ANALISI IN SITO TRAMITE TECNICA FT-IR DEL CONTENUTO DI ACQUA NEGLI OLI TRAMITE UN NUOVO METODO WATER STABILITATION

(In attesa di brevetto)

By Frank Higgins - Application Scientist
and John Seelenbinder P.H.D
Director of Applications and Product Management

INTRODUZIONE

L'acqua e' un importante contaminante negli oli lubrificanti. La spettroscopia ad infrarosso (FT-IR) e' una semplice metodologia per la misura dell'acqua; tuttavia la FT-IR non e' in grado di fornire l'accuratezza necessaria nei range di misura richiesti dalle industrie di lubrificanti. La A2 Technologies ha sviluppato un nuovo metodo per la misura dell'acqua negli oli minerali, metodo che supera tutte le difficolta' riscontrate sino ad oggi.Gli spettrometri della serie PAL misurano la concentrazione di acqua negli oli minerali con una precisione e in un range equivalente al metodo standard Karl Fischer. Questo metodo in attesa di brevetto misura la concentrazione dell'acqua in un range variabile tra 50 e 5000 ppm con un errore medio inferiore al 5%. In questo articolo si parlera' del metodo per gli oli turbina; il metodo puo' essere applicato anche oli minerali quali fluidi idraulici cosi' come per gli oli motore.

ACQUA NEGLI OLI TURBINA

Un parametro importante da misurare

Il contenuto di acqua nell'olio turbina e' critico per le performance e la longevita' dell'apparato. Un alto contenuto di acqua nell'olio turbina puo' causare una prematura rottura della turbina, tipicamente dovuto alla variazione delle proprieta' fisiche dell'olio indotta dalla presenza di acqua.
Le proprieta' dell'olio, modificate dalla presenza di acqua, includono la viscosita', la gravita' specifica (densita' dell'olio relativa a quella dell'acqua) e la tensione superficiale. Tutte queste proprieta' sono fondamentali sullla capacita' dell'olio di coprire, lubrificare e proteggere gli ingranaggi meccanici. Inoltre, la presenza di acqua nell'olio turbina puo' accelerare le perdite di additivi e contribuire a degradazione chimica come l'ossidazione, l'aumento di nitrati e la formazione di vernice.

Analisi in-situ sono altamente auspicabili

L'abilita' di misurare il contenuto di acqua in-situ consente di ottenere misure piu' accurate nei fluidi lubrificanti. La misura in laboratorio del contenuto di acqua negli oli puo' essere affetta da errori dovuta a contaminazioni introdotte dalla raccolta e dal trasporto del campione. Inoltre, l'olio turbina contiene additivi de-emulsionanti che causano microscopiche gocce d'acqua da separare dall'olio e concentrate in strati che giacciono sul fondo del container. Questo effetto richiede tempo e puo' causare una grande variabilita' nelle misure analitiche. Inoltre, l'olio puo' perdere acqua a causa dell'evaporazione
In uno studio condotto da A2 Technologies, sono stati misurati, in piu' giorni, campioni di olio turbina con aggiunta di acqua, utilizzando la tecnica standard Karl Fischer.
I risultati hanno mostrato che l'olio turbina perde circa 100 ppm di acqua ogni 24 ore. La perdita di acqua e' accellerata dal mescolamento; le bolle cosi' generate accelerano la perdita di acqua tramite evaporazione. Per ottenere una misura accurata del contenuto di acqua nell'olio turbina, la misura dovrebbe essere effettuata subito dopo che il campione e' estratto dalla macchina. Questi risultati dimostrano la necessita' di analisi in-situ.

Misura del contenuto di acqua nell'olio turbina

La titolazione coulometrica Karl Fischer (KF) e' il metodo tipicamente usato per determinare il contenuto di acqua nell'olio turbina. Il metodo KF presenta alcune difficolta' nell'analisi in situ: preparazione del campione difficoltosa, uso di reagenti chimici pericolosi e costosie tempi di analisi lunghi. Il metodo KF considerato lo metodologia principe per l'analisi del contenuto di acqua nell'olio turbina in quanto fornidce risultati precisi ed accurati. In condizioni ideali, il metodo KF e' in grado di raggiungere precisioni del 3 - 5 % nella misura della concentrazione di acqua nell'olio turbina.

La Spettroscopia FT-IR elimina molte difficolta' che si riscontrano con l'utilizzo del metodo KF. La spettroscopia FT-IR richiede tempi di analisi molto minori rispetto al KF non richiede l'utililo di reagenti costosi e pericolosi e permette

di eseguire analisi in-situ. il metodo KF richiede 10 - 15 minuti di analisi, con lo strumento gia' condizionato per tutta una notte. Per analisi KF, l'olio deve essere attentamente pesato prima e dopo l'iniezione dell'olio nel recipiente di titolazione tramite una bilancia di precisione. Gli errori sulla pesata possono introdurre grossi errori nell'analisi KF. A seguire di ogni analisi, lo strumento KF richiede altri 5 - 10 minuti per requilibrarsi.
L'analisi FT-IR richiede solo 2 minuti di misura e successivamente e' gia' pronto per effettuare una nuova misura dopo una semplice pulizia con un fazzolettino.

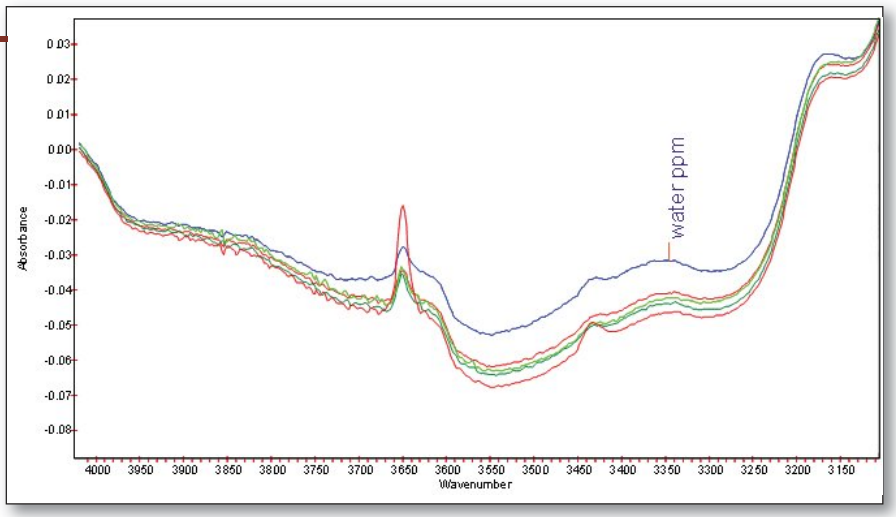

Figura 1: Spettro IR dell'olio turbina, espanso nella regione di assorbanza dell'acqua: i valori di concentrazione dell'acqua dal basso verso l'alto sono di 30ppm (rosso), 80ppm (verde scuro), 217ppm (verde chiaro), 533ppm (arancio) e 1460ppm (blu).

Sebbene la tecnica FT-IR sia piu' semplice e veloce del metodo KF, la FT-IR finora forniva risultati meno accurati. A2 Technologies ha attentamente studiato gli errori associati al metodo FT-IR convenzionale e ha trovato il modo di eliminare questi errori. A2 ha sviluppato un nuovo metodo per la misura del contenuto di acqua negli oli minerali metodo che raggiunge precisioni uguali alla metodologia KF. Se nel metodo KF si considerano gli errori dovuti alla procedura di pesata, gli errori che si commettono con questo nuovo metodo sono piu' bassi.

ACQUA IN OLIO TURBINA - METODO FT-IR

Metodi convenzionali

Metodi che misurano direttamente il contenuto di acqua nell'olio minerale sono disponibili da 30 anni. Il metodo ASTM E2412 misura la concentrazione di acqua direttamente dalla banda dell'acqua vicino a 3350 cm^{-1}; l'area di questa banda e' linearmente correlata alla concentrazione di acqua presente nel campione. La figura 1 mostra alcuni spettri di acqua in olio turbina nella regione di assorbanza dell'acqua. In questo metodo, l'olio e' misurato in trasmissione.

Problemi con metodi convenzionali

Il metodo ASTM 2412 era originalmente realizzato per la misura su oli motore. Gli oli motori contengono dai 1000 ai 2000 pmm di acqua, e presentano additivi che sciolgono l'acqua nell'olio. I metodi sviluppati per la misura dell'acqua in questi oli tramite FT-IR erano rivolti alla misura di alte concentrazioni di acqua e presentavano grossi errori associati. L'olio turbina, invece, sciolgono una minore quantita' di acqua, tipicamente da 50 a 100 ppm. Alti livelli di acqua formano piccole gocce d'acqua che si depositano sul fondo dell'olio turbina. Inizialmente, A2 ha sviluppato un metodo per la misura dell'acqua nell'olio turbina basato sulla norma ASTM 2412, osservando una variabilita' sulla riproducibilita' sino al 40%. Gli oli che sono stati formulati per separare velocemente l'acqua, come il Mobile DTE e il Chevron GST, mostrano una peggiore riproducibilita' a causa della separazione dell'acquar. A2 ha poi sviluppato un secondo metodo misurando l'olio nuovo ed utilizzando un algoritmo PLS (partial least squares) in modo da considerare le differenze di base nell'olio. Questo secondo metodo e' migliore; tuttavia, i risultati ottenuti sono insufficenti. La figura 2 mostra i risultati ottenuti col II metodo sulla concentrazione di acqua nel Mobile DTE e Chevron GST. Il grafico mostra la concetrazione d'acqua misurata col metodo KF versus la concentrazione ottenuta col metodo PLS FT-IR.
L'errore che si ottiene e' di +/- 250 ppm; chiaramente risultati insoddisfacenti.

il metodo convenzionale FT-IR per la misura dell'acqua nell'olio turbina introduce un grosso errore nei risultati dovuto alla separazione dell'acqua; l'acqua si separa in gocce nell'olio turbina. Queste gocce diffondono invece di assorbire la luce infrarossa e solo la luce assorbita contribuisce alla misura della concentrazione dell'acqua. La dimensione e il numero di gocce modificano il rapporto tra luce diffusa e assorbita; in fig. 3 e' riportato graficamente l'effetto di diffusione versus l'effetto di assorbimento. Come mostra-

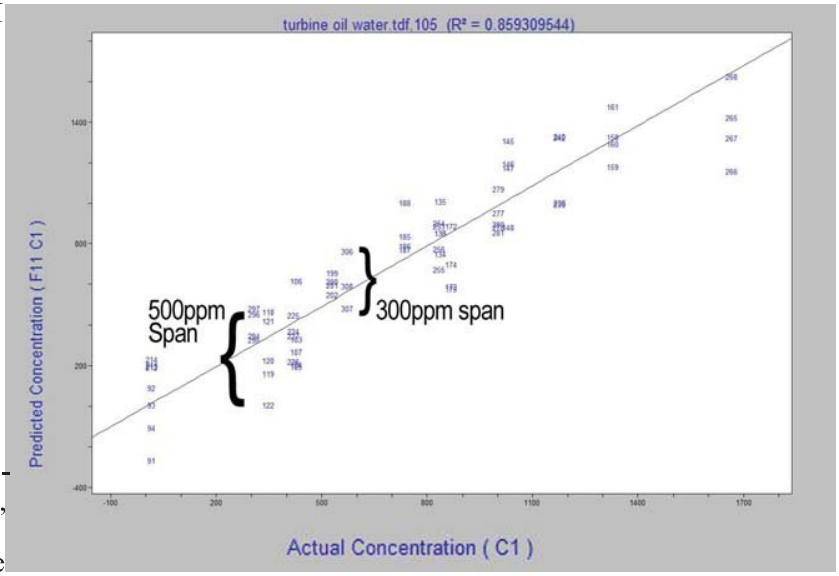

Figura 2: Misure di concentrazione di acqua nel olio turbina GST e DTE: sull'asse x sono riportate le concentrazioni di acqua mentre sull'asse y i valori di acqua ottenuti col metodo convenzionale, utilizzando l'algoritmo PLS.

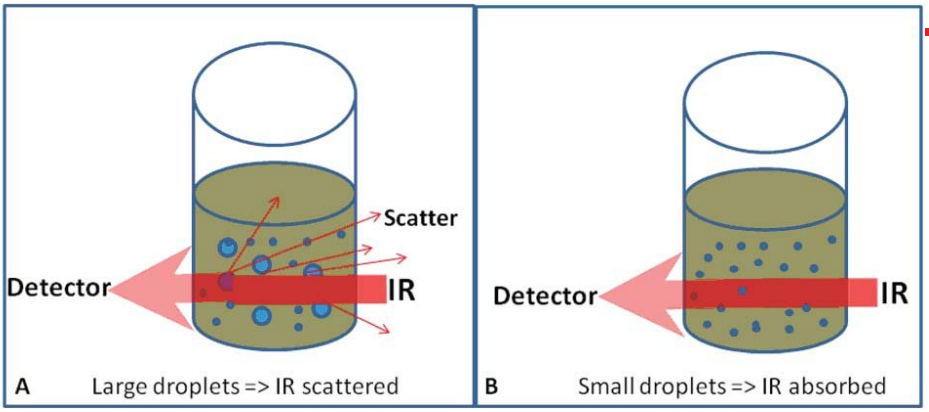

Figura 3: Rappresentazione grafica di A) analisi infrarossa di olio con gocce di acqua di dimensioni variabili dove le gocce piu' grosse diffondono la luce e B) analisi infrarossa dell'olio con gocce di acquapiccole ed uniformi che assorbono la radiazione infrarossa.

to in fig. 3a, le gocce piu' grandi diffondono la luce infrarossa mentre le piu' piccole assorbono la luce (fig. 3b). Il numero e le dimensioni delle gocce nell'olio dipendono da come l'olio e' stato miscelato, dal tempo e dai disperdenti utilizzati nell'olio. La diffusione aumenta l'errore sulla misura del contenuto di acqua in quanto questo effetto varia col tempo e con la miscelazione. La fig 4 mostra spettri FT-IR di misure ripetute di acqua nell'olio GST. L'assorbanza dovuta all'olio e' stata sottratta dagli spettri in modo da avere solo il contributo dell'acqua. Due fatti possono essere osservati da questi spettri: I) l'altezza della banda dell'acqua vicino a 3350 cm^{-1} varia, indicando che la quantita' di luce infrarossa assorbita varia al variare del campione; II) anche le linee di base variano, indicando che la luce che non viene assorbita viene dispersa. La variazione nella assorbanza infrarossa non puo' essere conteggiata nella calibrazione; fdi conseguenza, si rende necessario trovare un modo per stabilizzare l'acqua nell'olio per ridurne la variabilita'.

A2 - metodo di stabilizzazione acqua

A2 ha sviluppato un nuovo metodo (in attesa di brevetto) per la misura del contenuto di acqua nell'olio turbina. Questo nuovo metodo utilizza un tensioattivo che distribuisce a stabilizza l'acqua nell'olio. Il tensioattivo crea una emulsione stabile che uniforma le dimensioni delle gocce. Inoltre, il tensioattivo aiuta l'olio a trattenere l'acqua ottenendo quindi misure piu' consistenti. Questi 2 effetti producono una miglior riproducibilita' e risultati assai migliori sulle concentrazioni di acqua nell'olio. L'aggiunta di circa il 3% di ossido di polyetilene premiscelato non ionico a base di una miscela di tensioattivi e una lieve miscelazione sono sufficienti a stabilizzare l'acqua nell'olio. Gli spettri di assorbanza dell'acqua nell'olio DTE (olio base sottratto) dopo l'aggiunta del tensioattivo, misurato col sistema FT-IR PAL, sono mostrati in figura 5. Comparati con gli spettri in figura 4, l'assorbanza del OH e' circa 3 volte maggiore e maggiormente riproducibile. Inoltre le linee di base sono piatte ed uniformi indicando che il fenomeno di diffusione e' assente.

Il metodo PLS con l'uso del tensioattivoper la misura con lo spettrometro PAL FT-IR del contenuto di acqua nell'olio turbina e' stato sviluppato utilizzando 2 dei piu' famosi oli turbina, il Chevron GST 32 e il Mobil DTE 797. Diciassette standard con diverse concentrazioni di acqua nell'olio turbina sono stati misurati con 4 spettrometri PAL FT-IR. Gli standards sono stati preparati tramite pesata in un range variabile tra 5 e 5300 ppm, usando olio nuovo (invecchiato a 135°C per 4 ore) e olio usato in servizio fornito da diversi generatori di potenza. Il tensioattivo e' stato aggiunto tramite pipetta e mesclolato lentamente con moto circolare per prevenire la formazione di bolle d'aria nel campione. Non e' necessario agitare vigorosamente il campione per emulsionare l'acqua. Gli standards sono stati misurati tramite titolazione coulometrica Karl Fischer (KF) e successivamente e' stato acquisito lo spettro infrarosso. Per sviluppare il metodo PLS con un errore standard di cross-validation (SECV) di 85 e un R^2=0.998 (Figura 5) sono stati utilizzati i dati spettrali di ogni strumento e i risultati KF. I risultati ottenuti col metodo PLS sono stati processati con 3 fattori e 4 cross-validation, il preprocessing ha incluso il centramento medio, spessore e correzione di base. E' stato trovato che il tensioattivo aggiunge circa 25.5 ppm di acqua all'olio turbina e questo contributo e'

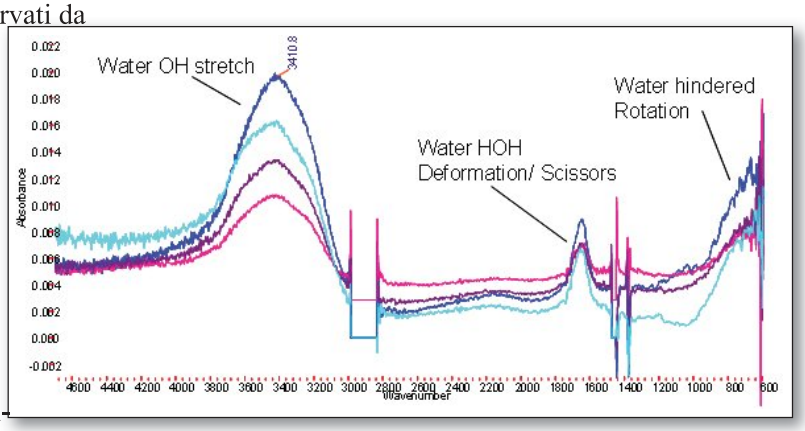

Figura 4: Sovrapposizione di 4 misure replicate di acqua (1200 ppm) in olio GST normalizzati all'olio base. Queste misure sono analoghe a quelle utilizzate col metodo ASTM E2412. L'assorbanza dell'acqua non e' ripetibile e l'offset della linea di base indica il fenomeno di diffusione.

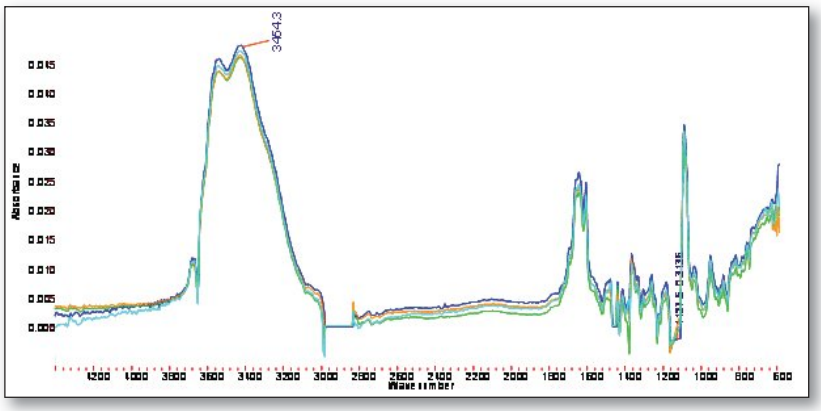

Figura 5: Sovrapposizione di 4 misure replicate di acqua (1200 ppm) in olio DTE con l'aggiunta del tensioattivo A2 (olio base sottratto). Il tensioattivo uniforma il contenuto di acqua nell'olio e riduce le dimensioni delle gocce eliminando il contributo diffusivo.

sottratto dai risultati KF prima dello sviluppo del metodo PLS. I risultati ottenuti con questo metodo sono riportati in figura 6.

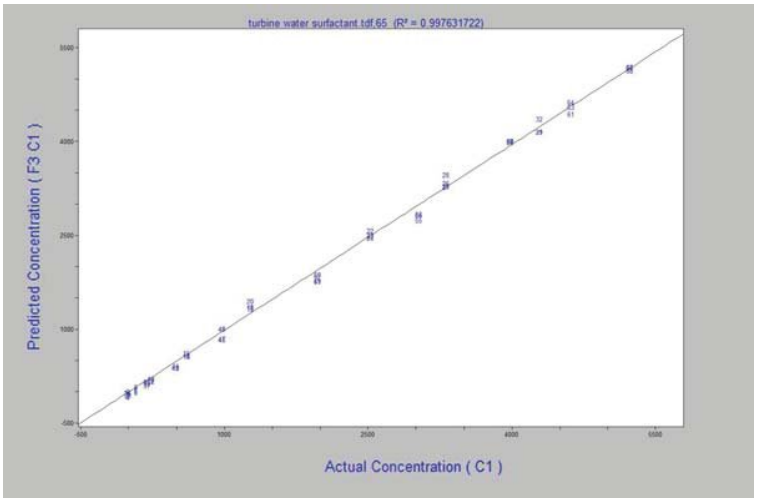

Figura 6: Risultati ottenuti col metodo PLS e tensioattivo della concentrazione di acqua nell'olio Chevron GST e Mobile DTE. Osservare l'ottima correlazione tra valori veri e valori predetti.

Il metodo e' stato validato con un set indipendente di standards con concentrazioni di 500, 1000, 2000, 3000, e 5000 ppm di acqua, con aggiunta di tensioattivo prima dell'analisi IR tramite i 4 spettrometri PAL FT-IR . L'errore medio per i valori di concentrazione ottenuti sul set di validazione e' stato del 5%, e i valori ottenuti con 1 strumento PAL sono stati confrontati con le concentrazioni ottenuti tramite il metodo KF come riportato in tabella 1. La deviazione standard relativa dei risultati ottenuti e' minore del 2% (1000 - 5000 ppm) e minore del 5% (500 ppm).

Il metodo A2 Technologies Water Stabilization elimina le cause maggiori di errore nella misura dell'acqua nell'olio tramite FTIR. Inoltre, oltre a ridurre l'errore sulla misura della concentrazione dell'acqua, il tensioattivo aumenta l'assorbanza dell'acqua di un fattore 3. Il tensioattivo riduce le dimensioni delle gocce d'acqua e produce una miscela che assorbe invece di diffondere la luce infrarossa. Inoltre, oltre a migliorare l'accuratezza e la ripetibilita', il tensioattivo migliora anche la stabilita' dell'acqua nell'olio

PAL (ppm)	KF (ppm	Difference (ppm)	% Error
508	504	4	0.8
1054	965	89	9.2
2043	2002	41	2.0
2946	2838	108	3.8
4710	4753	43	0.9

Tabella 1: Concentrazione di acqua (ppm) nell'olio turbina (sistema PAL) vs. concentrazioni di acqua ottenute tramite metodo KF.

giorno dopo giorno. Un campione di olio turbina che non e' stabilizzato col tensioattivo perde circa100 ppm di acqua ogni 24 ore dovuto all'evaporazione. Questo e' indipendente dalla tecnica di misura. I campioni trattati col tensioattivo A2 perdono meno di 10 ppm d'acqua nello stesso periodo, aiutando a ridurre il bisogno di una immediata analisi del campione

Il metodo A2 Technologies Water Stabilization fornisce un modo semplice per la misura della concentrazione di acqua nell'olio turbina. E' disponibile un kit che include il tensioattivo stabilizzante, fialette con campioni noti e le istruzioni necessarie per la serie PAL. Il tensioattivo e' non volatile, non corrosivo, non infiammabile e sicuro per utilizzo esternamente dal laboratorio. Questo metodo fornisce una accuratezza comparabile col metodo Karl Fischer in minor tempo e senza reagenti tossici.

CONCLUSIONI

La spettroscopia ad infrarosso fornisce un modo semplice per la misura dell'acqua, dell'ossidazione e della perdita di additivi nei fluidi lubrificanti. Fino ad oggi, tuttavia, la misura dell'acqua negli oli era soggetta ad errori dovuta alla dispersione non uniforme dell'acqua nell'olio. Il metodo A2 Technologies Water Stabilization risolve questi problemi e fornisce una accuratezza di risultati comparabili con l'analisi standard Karl Fischer. Questo metodo utilizza tensioattivi non pericolosi per creare una dispersione uniforme dell'acqua nell'olio. Il metodo e' semplice da utilizzare e lo strumento PAL portatile consente di poter svolgere misure in-situ della concentrazione di acqua nell'olio.

WWW.A2TECHNOLOGIES.COM
14 COMMERCE DRIVE. - DANBURY, CT 06877
NORTH AMERICA: 203.312.1100 - INTERNATIONAL +44 (0) 7765970210