

Łukasz MACIOSZEK¹, Kamila MAZUR²

¹UNIwersYTET ZIELONOGÓRSKI, WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI, INFORMATYKI I TELEKOMUNIKACJI, INSTYTUT METROLOGII ELEKTRYCZNEJ, ul. Podgórna 50, 65-246 Zielona Góra

²POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ OCEANOTECHNIKI I OKRĘTOWNICTWA, ZAKŁAD MECHANIKI, KONSTRUKCJI I WYTRZYMAŁOŚCI OKRĘTU, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Badanie właściwości olejów napędowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Mgr inż. Łukasz MACIOSZEK

Absolwent Wydziału Elektrotechniki, Informatyki i Telekomunikacji Uniwersytetu Zielonogórskiego (2009). Po studiach pracował na stanowisku konstruktor-programista w ośrodku badawczo-rozwojowym. Obecnie, jako asystent w Instytucie Metrologii Elektrycznej Uniwersytetu Zielonogórskiego, zajmuje się badaniem właściwości materiałów z zastosowaniem spektroskopii impedancyjnej.



e-mail: L.Macioszek@ime.uz.zgora.pl

Mgr inż. Kamila MAZUR

Absolwentka Wydziału Chemicznego (stopień mgr inż. kierunek Biotechnologia) oraz Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki (stopień inż., kierunek Inżynieria Biomedyczna). Obecnie jest zatrudniona na stanowisku wykładowcy na wydziale Oceanotechniki i Okrętownictwa. W ramach studium doktoranckiego na wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki zajmuje się badaniami nad modelowaniem procesu autoregulacji. W przeszłości prowadziła badania z zakresu czujników elektrochemicznych.



e-mail: kammazur@pg.gda.pl

Streszczenie

W pracy podjęto próbę zbadania olejów napędowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Materiałem do badań było pięć próbek zimowych olejów napędowych typu premium, zakupionych na stacjach różnych dostawców. Na podstawie wyników pomiaru impedancji stworzono elektryczny obwód zastępczy dla celki z olejem napędowym, a następnie wyznaczono wartości elementów modelu dla przebadanych próbek. Dokonano oceny jakości przyjętych modeli na podstawie parametru χ^2 oraz błędów dopasowania poszczególnych elementów. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że metoda spektroskopii impedancyjnej może pozwolić na badanie niektórych właściwości olejów napędowych metodami elektrochemicznymi. Zauważalne jest zróżnicowanie otrzymanych wyników w zależności od dostawcy, a co za tym idzie składu chemicznego badanego oleju napędowego.

Słowa kluczowe: spektroskopia impedancyjna, obwód zastępczy, olej napędowy.

Evaluation of diesel fuel properties using electrochemical impedance spectroscopy

Abstract

In the paper there is made an attempt to evaluate diesel fuels using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and to verify experimentally that it can be used to characterize these fuels. Five samples of winter premium diesels from different vendors were examined. The impedance of diesel fuels was measured in the frequency range of 0.01 Hz - 5 kHz with the use of the Princeton Applied Research laboratory system for EIS. The measurement results are presented in the form of Bode plot in Fig. 2 and Nyquist plot in Fig. 3. A commonly used electrical equivalent circuit for the measuring cell (Fig. 1) was modified according to the collected measurements. Diesel fuels can be treated as dielectrics, hence a better representation of their electrochemical nature can be modeled without R_{Ω} element in their equivalent circuit. Then, using the EIS Spectrum Analyzer the values of the circuit elements were fitted to the measurement results. The fitting results and modeling errors are presented in Table 1. The quality of fitted values was evaluated by both χ^2 coefficient and relative errors of individual components. The test findings show that EIS can be used to determine some of the electrochemical properties of diesel fuels. One can note a diversity in the obtained results that depend on the supplier and hence the exact chemical composition of the tested diesel. Thus to be able to use the EIS method in the practical research, it is necessary to gather the measuring results of reference samples to be able to compare current findings.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy, equivalent circuit, diesel fuel.

1. Wprowadzenie

Olej napędowy (ON) jest produktem powstałym w wyniku destylacji ropy naftowej. Ta mieszanina wielu węglowodorów jest paliwem przeznaczonym do silników wysokoprężnych z zapłonem

samoczynnym, potocznie zwanych silnikami Diesla. Składa się w około 75% z węglowodorów nasyconych (w tym głównie alkanów typu n-, iso- i cyklo-) oraz w 25% z węglowodorów aromatycznych [1]. Destylacja, jak każdy proces, nigdy nie przebiega ze sprawnością 100%. Ponadto olej napędowy, jako produkt powszechnie sprzedawany, może ulec zafalszowaniu przez celowe działania nieuczciwych sprzedawców lub w wyniku złego transportu bądź przechowywania. Powszechna motoryzacja wymusiła stworzenie norm w celu z ujednoczenia oraz kontroli sprzedawanych produktów. Norma PN-EN 590 dotyczy oleju napędowego i wyznacza standardy, których powinni się trzymać zarówno dostawcy, sprzedawcy oraz producenci. Parametry, które obejmuje, to między innymi: gęstość, skład frakcyjny, temperatura zapłonu, temperatura zablokowania zimnego filtra, a także temperatura mętnienia, lepkość, liczba cetanowa, zawartość wody i siarki. Oleje napędowe mogą zawierać dodatki uszlachetniające, które są indywidualną cechą w zależności od producenta. Dodatki te są objęte tajemnicą handlową i ich skład chemiczny czy właściwości elektrochemiczne nie są podane.

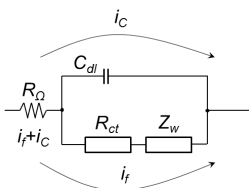
W celu oceny składu oraz właściwości reologicznych ON można stosować szereg znormalizowanych metod. Zdecydowana większość z nich wymaga jednak użycia bardzo drogiego, specjalistycznego sprzętu pomiarowego oraz niejednokrotnie długiego czasu potrzebnego na wykonanie badań. Jedną z tańszych i szybszych metod, która okazuje się być użyteczna w analizie ON, jest spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). Wyniki badań wskazują, że pomiary impedancji olejów także w niższych pasmach częstotliwości (niż megaherce i gigaherce przy spektroskopii dielektrycznej) mają uzasadnienie [2]. Spektroskopia impedancyjna znajduje zastosowanie w badaniach właściwości wielu rodzajów materii. Jest także z powodzeniem stosowana do analiz mieszanin cieczy. Pozwala wykryć nawet niewielkie domieszkowanie mieszanin innymi związkami. Nie mniej jednak, EIS jest głównie wykorzystywana w analizie cieczy polarnych i przewodzących, do jakich olej napędowy się nie zalicza. Niezbędne są modyfikacje tradycyjnie wykorzystywanej metody spektroskopii impedancyjnej w celu wykorzystania jej do analizy olejów napędowych [2, 3].

2. Spektroskopia impedancyjna oleju napędowego

Spektroskopia impedancyjna jest metodą elektrochemiczną opierającą się na badaniu odpowiedzi układu, składającego się z elektrod oraz badanego roztworu, na pobudzenie zewnętrznym sygnałem o małej amplitudzie (do 1 V) i różnych częstotliwościach [4]. Odpowiedź układu, na potrzeby analizy, może być przedstawiona w postaci widma impedancyjnego. Mała amplituda sygnału pomiarowego umożliwia założenie, że średni potencjał

elektrody pracującej jest potencjałem równowagi, przy którym zachodzące reakcje redukcji i utleniania są sobie równe pod względem szybkości [5]. Wyniki pomiarów wykonanych metodą EIS przedstawiane są zazwyczaj w postaci wykresów Nyquista i Bodego. Wykres Nyquista jest to zależność części urojonej impedancji od wartości części rzeczywistej impedancji. Wykres Bodego przedstawia zaś wartości na przykład modułu impedancji lub kąta przesunięcia fazowego w dziedzinie częstotliwości.

Typowy elektryczny obwód zastępczy celki pomiarowej jest przedstawiony na rys. 1. Przez celkę płyną prądy związane z procesem faradajowskim (i_f) oraz z ładowaniem warstwy podwójnej (i_c), przedstawionej jako pojemność C_{dl} . Element R_{ct} charakteryzuje rezystancję omową, zwaną także rozproszoną rezystancją roztworu.



Rys. 1. Schemat zastępczy celki pomiarowej [5]
Fig. 1. The replacement model of the measuring cell [5]

Parametrem opisującym właściwości elektryczne obwodu zastępczego celki przedstawionej na rys. 1. jest impedancja [5], określona zależnością (1):

$$Z = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + Z_w}}, \quad (1)$$

gdzie R_{ct} reprezentuje kinetykę przeniesienia ładunku, a Z_w impedancję Warburga. Oba te elementy tworzą impedancję faradajowską, która modelowana jest na wiele sposobów, zależnie od materii badanej metodą EIS. W niniejszej pracy jako impedancję Warburga przyjęto model określany jako *Warburg short*, czyli odpowiadający zjawiskom skończonej dyfuzji przy przepuszczalności granic [6]. Impedancję takiego elementu określa zależność (2):

$$Z_w = \frac{W_{sR}}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh(W_{sC} \sqrt{j\omega}), \quad (2)$$

gdzie $W_{sC} = d/D^{0.5}$, gdzie W_{sR} to współczynnik Warburga, d – grubość warstwy dyfuzji Nernsta, a D jest współczynnikiem dyfuzji.

Należy jednak zwrócić uwagę, że w przypadku olejów napędowych, które można traktować jak dielektryki [2], rezystancja omowa traci na wartości poznawczej. Znajduje to potwierdzenie w trudnościach z dopasowaniem wartości tego elementu w programach dopasowujących. Błąd względny dla tego elementu zawsze jest bardzo duży i sięga dziesiątek a nawet setek procent. Dlatego rezystancja R_{Ω} została pominięta w procesie dopasowania obwodów zastępczych.

3. Materiały i metody

Celem badań było wykazanie różnic między olejami pochodzącymi z różnych stacji paliw oraz sprawdzenie możliwości oceny właściwości olejów napędowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Ocena taka może być oparta o wyznaczone wartości elementów elektrycznego obwodu zastępczego, tworzono na podstawie wyników pomiaru impedancji próbek w szerokim zakresie częstotliwości.

3.1. Materiał badawczy

Materiał do badań stanowiły zimowe oleje napędowe typu premium, zakupione u pięciu różnych dostawców. Próbkę były pobie-

rane do plastikowych butelek bezpośrednio z dystrybutorów znajdujących się na stacjach.

Oleje napędowe typu premium reklamowane są przez producentów na różne sposoby. Deklarowane są jako: bezsiaarkowe (zawartość siarki poniżej 10mg/kg), o podwyższonej liczbie cetanowej wynoszącej 55 (norma to 51), zawierające formuły czyszczące silnik, chroniące przed korozją, czy poprawiające smarność [7, 8, 9, 10, 11]. Dodatkowo niektórzy z producentów podają spełnianie konkretnych norm takich jak PN-EN ISO 2719, PN-EN ISO 12937 czy PN-EN 12662.

Badano próbki ON o stosunkowo dużej objętości wynoszącej 500 ml. Miało to na celu zmniejszenie podatności próbek na ewentualne zmiany temperatury otoczenia, które znacząco wpływają na wyniki pomiarów impedancji, zwłaszcza w dziedzinie niskich częstotliwości. Temperatura olejów w trakcie pomiarów wynosiła 23,1 °C.

3.2. Aparatura i wykorzystywane metody

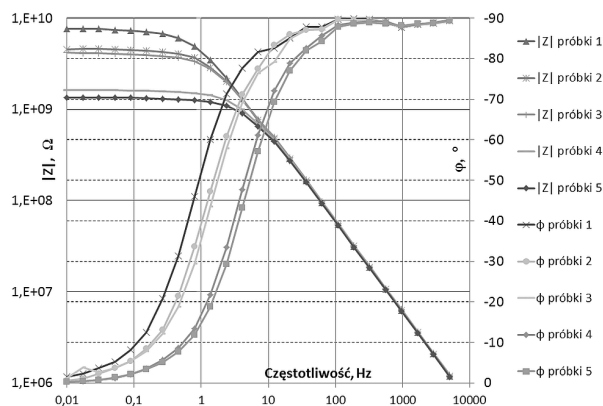
Pomiary wykonano za pomocą skomputeryzowanego systemu do EIS firmy EG&G/Princeton Applied Research, składającego się z potencjostatu-galwanostatu 263A, detektora fazoczułego typu lock-in amplifier 5210 oraz oprogramowania PowerSINE.

Wykorzystane do pomiarów elektrody stanowiły dwie zanurzone płytki z laminatu pokrytego warstwą miedzi, oddalone od siebie o 2,5 mm, obie w kształcie kwadratu o powierzchni 25 cm². Wartość skuteczna napięcia pomiarowego wynosiła 300 mV. Częstotliwości pomiarowe obejmowały 25 nastaw z logarytmicznym krokiem w zakresie 0,01 Hz – 5 kHz, przy czym pomiary rozpoczynały się od najwyższej częstotliwości. Bezpośrednio przed pomiarami impedancji mierzono potencjał stacjonarny celki, aby offset w trakcie pomiarów był równy zmierzonemu potencjałowi.

Do dopasowania wartości elementów obwodu zastępczego celki na podstawie zebranych wyników pomiarów użyto programu *EIS Spectrum Analyser* [6]. Wybrano funkcję minimalizacji błędów modelowania modułu impedancji przy zastosowaniu algorytmu Newtona.

4. Wyniki pomiarów i dyskusja

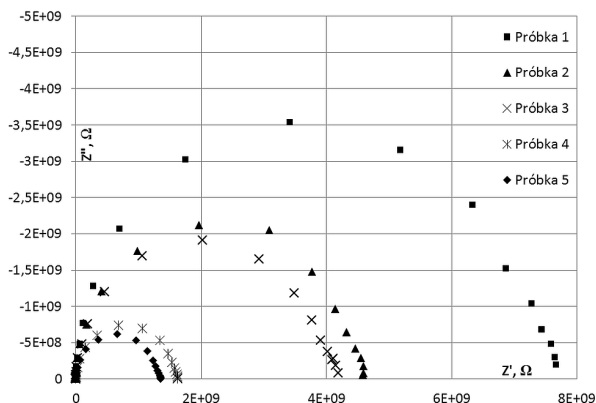
Najważniejsze wyniki pomiarów impedancji olejów, wykonanych metodą EIS, zostały przedstawione na rys. 2 i 3.



Rys. 2. Wykres Bodego z wynikami pomiarów olejów napędowych
Fig. 2. Bode plot of the examined diesel fuels

Zmierzony moduł impedancji $|Z|$ próbek przyjmował wartości z szerokiego zakresu (rys. 2). Przy częstotliwości 5 kHz wynosił około 1,18 MΩ dla wszystkich badanych olejów. Również kąt fazowy ϕ jest zbliżony we wszystkich przypadkach (niecałe -90°). Różnice w wynikach pomiarów zaczynają być widoczne przy sygnale pomiarowym <100 Hz. Ostatecznie, przy 0,01 Hz, zmierzono wartości $|Z|$ od 1,35 GΩ (dla próbki 5) do 7,67 GΩ (próbka 1).

Na rys. 3 przedstawiono zmierzoną impedancję próbek ON w postaci wykresu Nyquista. Punkty pomiarowe odzwierciedlające wartości części rzeczywistej i urojonej impedancji, tworzą kształty bardzo zbliżone do pojedynczych półokręgów (z jedną stałą czasową celki), o środkach nieznacznie przesuniętych względem osi odciętych. Przy najniższych częstotliwościach (prawa strona) widoczne są odchyłki od kształtu półokręgów, wynikające z procesów faradajowskich.



Rys. 3. Wykres Nyquista z wynikami pomiarów olejów napędowych
Fig. 3. Nyquist plot of the examined diesel fuels

Zebrane wyniki pomiarów stanowiły dane wejściowe w programie służącym do dopasowania wartości elementów obwodu zastępczego. Najlepsze uzyskane wyniki działania programu zestawiono w tabeli 1, w której podana została także ocena jakościowa zarówno całego modelu (poprzez współczynnik χ^2), jak i pojedynczych elementów przez ich błędy względne.

Tab. 1. Wartości dopasowanych elementów obwodu zastępczego oraz błędy modelowania

Tab. 1. Values of the fitted elements of the equivalent circuit and the modeling errors

Próbka ON	Element obwodu	Wartość	Błąd względny elementu, %	χ^2 modelu
1	C_{dl}	26,49 pF	1,4133	0,000763
	R_{el}	2,9494 GΩ	4,7407	
	W_{sR}	9,2977 GΩs ^{-0.5}	3,1861	
	W_{sC}	0,34008	3,2339	
2	C_{dl}	26,60 pF	1,3145	0,000632
	R_{el}	2,8799 GΩ	2,5289	
	W_{sR}	3,1996 GΩs ^{-0.5}	4,6168	
	W_{sC}	0,35826	4,7375	
3	C_{dl}	25,86 pF	1,6157	0,000931
	R_{el}	2,4559 GΩ	3,1924	
	W_{sR}	3,3592 GΩs ^{-0.5}	5,098	
	W_{sC}	0,33274	5,2374	
4	C_{dl}	26,46 pF	1,1004	0,000396
	R_{el}	1,3448 GΩ	1,3851	
	W_{sR}	4,9753 GΩs ^{-0.5}	7,6911	
	W_{sC}	0,36603	8,1803	
5	C_{dl}	27,22 pF	1,1465	0,000421
	R_{el}	1,1746 GΩ	1,3349	
	W_{sR}	0,20786 GΩs ^{-0.5}	10,986	
	W_{sC}	0,55183	12,596	

Przyjmuje się, że schemat obwodu zastępczego i wartości elementów obwodu są dobrze dopasowane, jeśli współczynnik χ^2 przyjmuje wartości w przedziale 10^{-3} - 10^{-4} , a błędy względne poszczególnych elementów nie przekraczają 5%. O ile pierwszy warunek był zawsze spełniony, tak nie udało się we wszystkich przypadkach dopasować wartości elementów tak, by spełnić warunek drugi. Może to wynikać z faktu, że substancje wzbogacające ON zmieniają nie tylko właściwości procesu faradajowskiego, ale

na przykład tworzą dodatkowe stałe czasowe, które są trudne do rozpoznania na podstawie wyników pomiarów metodą EIS.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że wartość pojemności warstwy podwójnej C_{dl} jest bardzo zbliżona w każdym przypadku. Jest to także element za każdym razem najlepiej dopasowany do danych eksperymentalnych.

5. Podsumowanie

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań można stwierdzić, że metoda EIS może znaleźć zastosowanie w badaniach właściwości olejów napędowych. Jednak aby mogła być użyta w konkretnym celu, jak na przykład wykrycie przekroczenia dopuszczalnej ilości danej substancji, niezbędne jest porównanie otrzymanych wyników z danymi referencyjnymi. Te zaś, jak wskazują przeprowadzone badania, będą unikalne dla olejów pochodzących od różnych dostawców. Wobec braku podstaw by sądzić inaczej założono, że każda przebadana próbka w pełni spełniała wymogi określone w normie PN-EN 590. Najlepszym rozwiązaniem byłoby nawiązanie współpracy z przemysłem i analizowanie próbek pochodzących z różnych etapów produkcji ON oraz poznanie ich szczegółowego składu. Pozwoliłoby to na rozpisanie zachodzących w celce pomiarowej reakcji elektrochemicznych, a wyniki tak zbadanych próbek oleju można by traktować jako referencyjne.

Dalsze badania, uwzględniające więcej szczegółów dotyczących składu chemicznego oraz zjawisk elektrochemicznych zachodzących w celce pomiarowej, a co za tym idzie więcej parametrów do modelowania tych zjawisk, powinny pozwolić na jeszcze lepsze dopasowanie elementów obwodów zastępczych.

6. Literatura

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological profile for fuel oils [online]. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1995 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp75-c3.pdf>
- [2] De Souza J.E., Scherer M.D., Cáceres J.A.S., Caires A.R.L., M'Peke J.-C.: A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment. *Fuel*, vol. 105, s. 705-710, 2013.
- [3] Macioszek Ł.: Elektrody o zwiększonej pojemności elektrycznej w spektroskopii impedancyjnej cieczy słaboprzewodzących. *Prace Komisji Metrologii Oddziału PAN w Katowicach*, Konferencje, nr 17, 2013.
- [4] Barsoukov E., Macdonald J. R.: *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [5] Zajt T.: *Metody voltamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna*. Wydawnictwo Gdańskie, Gdańsk 2001.
- [6] Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. In *Progress in Chemometrics Research*, Pomerantsev A. L., Ed.; Nova Science Publishers: New York, 2005, pp. 89-10.
- [7] Opis ON typu premium marki BP [online]. BP Europa SE, 2014 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: http://www.bp.com/pl_pl/on-the-road/poland/produkty-i-uslugi/bp-ultimate-diesel.html
- [8] Opis ON typu premium marki Lotos [online]. Grupa LOTOS, 2014 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: http://lotosdynamic.pl/index.php/pl,3,40,,,Lotos_Dynamic_Diesel
- [9] Opis ON typu premium marki Orlen [online]. Grupa Orlen, 2014 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: <http://www.orlen.pl/PL/DLABIZNESU/PALIWA/OLEJENAPEDOWE/Strony/VervaOnPaliwoPremium.aspx>
- [10] Opis ON typu premium marki Shell [online]. Grupa Shell, 2014 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: <http://www.shell.pl/products-services/on-the-road/fuels/v-power-nitro-plus-engine-room/what-is-v-power-nitro-plus.html>
- [11] Opis ON typu premium marki Statoil [online]. Statoil Fuel & Retail, 2014 [dostęp 25-03-2014]. Dostępny w internecie: http://www.statoil.pl/pl_PL/pg1334082031662/Klientydywidualny/Paliwa/Paliwa_premium/DieselGold.html