



Instytut Matematyki, Fizyki i Chemii
Zakład Chemii

Laboratorium paliw, olejów i smarów

Ćwiczenie laboratoryjne

**Oznaczanie odczynu chemicznego wyciągu wodnego
oraz całkowitej liczby kwasowej lub liczby zasadowej
olejów smarowych**

Opracowali:
dr inż. Jan Krupowies
mgr inż. Czesław Wiznerowicz
dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak
dr inż. Konrad Ćwirko
dr Magdalena Ślęczka-Wilk

KIEROWNIK
Zakładu Chemii
Kalbarczyk-Jedynak
dr inż. Agnieszka Kalbarczyk-Jedynak

Szczecin 2022

KARTA ĆWICZENIA

1	Powiązanie z przedmiotami: ESO/25, 27 DiRMiUO/25, 27 EOUnIE/25, 27		
	Specjalność/Przedmiot	Efekty kształcenia dla przedmiotu	Szczegółowe efekty kształcenia dla przedmiotu
	ESO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP12 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości produktów naftowych;
	DiRMiUO/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP12 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości produktów naftowych;
	EOUnIE/26 Chemia wody, paliw i smarów	EKP3 K_U014, K_U015, K_U016.	SEKP12 – Wykonywanie oznaczeń wybranych wskaźników jakości produktów naftowych;
2	Cel ćwiczenia: nauczenie studenta samodzielnego wykonywania oznaczeń odczynu chemicznego wyciągu wodnego, liczby zasadowej lub liczby kwasowej olejów smarowych;		
3	Wymagania wstępne: student jest przeszkolony w zakresie regulaminu BHP na stanowisku laboratoryjnym, co stwierdza własnoręcznym podpisem na odpowiednim formularzu, zna – pojęcia: liczby zasadowej LZ (BN), liczby kwasowej LK (TAN), metody pomiaru tych parametrów i ich znaczenie eksploatacyjne oraz wartości graniczne, klasyfikację jakościową oraz symbole klasyfikacyjne olejów smarowych, sposób oceny jakości i przydatności eksploatacyjnej olejów;		
4	Opis stanowiska laboratoryjnego: rozdzielacz gruszkowy, podstawowe szkło laboratoryjne, indykatory, typowy zestaw laboratoryjny do miareczkowania potencjometrycznego (pH-metr, elektroda zespolona, mieszałko magnetyczne, biureta), 0,1 M roztwory kwasów i zasad, próbki używanych olejów smarowych;		
5	Ocena ryzyka*: kontakt z kwasem i zasadą 0,1M – prawdopodobieństwo poparzenia chemicznego – bardzo małe, skutki – nikłe. Końcowa ocena – ZAGROŻENIE BARDZO MAŁE Wymagane środki zabezpieczenia: a. fartuchy ochronne, b. środki czystości BHP, ręczniki papierowe;		
6	Przebieg ćwiczenia: a. Zapoznać się z instrukcją stanowiskową (załącznik 1) oraz zestawem laboratoryjnym do ćwiczenia, b. Wykonać oznaczenie odczynu chemicznego wyciągu wodnego badanego oleju smarowego, c. Wykonać oznaczenie liczby zasadowej (LZ) lub liczby kwasowej (LK) w zależności od rodzaju badanego oleju;		
7	Sprawozdanie z ćwiczenia: a. Opracować ćwiczenie zgodnie z poleceniami zawartymi w instrukcji stanowiskowej, b. Na podstawie oznaczeń: odczynu chemicznego wyciągu wodnego oraz liczby zasadowej lub liczby kwasowej badanego oleju smarowego określić jego jakość i przydatność eksploatacyjną przez porównanie oznaczonej LZ lub LK z ich wartościami granicznymi;		

	c. Na podstawie uzyskanych wyników określić przyczyny eksploatacyjne zaistniałych zmian badanych parametrów oraz zaproponować ewentualne działania korekcyjne lub naprawcze;
8	Archiwizacja wyników badań: Sprawozdanie z wykonanego ćwiczenia złożyć w formie pisemnej prowadzącemu zajęcia.
9	Metoda i kryteria oceny: a. EKP1, EKP2 – zadania polecone do samodzielnego rozwiązania i opracowania: ocena 2,0 – nie ma podstawowej wiedzy chemicznej i fizykochemicznej oraz eksploatacyjnej dotyczącej odczynu chemicznego wyciągu wodnego, liczby kwasowej i liczby zasadowej olejów smarowych oraz umiejętności rozwiązywania zadań prostych z tego zakresu; ocena 3,0 – posiada podstawową wiedzę chemiczną i fizykochemiczną oraz eksploatacyjną dotyczącą odczynu chemicznego wyciągu wodnego, liczby kwasowej i liczby zasadowej oraz umiejętność obliczeń i rozwiązywania zadań prostych z tego zakresu; ocena 3,5-4,0 – posiada poszerzoną wiedzę chemiczną i fizykochemiczną oraz eksploatacyjną dotyczącą oznaczanych parametrów użytkowych olejów smarowych oraz umiejętność rozwiązywania zadań złożonych z tego zakresu; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność stosowania złożonej wiedzy chemicznej i fizykochemicznej oraz eksploatacyjnej do cząstkowej oceny jakości i przydatności użytkowej badanych olejów smarowych ze względu na oznaczane parametry oraz umiejętność podejmowania na tej podstawie decyzji eksploatacyjnych. b. EKP3 – prace kontrolne: ocena 2,0 – nie ma umiejętności analizy i oceny wyników wykonanych analiz i oznaczeń oraz wyciągania wniosków; ocena 3,0 – posiada umiejętność analizy uzyskanych wyników, interpretacji praw i zjawisk, przekształcania wzorów, interpretacji wykresów i tablic; ocena 3,5-4,0 – posiada umiejętność poszerzonej analizy wyników, stosowania praw, konstruowania monogramów i wykresów; ocena 4,5-5,0 – posiada umiejętność kompleksowej analizy uzyskanych wyników, dokonywania uogólnień, wykrywania związków przyczynowo-skutkowych oraz podejmowania właściwych decyzji eksploatacyjnych.
10	Literatura: 1. Krupowies J., Wiznerowicz Cz.: Oznaczanie odczynu chemicznego wyciągu wodnego oraz całkowitej liczby kwasowej lub liczby zasadowej olejów smarowych. Instrukcja stanowiskowa do ćwiczenia, AM, Szczecin 2013. 2. Barcewicz K.: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii wody, paliw i smarów. Wyd. AM w Gdyni, Gdynia 2006. 3. Podniało A.: Paliwa oleje i smary w ekologicznej eksploatacji. WNT, Warszawa 2002. 4. Przemysłowe środki smarne. Poradnik. TOTAL Polska Sp. z o.o., Warszawa 2003. 5. Urbański P.: Paliwa i smary. Wyd. FRWSzM w Gdyni, Gdańsk 1999. 6. Krupowies J.: Badania zmian parametrów fizykochemicznych silnikowych olejów smarowych eksploatowanych na statkach Polskiej Żeglugi Morskiej. WSM w Szczecinie, Studia nr 27, Szczecin 1996. 7. Krupowies J.: Badania zmian właściwości oleju obiegowego okrętowych silników pomocniczych. WSM w Szczecinie, Studia nr 40, Szczecin 2002. 8. Normy PN/EN/ISO dotyczące badania produktów naftowych. 9. Katalogi produktów naftowych firm olejowych.

	<p>10. Dudek A.: Oleje smarowe Rafinerii Gdańskiej. „MET-PRESS”, Gdańsk 1997.</p> <p>11. Baczewski K., Biernat K., Machel M.: Samochodowe paliwa, oleje i smary. Leksykon, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1993.</p> <p>12. Herdzik J.: Poradnik motorzysty okrętowego. Wydawnictwo TRADEMAR, Gdynia 1995.</p>
10	Uwagi

ZAŁĄCZNIK 1 – INSTRUKCJA

1. ZAKRES ĆWICZENIA

- oznaczenie odczynu chemicznego wyciągu wodnego oleju oraz poznanie jego znaczenia w ocenie przydatności eksploatacyjnej oleju,
- oznaczenie liczby zasadowej lub kwasowej oleju smarowego w zależności od rodzaju oleju,
- ocena przydatności eksploatacyjnej badanego oleju na podstawie przeprowadzonych badań i wartości granicznych.
- poznanie klasyfikacji jakościowej oraz symboli klasyfikacyjnych współczesnych olejów smarowych.

2. WPROWADZENIE TEORETYCZNE DO ĆWICZENIA

Klasyfikacja jakościowa silnikowych olejów smarowych wg API

Klasyfikacja jakościowa olejów smarowych – rys historyczny i stan obecny.

Pierwsza wersja klasyfikacji jakościowej wg API (American Petroleum Institute) wprowadzona w 1947 r. klasyfikowała oleje następująco:

- **regular** – oleje bez dodatków lub zawierające małą ilość dodatków obniżających temperaturę krzepnięcia i podwyższających lepkość;
- **premium** – oleje z dodatkami przeciwutleniającymi i przeciwkorozyjnymi;
- **HD (Heavy Duty)** – oleje przeznaczone do pracy w ciężkich warunkach, zawierające w porównaniu z poprzednimi grupami również dodatki myjące.

Druga wersja klasyfikacji jakościowej wg API wprowadzona w 1952 r. obejmowała pięć klas oznaczonych symbolami:

MS, MM, ML, DG, DS.

M – oleje do silników z zapłonem iskrowym:

- S – trudne warunki pracy,
- M – średnie warunki pracy,
- L – lekkie warunki pracy.

D – oleje do silników z zapłonem samoczynnym:

- G – stosunkowo lekkie warunki pracy do silników, w których spala się paliwo o zawartości siarki do 0,5 %,
- S – cięższe warunki pracy z dużym obciążeniem cieplnym.

W roku 1970 opracowano nową klasyfikację jakościową olejów smarowych, zwaną klasyfikacją API-ASTM-SAE przy współudziale trzech instytucji: API, ASTM, CRC (*American Petroleum Institute, American Society for Testing Materials, Coordinating Research Council*).

Obejmuje dwie zasadnicze grupy:

- S – oleje do silników z zapłonem iskrowym (*Service Station Oil*),
- C – oleje do silników z zapłonem samoczynnym (*Commercial Oils*).

Są to klasyfikacje otwarte, tzn. można je rozbudowywać. Do 1993 roku w grupie S wyróżnia się 8 klas jakościowych:

SA, SB, SC, SD, SE, SF, SG, SH, ...

Do 1993 roku w grupie C wyróżnia się 7 klas jakościowych: do grupy C należą:

CA, CB, CC, CD, CD-II, CE, CF-4, ...

Obowiązuje wspólna zasada, że jakość oleju jest tym lepsza, czym dalej w alfabecie jest położony drugi człon oznaczenia literowego

Obecnie oleje klas jakościowych: SA, SB, SC, SD i SE oraz klas: CA i CB uważa się za przestarzałe.

Współczesne oznaczenia klasyfikacyjne okrętowych olejów silnikowych stosowane przez producentów olejów podano w tabeli 1:

Przy nazwie firmowej oleju podaje się BN oraz klasę lepkości wg SAE:

Liczba zasadowa (BN – *Base Number*).

Klasa lepkości oleju wg SAE – Amerykańskie Stowarzyszenie Inżynierów Samochodowych (*Society of Automotive Engineers*).

Firmy olejowe stosują różną kolejność zapisu BN i SAE w oznaczeniu olejów, co ilustruje tabela 1.

Tabela 1

Oznaczenia klasyfikacyjne okrętowych olejów silnikowych

Nazwa firmowa oleju	SAE	BN
RAFINERIA GDAŃSKA S.A.		
MARINOL RG 1030	30	10
MARINOL RG 1040	40	10
MARINOL RG 1230	30	12
MARINOL RG 1240	40	12
MARINOL RG 2030	30	20
MARINOL RG 2040	40	20
CASTROL MARINE OIL		
CASTROL MXD 303	30	30
CASTROL MXD 304	40	30
CASTROL MXD 403	30	40
CASTROL MXD 404	40	40
ELF LUB MARINE		
ATLANTA MARINE D 3005	30	5
ATLANTA MARINE D 4005	40	5
DISOLA M 3015	30	15
DISOLA M 4015	40	15
MOBIL MARINE LUBRICANTS		
Mobilgard 312	30	12
Mobilgard 412	40	12
EXXON MARINE LUBRICANTS		
EXXMAR 12TP 30	30	12
EXXMAR 12TP 40	40	12
EXXMAR 24TP 30	30	24
EXXMAR 24TP 40	40	24
EXXMAR 30TP 30	30	30
EXXMAR 30TP 40	40	30

2.1. Odczyn chemiczny wyciągu wodnego oleju

Badanie odczynu chemicznego wyciągu wodnego olejów smarowych jest badaniem jakościowym. Polega ono na zmieszaniu w rozdzielniku, w stosunku 1 : 1 wody destylowanej z próbką badanego oleju oraz otrzymaniu ekstraktu wodnego po wytrząsaniu tej mieszaniny w rozdzielniku. Pobierając następnie do dwóch probówek niewielkie ilości tego ekstraktu, do jednej z nich dodajemy oranż metylowy, a do drugiej – fenoloftaleinę.

Jeżeli oranż metylowy zmieni barwę z żółtej na pomarańczowo-czerwoną oznacza to, że odczyn wyciągu wodnego jest kwasowy, to znaczy w próbce tej obecne są kwasy rozpuszczalne w wodzie (silne kwasy mineralne). Wynik taki świadczy o tym, że wyczerpana została rezerwa alkaliczna oleju i został on zakwaszony. Olej ten nie nadaje się do dalszej eksploatacji ze względu na zagrożenie korozją siarkową i powinien być wymieniony na świeży.

W przypadku braku zmiany barwy (jest nadal żółta) – odczyn wyciągu wodnego nie jest kwasowy.

Jeżeli w drugiej probówce fenoloftaleina zmieni barwę na malinową – odczyn wyciągu wodnego oleju jest alkaliczny. Wynik ten świadczy o tym, że dodatki alkaliczne zawarte w oleju są rozpuszczalne w wodzie. W takim przypadku podczas wirowania zawadzonego oleju istnieje niebezpieczeństwo wypłukania części tych dodatków.

W przypadku braku zmiany barwy fenoloftaleiny – oznaczany odczyn wyciągu wodnego nie jest zasadowy, a więc alkaliczne dodatki uszlachetniające (jeśli są obecne w oleju), – to są w wodzie nierozpuszczalne.

Gdy w obydwu probówkach nie stwierdza się zmiany barw wskaźników, to odczyn wyciągu wodnego badanego oleju jest obojętny.

2.2. Całkowita liczba kwasowa LK (TAN)

Liczba miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zneutralizowania kwasów znajdujących się w 1 g oleju smarowego stanowi liczbę kwasową wyrażaną w [mg KOH/g]. Wielkość ta stosowana jest dla określania zawartości kwasów zarówno w olejach świeżych, jak i w olejach używanych. Ponieważ w olejach smarowych mogą występować kwasy różnego rodzaju, bardzo ważne jest, jakiej grupy kwasów dotyczy podana wartość liczby kwasowej.

Kwasy spotykane w olejach smarowych można podzielić na dwie zasadnicze grupy, a mianowicie na tzw. kwasy „słabe”, które nie powodują korozji części smarowanych oraz na kwasy „silne”, których obecność w oleju smarowym powoduje lub może spowodować pojawienie się korozji. Do grupy kwasów „słabych”, pozbawionych działania korodującego, należą nierozpuszczalne w wodzie wielkocząsteczkowe kwasy organiczne powstające głównie w wyniku utleniania składników oleju. Liczba kwasowa charakteryzująca zawartość tych kwasów oznaczana jest często symbolem WAN (*Weak Acid Number*).

Ponieważ w wyniku starzenia oleju spowodowanego utlenianiem pewnych jego składników liczba kwasowa wzrasta, służy ona również jako wskaźnik stopnia zesterzenia się oleju. Do grupy kwasów „silnych” o właściwościach korozyjnych należą przede wszystkim kwasy nieorganiczne pochodzące z kwasowych produktów spalania paliw oraz małowcząsteczkowe kwasy organiczne powstałe w wyniku utleniania oleju. Oba rodzaje kwasów są rozpuszczalne w wodzie. Liczba kwasowa określająca zawartość tych kwasów oznaczana jest symbolem SAN (*Strong Acid Number*).

Zawartość wszystkich kwasów w oleju smarowym określa całkowita lub ogólna liczba kwasowa TAN (*Total Acid Number*), która jest sumą liczb kwasowych WAN i SAN.

Ponieważ świeże oleje (niesilnikowe) wykazują obojętny odczyn wyciągu wodnego, a więc tym samym są pozbawione kwasów korozyjnych rozpuszczalnych w wodzie, podawana dla nich wartość liczby kwasowej jest zarówno liczbą kwasową WAN, jak i TAN.

2.3. Liczba zasadowa LZ (BN)

Liczba zasadowa (BN – *Base Number*) jest miarą ilości uszlachetniających dodatków alkalicznych zawartych w silnikowym oleju smarowym. W skład tych dodatków wchodzi m.in.: dodatki neutralizujące kwasowe produkty spalania, inhibitory korozji, związki dyspergująco-myjące. Kompozycja pakietu związków uszlachetniających zależy od typu silnika i rodzaju spalanego w nim paliwa. Liczbę zasadową wyraża się w [mg KOH/g] oleju i jest to ilość miligramów wodorotlenku potasu, oznaczana jako równoważna pod względem zdolności neutralizacji kwasów dodatkom alkalicznym znajdującym się w 1 g oleju smarowego. Służy ona do oceny zawartości dodatków alkalicznych w silnikowych olejach smarowych. Rezerwa alkaliczna tych olejów powoduje neutralizowanie korozyjnie działających kwasów powstających przy spalaniu związków siarki zawartych w paliwie. Zdolności neutralizacyjne olejów silnikowych, a więc i ich liczba zasadowa, muszą być tym wyższe, im wyższa jest zawartość siarki w paliwie (tabela 2). W trakcie eksploatacji następuje spadek wartości liczby zasadowej w stosunku do wartości BN oleju świeżego, ponieważ część zawartych w nim dodatków alkalicznych zostaje zużyta na neutralizację kwasów. Dozwolony spadek BN oleju w eksploatacji wynosi 50% wartości BN oleju świeżego.

Tabela 2

Liczba zasadowa (BN) olejów obiegowych do silników bezwodnikowych
w zależności od zawartości siarki w użytkowanym paliwie

Lp.	Zawartość siarki w paliwie [%]	BN oleju świeżego [mg KOH/g]
1.	< 1%	12 – 15
2.	1 % < S < 2 %	25 – 30
3.	2 % ≤ S ≤ 5 %	30 – 40

3. WYKONANIE ĆWICZENIA

3.1. Odczyn chemiczny wyciągu wodnego oleju

Metoda oznaczania odczynu wyciągów wodnych przeznaczona jest do otrzymywania wyciągów z ciekłych produktów naftowych i smarów. Zasada pomiaru polega na określeniu odczynu wyciągu wodnego badanej próbki, kwasowego – wobec oranżu metylowego lub zasadowego – wobec fenoloftaleiny.

Do gruszkowego rozdzielacza o poj. 250 cm³ wlać 50 cm³ wody destylowanej i 50 cm³ badanej próbki oleju. Otrzymałą mieszaninę wstrząsać w ciągu 5 minut uważając, aby nie utworzyć jednorodnej emulsji. Następnie rozdzielacz wstawić w statyw i pozostawić do rozdzielenia się warstw. Wyjąć korek z rozdzielacza, napełnić dwie probówki do 1/5 objętości wyciągiem wodnym. Do jednej probówki dodać 4 krople fenoloftaleiny, a do drugiej taką samą ilość oranżu metylowego. Barwę otrzymanych roztworów porównać z wcześniej przygotowanymi wzorcami.

Oznaczanie odczynu wyciągu wodnego próbek zawierających detergenty oraz dla olejów tworzących emulsję

Do rozdzielacza o poj. 250 cm³ wlać 50 cm³ badanej próbki o temperaturze 20°C i dodać 50 cm³ roztworu alkoholowo-wodnego o składzie 1 : 1, zubożonego wobec fenoloftaleiny i ogrzanego do temperatury 50°C w łaźni wodnej pod chłodnicą powietrzną. Tak otrzymany roztwór ostrożnie wstrząsać w ciągu 5 minut. Następnie rozdzielacz umieścić w statywie, a po wyraźnym rozdzieleniu mieszaniny, dolną warstwę przelać do dwóch probówek. Do jednej dodać 4 krople fenoloftaleiny, a do drugiej 4 krople oranżu metylowego. Barwę otrzymanych roztworów porównać jak poprzednio z próbkami wzorcowymi.

Opracowanie wyników

Określić odczyn wyciągu wodnego badanego oleju wiedząc, że:

1. odczyn ten uważa się za zasadowy, jeżeli badana próbka wyciągu wodnego zabarwi się na kolor malinowy wobec fenoloftaleiny;
2. odczyn ten uważa się za kwasowy, jeżeli badana próbka zabarwi się na kolor pomarańczowo-czerwony wobec oranżu metylowego.
3. brak zmiany barwy w obydwu probówkach, w stosunku do próbek wzorcowych, sporządzonych na wodzie destylowanej, świadczy o obojętnym odczynie wyciągu wodnego.

Oznaczenie odczynu wyciągu wodnego za pomocą pH-metru

Oznaczenie odczynu wyciągu wodnego można dokonać przez pomiar pH wyciągu wodnego lub wodno-alkoholowego. Pomiaru dokonuje się za pomocą przyrządu zwanego pH-metrem. Na podstawie odczytanej ze skali pH-metru wartości określić według tabeli 3 odczyn wyciągu wodnego lub wodno-alkoholowego badanej próbki.

Wartość pH odczynu wyciągu wodnego lub wodno-alkoholowego

Odczyn wyciągu	Odczytana wartość pH	Dopuszczalny błąd pomiaru
kwasowy	do 4,0	0,2
słabo kwasowy	od 4,0 do 6,0	0,3
obojętny	od 6,0 do 8,0	0,3
słabo zasadowy	od 8,0 do 10,0	0,3
zasadowy	od 10,0	0,3

3.2. Oznaczanie liczby kwasowej

Liczba kwasowa LK jest to ilość miligramów wodorotlenku potasu potrzebna do zobojętnienia wszystkich składników o charakterze kwasowym, znajdujących się w 1g oleju (smaru). Wielkość tę oznacza się zarówno dla olejów świeżych, jak i używanych.

Metodę oznaczanie liczby kwasowej stosuje się do olejów i smarów. Zasada pomiarów polega na wyekstrahowaniu kwasów zawartych w badanym oleju za pomocą mieszaniny alkoholu etylowego z benzenem i miareczkowaniu ich alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu wobec błękitu alkalicznego 6B jako wskaźnika reakcji.

Wykonanie oznaczenia

Próba zerowa (ślepa)

Do kolby stożkowej Erlenmeyera o pojemności 250 cm³ wlać 50 cm³ błękitu alkalicznego 6B. Napęlić biuretę 0,1 M alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu do poziomu zerowego. Miareczkować próbkę do pierwszej trwałej zmiany barwy z niebieskiej na różową. Pomiar powtórzyć, a otrzymane wyniki zanotować.

Po wykonaniu miareczkowania próby zerowej należy przystąpić do właściwego pomiaru. W tym celu do dwóch czystych kolb stożkowych Erlenmeyera o pojemności 250 cm³ odważyć z dokładnością 0,01 g po około 5 ÷ 10 g badanego oleju i ciągle mieszając dodać 50 cm³ błękitu alkalicznego 6B. Następnie zawartość kolby miareczkować 0,1 M roztworem alkoholowym wodorotlenku potasu do uzyskania pierwszej trwałej zmiany barwy z niebieskiej na różową.

Opracowanie wyników

Obliczyć liczbę kwasową badanego oleju LK w [mg KOH/g] z zależności:

$$LK = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M \cdot 56,1}{m}$$

gdzie:

- V_2 – ilość cm³ wodorotlenku potasu zużyta do miareczkowania próbki z rozpuszczalnikiem, [cm³],
- V_1 – ilość cm³ wodorotlenku potasu zużyta do miareczkowania rozpuszczalnika (próba zerowa), [cm³],
- M – stężenie molowe roztworu wodorotlenku potasu,
- m – masa próbki [g].

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną z co najmniej dwóch pomiarów nie różniących się więcej niż podano w tabeli 4.

Tabela 4

Dopuszczalny błąd pomiaru

Liczba kwasowa [mgKOH/g] produktu	Powtarzalność [mgKOH/g] produktu
0,05 ÷ 1,0	0,02
1,0 ÷ 5,0	0,1
5,0 ÷ 20	0,5
20 ÷ 100	2
100 ÷ 250	5

3.3. Oznaczanie liczby zasadowej metodą potencjometrycznego miareczkowania

Liczba zasadowa jest to ilość kwasu solnego lub nadchlorowego potrzebna do zobojętnienia wszystkich składników zasadowych zawartych w 1 g badanego produktu naftowego, wyrażona w równoważnej tym kwasom liczbie miligramów wodorotlenku potasu.

Miareczkowanie potencjometryczne jest to miareczkowanie, w którym punkt równoważnikowy (tzn. punkt, w którym wystąpi równowaga jonów H_3O^+ i OH^-) wyznacza się na podstawie różnicy potencjałów odpowiednich elektrod, zanurzonych w badanym roztworze.

Metoda potencjometryczna służy do oznaczania liczby zasadowej wszelkich produktów naftowych, włącznie z olejami przepracowanymi, a szczególnie do olejów o wysokiej rezerwie alkalicznej wynikającej z obecności takich dodatków, jak: organiczne zasady, związki aminowe, sole słabych kwasów oraz wielohydroksysole.

Przy miareczkowaniach elektroda wskaźnikowa i elektroda odniesienia tworzą ogniwo. Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od zawartości składnika miareczkowanego, natomiast potencjał elektrody odniesienia jest stały i nie zależy od składu roztworu. Miareczkowanie prowadzi się do mniej lub bardziej gwałtownej zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej (do tzw. skoku potencjału, jaki nastąpi w punkcie równoważnikowym) lub do określonej wartości potencjału elektrody wskaźnikowej (570 mV), albo do określonej wartości pH ($pH \approx 4$). Podczas miareczkowania badanego roztworu, w którym znajduje się elektroda kombinowana typu SAgP-209W używa się przeważnie mieszadła magnetycznego. Elektroda kombinowana składa się z elektrody szklanej, zwanej wskaźnikową (pomiarową) oraz chlorosrebrowej – stanowiącej elektrodę wzorcową lub tak zwaną elektrodę odniesienia. Elektrody te znajdują się w jednej obudowie i po umieszczeniu w badanym roztworze tworzą właściwe ogniwo pomiarowe, które można przedstawić następującym schematem: Ag, AgCl (0,1 M HCl) roztwór badany (KCl nasycony) AgCl, Ag. Siła elektromotoryczna (SEM) tego ogniwa zależy od zmiany potencjału na granicy: szklana membrana – badany roztwór.

Wykonanie oznaczenia liczby zasadowej metodą potencjometrycznego miareczkowania kwasem nadchlorowym

Do zlewki o pojemności 250 cm³ wlać 120 cm³ rozpuszczalnika I do próbek. Następnie zlewkę umieścić w siatce miedzianej na mieszadle magnetycznym. Po włączeniu mieszadła i dobraniu obrotów tak, aby ciecz w naczyniu nie rozpryskiwała się i nie było wciągane powietrze, należy wstawić elektrodę SAgP-209W (wcześniej przemytą wodą destylowaną i rozpuszczalnikiem I) i przystąpić do miareczkowania. Biuretę napełnić 0,1M kwasem

nadchlorowym i umieścić w badanym roztworze tak, aby jej koniec znajdował się tuż pod powierzchnią roztworu. Od razu zanotować początkowy stan biurety, a na przyrządzie odczytać wartość potencjału (lub wartość pH, jeżeli oznaczanie będzie prowadzone według skali pH). Kwas nadchlorowy wprowadzać do badanej próbki w ilościach po 0,05 cm³, a następną porcję dodać dopiero po ustaleniu się wartości na przyrządzie. Pomiar można rozpocząć wtedy, jeżeli potencjał nie zmienia się w ciągu 1 minuty więcej niż 5 mV lub o 0,1 pH.

Miareczkowanie uważa się za zakończone, jeżeli po dodaniu 0,05 cm³ roztworu kwasu nadchlorowego zmiana potencjału jest mniejsza niż 5 mV lub 0,1 pH. Należy wtedy odczytać i zapisać poziom cieczy w biurecie, a potem wyjąć elektrodę i końcówkę biurety. Przemyć je kolejno rozpuszczalnikiem I do próbek, wodą destylowaną i ponownie rozpuszczalnikiem. Następnie przystąpić do miareczkowania badanej próby. W tym celu do zlewki o pojemności 250 cm³ odważyć obliczoną z poniższego równania masę próbki, dodać 120 cm³ rozpuszczalnika do próbek i naczynie umieścić w siatce miedzianej, na mieszadle magnetycznym.

$$m = \frac{28}{LZ_p} \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

- m – masa próbki, [g];
- LZ_p – przewidywana liczba zasadowa;
- 28 – współczynnik (ilość KOH odpowiadająca 1cm³ 0,1M roztworu kwasu nadchlorowego, [mg]).

Po włączeniu mieszadła i dobraniu odpowiednich obrotów do badanej próbki, wstawić elektrodę SAgP-209W. Umieścić koniec biurety tuż pod powierzchnią badanego roztworu, odczytać stan początkowy. Następnie przystąpić do miareczkowania. Kwas nadchlorowy wprowadzać do badanej próbki małymi porcjami, a kolejną porcję dodać dopiero po ustaleniu się wartości wskazanej na przyrządzie. Na początku miareczkowania oraz w punkcie przegięcia krzywej miareczkowania należy wkraplać kwas nadchlorowy w ilościach po 0,1 cm³. Jeżeli dodatek ten powoduje większy wzrost potencjału niż 30 mV lub 0,5 pH, wprowadzać kwas w ilościach po 0,05 cm³.

Miareczkowanie uważa się za zakończone, jeżeli po dodaniu 0,1 cm³ (0,05 cm³) roztworu kwasu nadchlorowego zmiana potencjału jest mniejsza niż 5 mV lub 0,1 pH. Odczytać poziom cieczy w biurecie. Następnie wyjąć z miareczkowanego roztworu elektrodę, jak również koniec biurety i umyć kolejno: rozpuszczalnikiem do próbek, wodą destylowaną i ponownie rozpuszczalnikiem, pomiar powtórzyć trzykrotnie.

Po całkowitym zakończeniu pomiarów umieścić elektrodę w naczyniu z nasyconym roztworem chlorku potasu. Głębokość zanurzenia elektrody podczas przechowywania, jak i w czasie pomiaru, nie może być większa niż 2/3 długości części szklanej elektrody. Minimalne zanurzenie powinno sięgać nasadki ochronnej.

Opracowanie wyników

Po przeprowadzeniu pomiarów, wykreślić krzywą miareczkowania, odkładając na osi rzędnych odczyty potencjometru w [mV] (lub odczyty potencjometru w jednostkach pH), a na osi odciętych – ilość wkroplonego roztworu 0,1M kwasu nadchlorowego w [cm³]. Za punkty równoważnikowe należy przyjmować punkty przegięcia krzywej miareczkowania, która z reguły znajduje się w pobliżu potencjałów odpowiadających roztworom buforowym.

Liczbę zasadową LZ_c obliczyć w [mg KOH/g] oleju według zależności:

$$LZ_c = \frac{(V_2 - V_1) \cdot M_1 \cdot 56,1}{m}$$

gdzie:

LZ_c – liczba zasadowa, [mg KOH/g];

V_2 – objętość 0,1 M kwasu nadchlorowego zużytego do miareczkowania badanej próbki, do punktu przegięcia krzywej miareczkowania, [cm³];

V_1 – objętość 0,1 M kwasu nadchlorowego zużytego do miareczkowania „ślepej” próbki, do punktu przegięcia krzywej miareczkowania, [cm³];

m – masa próbki, [g];

M_1 – stężenie molowe kwasu nadchlorowego [M];

56,1 – współczynnik określający liczbę mg wodorotlenku potasu zawartego w 1 cm³ 1 M roztworu.

Poprawny wynik będzie wartością średnią liczby zasadowej LZ_c wyliczonej z podanego wyżej równania, dla wyników które nie różnią się od siebie więcej niż podano w tabeli 5.

Tabela 5

Dopuszczalny błąd pomiaru

Liczba kwasowa [mgKOH/g] produktu	Powtarzalność [mgKOH/g] produktu
0,05 ÷ 1,0	0,02
1,0 ÷ 5,0	0,1
5,0 ÷ 20	0,5
20 ÷ 100	2
100 ÷ 250	5

Oznaczanie liczby zasadowej dla olejów przepracowanych, których krzywa miareczkowania nie wykazuje wyraźnego punktu przegięcia

Do zlewki o pojemności 250 cm³ wlać 80 cm³ chlorobenzenu oraz 40 cm³ lodowatego kwasu octowego. Następnie dodać z pipety co najmniej 8 cm³ roztworu 0,1 M kwasu nadchlorowego, rozpuszczonego w lodowatym kwasie octowym. Zlewkę umieścić w siatce miedzianej i postawić na mieszadle magnetycznym. Po włączeniu mieszadła miareczkować nieprzereagowany kwas nadchlorowy 0,1 M roztworem octanu sodu rozpuszczonym w lodowatym kwasie octowym. Zanotować otrzymane wyniki.

Po wykonaniu dwóch pomiarów dla próby zerowej (tzw. ślepej), należy przystąpić do właściwego pomiaru.

Obliczona masa próbki z podanej wcześniej zależności nie może być większa niż 5 g. Jeżeli przy tej masie badany produkt naftowy nie wykazuje punktu przegięcia na krzywej miareczkowania, próbkę należy zmniejszyć do 3 g i powtórzyć oznaczenie.

Odważoną próbkę w zlewce o pojemności 250 cm³ rozpuścić w 80 cm³ chlorobenzenu, dodać 40 cm³ lodowatego kwasu octowego oraz z pipety co najmniej 8 cm³ 0,1 M kwasu nadchlorowego. Włączyć mieszadło i mieszać w ciągu 2 minut, po czym miareczkować nieprzereagowany kwas nadchlorowy. W tym celu należy napełnić biuretę 0,1 M octanem sodu rozpuszczonym w lodowatym kwasie octowym.

Przemytą elektrodę SAgP-209W wstawić do badanego roztworu, a koniec napełnionej biurety umieścić w tym roztworze tak, aby znajdował się tuż pod powierzchnią. Następnie zanotować początkowy stan biurety i wartość potencjału (lub wartość pH na skali pH).

Z biurety dodawać małymi porcjami roztwór octanu sodu w kwasie octowym w ilości po 0,05 cm³ na początku miareczkowania oraz w punkcie przegięcia krzywej. Miareczkowanie uważa się za zakończone, jeżeli po dodaniu kolejnej porcji roztworu octanu sodu zmiana potencjału jest mniejsza niż 5 mV lub 0,1 pH. Po przeprowadzeniu miareczkowania wyjąć elektrodę z badanego roztworu, umyć ją, a następnie umieścić w naczyniu z nasyconym roztworem chlorku potasu.

Opracowanie wyników

Obliczyć liczbę zasadową LZ_c w [mg KOH/g] według zależności:

$$LZ_c = \frac{(V_4 - V_3) \cdot M_1 \cdot 56,1}{m}$$

gdzie:

- LZ_c – liczba zasadowa, [mg KOH/g];
- V_4 – objętość roztworu 0,1 M octanu sodu w kwasie octowym zużytego do miareczkowania próby „ślepej”, [cm³];
- V_3 – objętość 0,1M octanu sodu zużytego do miareczkowania badanej próbki, [cm³];
- m – masa badanej próbki [g];
- M_1 – stężenie molowe kwasu nadchlorowego.

Poprawnym wynikiem będą te wartości całkowitej liczby zasadowej LZ_c , które nie różnią się między sobą więcej niż o 24% wartości średniej.

Uwaga!

W przypadku braku kwasu chlorowego(VII) oznaczanie liczby zasadowej LZ_c należy wykonać miareczkowanie 0,1 M roztworem kwasu solnego w alkoholu izopropylowym.

W tym celu do zlewki o pojemności 250 cm³ odważyć (z dokładnością 0,1 g) próbkę o obliczonej masie według wcześniej podanego wzoru, przy czym masa ta nie powinna być większa niż 20 g oraz dodać 125 cm³ rozpuszczalnika do próbek. Naczynie umieścić w siatce na mieszadle magnetycznym i włączyć je. Po całkowitym rozpuszczeniu próbki, należy przystąpić do pomiaru według sposobu opisanego powyżej.

Opracowanie wyników

Obliczyć liczbę zasadową LZ_c w [mg KOH/g] próbki oleju według zależności:

$$LZ_c = \frac{(V_6 - V_5) \cdot M_1 \cdot 56,1}{m}$$

gdzie:

- LZ_c – liczba zasadowa [mg KOH/g],
- V_6 – objętość kwasu solnego zużyta do miareczkowania badanej próbki do punktu przegięcia krzywej miareczkowania [cm³],
- V_5 – objętość kwasu solnego zużyta do miareczkowania „ślepej” próby do punktu przegięcia krzywej miareczkowania [cm³],
- m – masa badanej próbki [g],
- M_1 – stężenie molowe kwasu solnego,
- 56,1 – współczynnik określający liczbę [mg] wodorotlenku potasu zawartą w 1 cm³ 1 M roztworu.

4. OPRACOWANIE ĆWICZENIA

1. Określić odczyn chemiczny wyciągu wodnego badanego produktu naftowego oraz podać, jakie informacje praktyczne daje znajomość tego odczynu.
2. Porównać otrzymane wyniki z wartościami granicznymi liczby kwasowej lub liczby zasadowej dla badanego oleju.
3. Ocenić dalszą przydatność eksploatacyjną badanego oleju.
4. W załącznikach do niniejszego ćwiczenia zamieszczonych na końcu instrukcji pokazano na rysunkach 1 i 2 przekroje silników okrętowych (bezwodzikowego i wodzikowego), w celu lepszego zrozumienia funkcji i zadań użytkowych olejów smarowych.

5. FORMA I WARUNKI ZALICZENIA ĆWICZENIA LABORATORYJNEGO

1. zaliczenie tzw. „wejściówki” przed przystąpieniem do wykonania ćwiczenia.
2. złożenie poprawnego sprawozdania pisemnego z wykonanego ćwiczenia, które powinno zawierać:
 - krótki wstęp teoretyczny,
 - znaczenie eksploatacyjne mierzonego parametru,
 - opracowanie uzyskanych wyników wg instrukcji stanowiskowej.
3. zaliczenie końcowe na kolokwium pod koniec semestru.

Zadania i pytania do samodzielnego wykonania przez studenta

Zadania

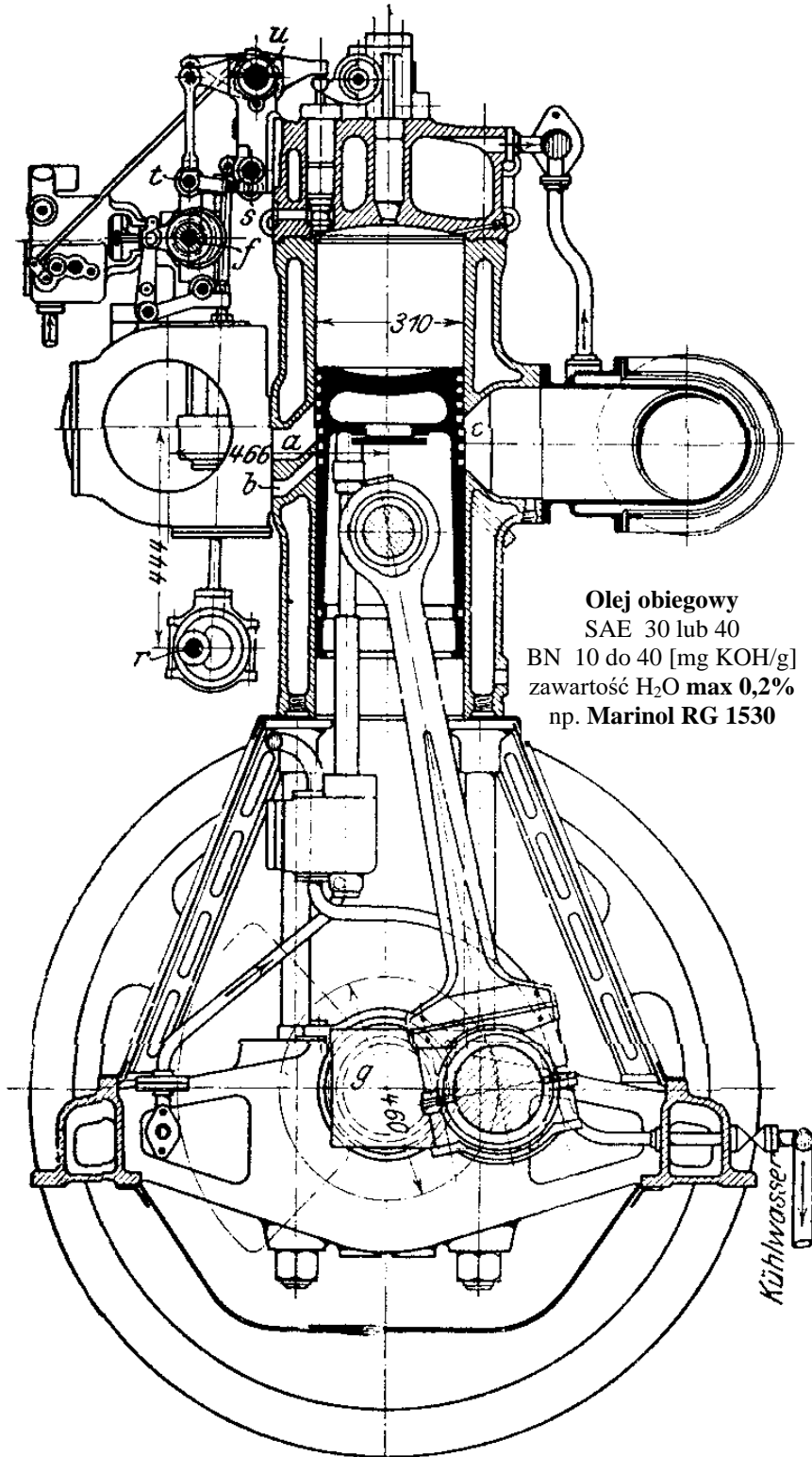
1. Dla olejów: Marinol RG 1530 oraz Marinol RG 4040 podać:
 - wartości BN oleju świeżego;
 - wartości graniczne BN oleju używanego;
 - w jakich silnikach powinny być użytkowane te oleje;
 - jakie paliwa powinny być w nich stosowane;
 - klasy lepkości tych olejów;
 - od czego zależy dobór klasy lepkości oleju?
2. Dla olejów: Castrol MXD 304 oraz Castrol MXD 403 podać dane jak w punkcie 1:
3. Dla olejów: Mobilgard 312 oraz Mobilgard 412 podać dane jak w punkcie 1:
4. W wyniku badania oleju Marinol RG 2030 oznaczono BN, który wynosi 12,15 mg KOH/g oleju oraz określono, że odczyn chemiczny wyciągu wodnego tego oleju jest obojętny. Jakie wnioski diagnostyczne wynikają z podanych wyników tej analizy?
5. Olej obiegowy Maronol RG 4040 z silnika bezwodzikowego poddano badaniu w celu określenia jego liczby zasadowej BN. Na próbkę 2,12 g tego oleju zużyto 7,55 cm³ kwasu solnego o mianie 0,1 mola/dm³. Obliczyć BN oleju oraz określić, czy olej nadaje się do dalszej eksploatacji.
Odpowiedź: BN = 18,92 mg KOH/g.
6. Olej obiegowy Maronol RG 1530 z silnika bezwodzikowego poddano badaniu w celu określenia jego liczby zasadowej BN. Na próbkę 3,28 g tego oleju zużyto 4,15 cm³ kwasu solnego o mianie 0,1 mola/dm³. Obliczyć BN oleju oraz określić, czy olej nadaje się do dalszej eksploatacji.
Odpowiedź: BN = 7,10 mg KOH/g.
7. Z układu hydraulicznego na statku pobrano do badania próbkę oleju Castrol Hyspin AWS 68 w celu określenia jego liczby kwasowej LK. Na próbkę 7,52 g tego oleju zużyto 1,45 cm³ wodorotlenku potasu o mianie 0,1 mola/dm³. Obliczyć LK oleju oraz określić, czy olej nadaje się do dalszej eksploatacji, wiedząc, że liczba kwasowa oleju hydraulicznego nie powinna przekroczyć wartości 1,8 mg KOH/g oleju.

Pytania

1. Na czym polega zasada oznaczania odczynu chemicznego wyciągu wodnego olejów smarowych i ocena wyników tego oznaczenia?
2. Jakich praktycznych informacji dostarcza znajomość odczynów chemicznych:
 - a. kwasowego;
 - b. obojętnego;
 - c. zasadowego.
3. Dla jakich olejów bada się liczbę kwasową, a dla jakich liczbę zasadową i dlaczego?
4. Wyjaśnić cel oznaczania liczby kwasowej dla olejów świeżych i używanych. Jakie zależności zachodzą między tymi liczbami?
5. Wyjaśnić cel oznaczania liczby zasadowej dla olejów świeżych i używanych. Jakie zależności zachodzą między tymi liczbami?
6. Na czym polega zasada oznaczania liczby zasadowej olejów silnikowych, co ta liczba charakteryzuje, jakie ma znaczenie eksploatacyjne oraz jaka jest jej wartość graniczna?
7. Podać, jakie funkcje spełniają komponenty wchodzące w skład tzw. pakietów jakościowych stosowanych jako dodatki uszlachetniające do olejów smarowych?

8. Na czym polega klasyfikacja jakościowa olejów silnikowych wg API i jakie są jej kryteria?
9. Kiedy olej podlega całkowitej wymianie ze względu na odczyn chemiczny wyciągu wodnego oraz ze względu na wykazywaną rezerwę alkaliczną?
10. Podać zakresy wartości liczbowych BN dla świeżych olejów obiegowych do silników bezwodzikowych, wodzikowych oraz dla olejów cylindrowych.
11. Jaka jest zasada doboru BN oleju smarowego w zależności od rodzaju paliwa stosowanego w silniku?
12. Na czym polega proces odświeżania oleju silnikowego w czasie jego eksploatacji?

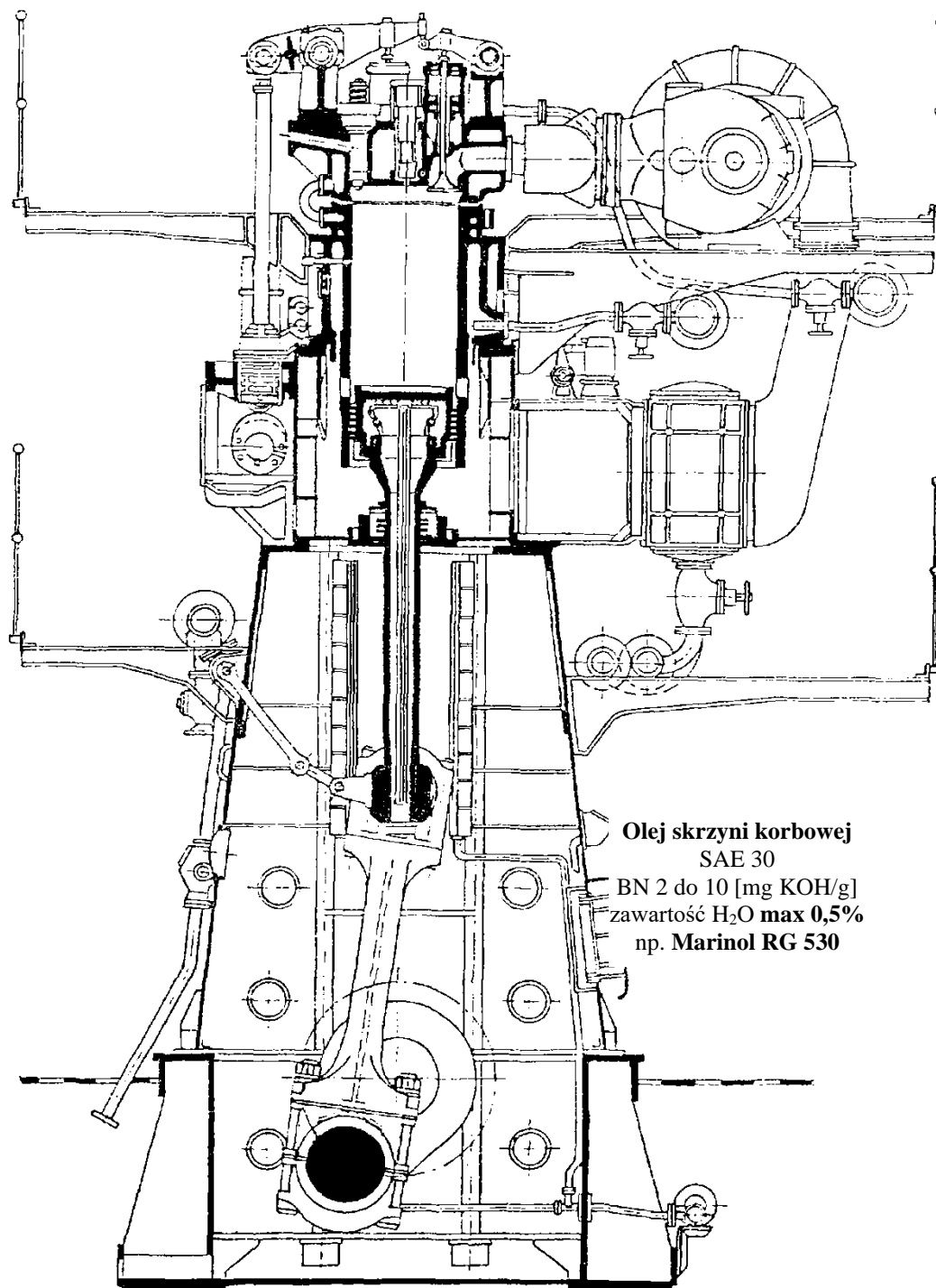
SILNIK BEZWODZIKOWY



Rys. 1. Przekrój bezwodziowego silnika (380 KM)

SILNIK WODZIKOWY

Olej cylindrowy
SAE ≥ 50 (50+, 60)
BN ≥ 50 [mg KOH/g]
nawet 120 [mg KOH/g]
np. **Marinol RG 7050**



Rys. 2. Silnik typu D 55 – przekrój