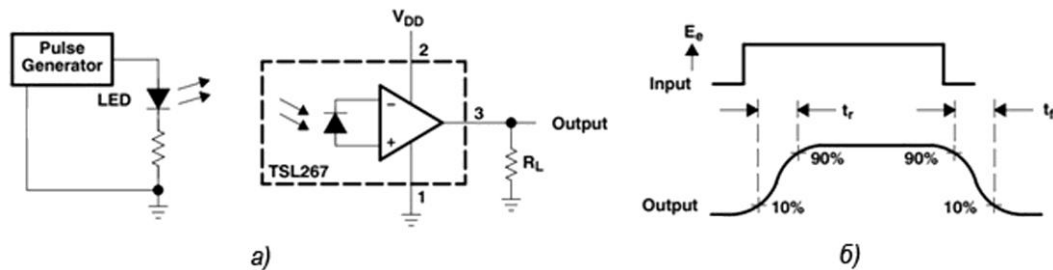


Рис. 3 Схема включення фотодіодного приймача TSL267 із трансімпедантним підсилювачем на виході: а) аналоговий вимірювальний контур; б) формування вимірювального сигналу.

Така схема вимірювань дозволяє калібрувати динамічний діапазон вимірювального засобу по відомим відносним концентраціям хімічних сполук здатних до люмінесценції в чистих розчинниках. Зняття результатів вимірювань можливе як в аналоговій формі, вимірюючи різницю потенціалів на виході операційного підсилювача (*Output*, рис.3а) до землі, так і з використанням АЦП на базі мікроконтролеру ATmega328, що дозволяє обробку та графічне відображення сигналу за допомогою комп'ютеризованих засобів (рис. 4,5,6).

Розроблений макет вимірювального засобу здатного до реєстрації квантового виходу люмінесценції досліджуваних зразків пропонується у вигляді окремих компактних герметичних модулів, має габаритні розміри 100x200x50 мм (ВШД) та є переносним. Програмне забезпечення приладу дозволяє проводити попередній аналіз інформативних параметрів зразків різної структури і хімічної природи в рідкій формі та відображати їх показники у графічній формі за допомогою комп'ютеризованих засобів. Також є функція збереження отриманих даних про певний дослідний зразок та умови проведення дослідів у власну базу даних, з подальшою можливістю обробки та аналізу інформації за допомогою сторонніх електронних обчислювальних засобів.

Для експериментальних робіт було обрано 5 оригінальних зразків універсальних моторних олів зарубіжних виробників. Всі зразки чистих моторних олів були придбані в фірмових магазинах виробників, що підтверджено сертифікатом якості. Перелік моторних олів, та їх порівняльну характеристику наведено в таблиці 1.

Таблиця 1.

Порівняльна характеристика універсальних моторних олів

Марка моторної оливи	В'язкість низькотемпературна мПа•с, при температурі, °С (очікувана, згідно SAE)		В'язкість високотемпературна (очікувана, згідно SAE)	
	Провертання	Пропомпуваність	В'язкість, мм ² /с при t = 100 °С	Мін в'язкість, мПа•с при t = 150 °С
Hyundai 5W-30 SL GF 600	6600 при -30°С	60000 при -35 °С	9,3-12,6	≈2,9
Elf Evolution 700 STI 10W-40	7000 при -25°С	60000 при -30°С	12,6-16,3	≈2,9
Mobil Ultra 10W-40	7000 при -25°С	60000 при -30°С	12,6-16,3	≈2,9
THK Magnum Motor Plus 10W-40	7000 при -25°С	60000 при -30°С	12,6-16,3	≈2,9
Nanoprotec Engine Oil 5W-40	6600 при -30°С	60000 при -35 °С	12,6-16,3	≈2,9

В процесі вимірювань були отримані відгуки квантового виходу люмінесценції досліджуваних зразків чистих моторних олів, що показали істотні відмінності їх спектральних характеристик відповідно кількісному та якісному складу зразків (рис.4).

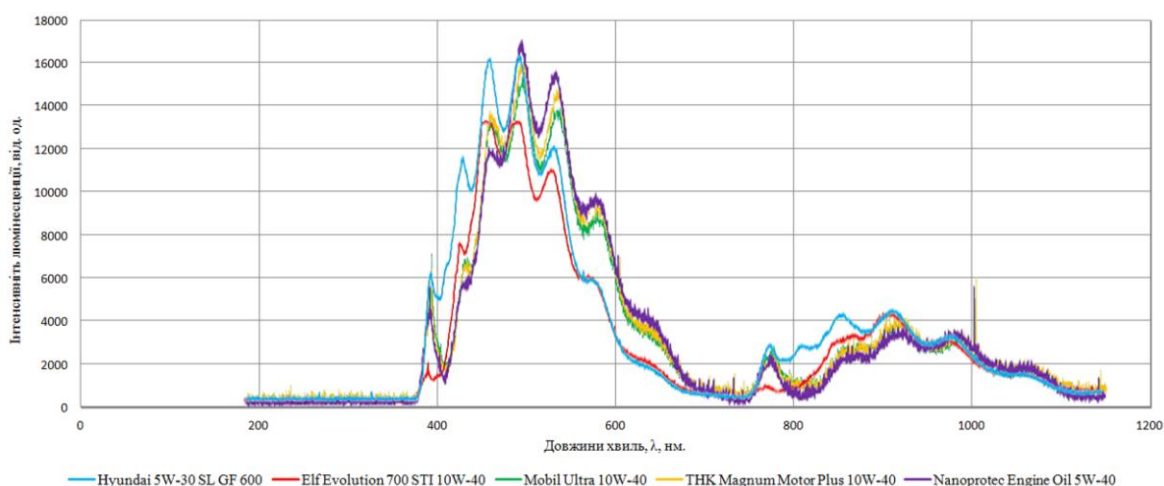


Рис. 4. Характеристичні спектри люмінесценції зразків чистих моторних олів.

Кількість вимірювань для кожного зразку становила 10 разів для серії з певною концентрацією, при $P=0,95$. Результати вимірювалися в одиницях пропорційності що відповідали зміні значення напруги на виході фотодетектору (10 од. інт. = 0,015 В) в робочому діапазоні фотодетектору з трансімпедантним підсилювачем $U = 2,4-32,4$ В, при темновому струмі фотодетектору 100 мА та частотному діапазоні роботи $f_{роб.} = 10 \cdot 10^4$ Гц. В даному випадку увесь відносний динамічний діапазон можливих значень напруги на виході фотодетектору складав 20000 відносних одиниць. Сканування інтенсивності люмінесценції по спектру проводилося в межах 360-1180 нм, з роздільною здатністю 0,5 нм в усьому лінійному діапазоні фотодетектору. Сума інструментальних похибок та власних похибок вимірювального засобу складала 2,3% при серії в 50 стандартних вимірювань.

Отримані дані дозволяють судити про можливість ефективної експрес-ідентифікації моторних олів та перевірки відповідності їх ключових показників що вказані в сертифікаті якості на товар. По отриманим спектрам люмінесценції доцільно проводити ідентифікацію контрафактної продукції експрес-методом із мінімальними затратами на пробопідготовку та інструментальне забезпечення вимірювальними засобами.

В подальшому були проведені порівняльні виміри зразків чистих моторних олів вибраних марок та моторних олів цієї ж марки що були у вжитку. Для проведення подальших дослідів, у якості джерела відпрацьованої оливи було використано ДВЗ та маслосистему легкового автомобіля Citroen C5 2.0 HPI (140 Hp) 2003 р. в. (EW10D) з системою прямого упорскування HPI Siemens Sirius 81 (BMW). Даний автомобіль проходив регулярне технічне обслуговування згідно сервісної книги виробника на протязі всього строку експлуатації. Загальний кілометраж транспортного засобу з моменту початку експлуатації становить 154 тис. км.

При більш детальному розгляді спектральних характеристик чистих та відпрацьованих олів, нами було застосовано моторну оливу Elf Evolution 700 STI 10w-40 – напівсинтетичну моторну оливу рекомендовано для використання в бензинових і дизельних двигунах легкових автомобілів. Особливістю даної моторної оливи є наявність висококипучих компонентів присадок для збереження паспортної в'язкості при високих температурах. Дана олива відповідає вимогам застосування в двигунах із технологією прямого впорскування (HPI).

При проведенні пробопідготовки, із маслосистеми легкового автомобіля Citroen C5 2.0 HPI було відібрано 10 проб під час проведення технічного обслуговування, що відповідали пробігу 2000 ± 10 км та 3500 ± 10 км відповідно, з моменту початкової заміни усієї оливи в маслосистемі даного автомобіля. На протязі всього тестового кілометражу даний автомобіль експлуатувався в міському циклі роботи, з середнім показником витрати палива за цикл 11,8 л на 100 км.

В результаті проведення спектральних вимірів було встановлено, що характеристичні спектри чистих та відпрацьованих олів мають фігурну подібність, але значно відрізняються за інтенсивністю випромінювання люмінесценції. Виміри чистих масел проводилися в динамічному діапазоні фотодетектору нормованому до 1 (логарифмічний масштаб), в той же час виміри відпрацьованих олів проводилися при розширенні діапазону до 20 одиниць. Таким чином, зображенні на рис. 5 характеристичні спектри відпрацьованих олів мають абсолютну інтенсивність в 20 разів меншу від приведеної, що може бути еквівалентно люмінесценції

багатокомпонентної системи що містить 20 частин чистої оливи та 1 частину відпрацьованої. Наведені на рис. 5 характеристичні спектри зразків подані в приведеному масштабі, для кращої ілюстрації збереження подібності чистих і відпрацьованих моторних олив.

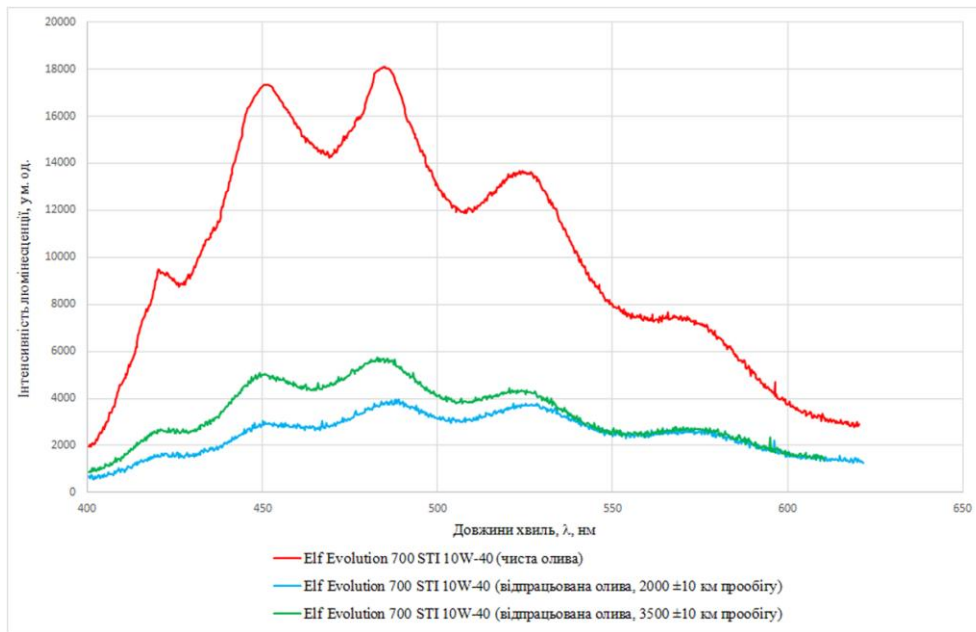


Рис. 5. Характеристичний спектр моторної оливи Elf Evolution 700 STI 10W-40 – чистої та відпрацьованої(після пробігу відповідно 2000 та 3500 км)

Зображені на рис. 5 залежності інтенсивності квантового виходу люмінесценції зразків моторних олив були отримані за допомогою системи смугових фільтрів в діапазоні 380-620 нм. В даному випадку, діапазон фотодетектору із підключеним трансімпедантним підсилювачем становив 20000 відносних одиниць по напрузі, що відповідають діапазону $U_{роб.} = 2,4-32,4$ В.

Висновки

Резюмуючи проведений огляд доступних матеріалів по досліджуваній темі та проаналізувавши отримані статистичні дані, можна стверджувати, що люмінесцентна флуориметрія має досить цікаві перспективи для застосування в експрес-діагностиці органічних та неорганічних олив та олій різної хімічної будови, структури та технологічного призначення. Інструментальна база даного методу дозволяє швидко і точно проводити оцінку якості зразків чистих та відпрацьованих моторних олив в умовах лабораторії та під час регламентованого сервісного обслуговування автотранспортних засобів.

Контроль інформативних параметрів моторних олив люмінесцентними методами може застосовуватися для забезпечення процедур ідентифікації («випробування на справжність») – визначення сортової та видової приналежності досліджуваного зразка. У випадку розробки калібрувальних графіків на окремі компоненти моторних олив певної марки, дані методи можуть бути застосовані для попереднього якісного (визначення наявності певної компоненти) та кількісного (концентрація досліджуваної речовини у зразку) аналізу. Подальше практичне впровадження вищезазначених методів та засобів пропонується у вигляді промислового зразка вимірювального засобу, що може використовуватися у багатьох сферах промисловості та державних органах метрологічного контролю.

Література.

1. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно–Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. – 95 с.
2. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии(Структурные методы и оптическая спектроскопия).М.: Высш. школа,1987, – 367с.
3. Галкин А.В. Люминесценция водорастворимых компонентов нефтей и нефтепродуктов/ А.В. Галкин, А.Ф. Лунин, А.В. Карякин //Журнал прикладной спектроскопии. 1993. – Т.58. – № 1-2. – С.194-197.
4. Глоба И.И. Оптические методы и приборы контроля качества. Минск, БГТУ, 2003, – 424 с.

5. Глоба И.И., Ламоткин С.А. Хроматографические и спектральные методы анализа. Минск, БГТУ, 2008. – 408 с.
6. Долгова Л.А. Методика определения показателей качества моторного масла на основе теории подобия /Л.А. Долгова, В.В. Салмин// Современные научные исследования и инновации. 2015. – № 2. – Ч.2 – С.27-34.
7. Защепкіна Н.М. Вибір експрес методик аналізу кількісних та якісних параметрів продуктів харчування із застосуванням УФ-випромінювання / Н.М. Защепкіна, О.А. Наконечний // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Електроенергетика та перетворювальна техніка. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 4 (1226). – С. 51–57. – Бібліогр.: 20 назв. – ISSN 2079 4525.
8. Класифікація моторних масел по SAE. [Електронний ресурс]: – Режим доступу: <http://uaz-cpri.com/klasifikatsiya-motornikh-masel-po-sae> – Назва з екрану
9. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 488 с
10. Лёвшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения: молекулярная люминесценция. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 272 с.
11. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. Под ред. проф. С.А. Козлова, СПб ГИТМО (ТУ), 2001, – с.24-31.
12. Орлова А.О. Анализ многокомпонентной смеси по двумерным спектрам люминесценции. Современные технологии. Труды молодых ученых ИТМО. Под ред. проф. С.А. Козлова, СПб, СПб ГИТМО (ТУ), 2001, с.24-31.
13. Романовская Г.И. Новые методы и подходы в люминесцентном анализе / Г.И. Романовская // Журнал аналитической химии. 1993. – Т.48. – №2. – С.198-216.
14. Специфікація мікроконтролеру ATmega328. [Електронний ресурс]: – Режим доступу:http://ww1.microchip.com/downloads/-en/De-viceDoc/Atmel-42735-8-bit-AVR-Microcontroller-ATmega-328-328P_Da-tasheet.pdf – Назва з екрану.
15. Храмов Н.В. Старение моторного масла/ Н.В. Храмов, А.Е. Королев, Р.Ф. Бай// Известия ТулГУ. Технические науки., 2014. – Вып. 4. – С. 134-136.
16. Valeur, B.; Berberan-Santos, M.N. Molecular Fluorescence: Principles and Applications, 2nd ed.;Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2013, p. 138-142.

Рецензент:

д.т.н., проф. **В.Г. Здоренко**, завідувач кафедри комп'ютерно-інтегрованих технологій та вимірювальної техніки Київського національного університету технологій та дизайну

Стаття надійшла до редакції 14.12.2018