

# Průběžná kontrola oxidační stability průmyslových paliv a maziv – cesta vedoucí ke snížení produkce odpadů

Jaromíra CHÝLKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice,  
Studentská 573, 532 10 Pardubice,  
e-mail: jaromira.chylkova@upce.cz, lenka.janikova@upce.cz,  
renata.selesovska@upce.cz

## Souhrn

Cílem tohoto článku je shrnout možnosti voltametrického stanovení antioxidantů v průmyslových palivech a mazivech. Analýza antioxidantů v palivech a mazivech je důležitá z hlediska vzniků odpadů zejména proto, že zbytečně častá výměna olejů vede k nadbytečné produkci odpadních olejů a naopak jejich nedostatečná výměna může zapříčinit až poškození mazaných součástí.

Voltametrické techniky umožňují rychlé, precizní, správné, a na rozdíl od jiných dosud používaných analytických přístupů, i poměrně levné stanovení těchto elektrochemicky aktivních látek. Voltametrická analýza antioxidantů je založena na sledování jejich elektrochemické oxidace v prostředí kyseliny sírové. Pro jejich monitoring byly využívány pracovní elektrody na bázi zlata a bórem dopovaného diamantu. V rámci této publikace jsou shrnuty možnosti stanovení běžně používaných antioxidantů a to konkrétně 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolu (butylhydroxytoluenu, BHT), 2-terc-butylfenolu (2-TBF), 2- a 3-terc-butylhydroxyanisolu (směs izomerů, BHA), terc-butylhydrochinonu (TBHQ), propylgalátu (PG), pyrogalolu (PY) a N-fenyl-1-naftylaminu (PNA). Kromě stanovení jednotlivých antioxidantů byly také vypracovány postupy pro analýzu jejich směsí. Navržené metody byly úspěšně aplikovány na analýzu vzorků maziv a paliv s velmi dobrými výsledky.

**Klíčová slova:** Antioxidant, analýza, voltametrie, zlatá elektroda, bórem dopovaná diamantová elektroda, bionafta, olej.

## Úvod

Hlavní příčinou degradace mazacích olejů a paliv je jejich oxidace. Ta je způsobena působením vzdušného kyslíku a je urychlena zvýšenou teplotou a přítomností otěrových kovů, které fungují jako katalyzátory. Produkty oxidace jsou různé kyslíkaté látky typu ketonů, aldehydů, éterů, kyselin či esterů. Ty dále podléhají kondenzačním a polymeračním reakcím, což vede ke zvyšování kyselosti a viskozity mazacích olejů. Oxidačně degradované oleje rychle ztrácí své užité vlastnosti a následkem může být poškození mazaných součástí<sup>1,2</sup>. K hodnocení oxidační stability průmyslových olejů se v praxi nejčastěji používá oxidační test RPVOT (Rotation Pressure Vessel Oxidation Test) podle normy ASTM 2272<sup>cit. 3</sup> založený na sledování spotřeby kyslíku na určitou hodnotu za přesně definovaných podmínek. Doba trvání testu je 3 – 20 hod podle stability oleje<sup>3</sup>. Mezi nejnovější metody stanovení oxidační stability patří použití testru PetroOxy<sup>4</sup>. Tato metoda je určena pro různé typy vzorků od paliv přes mazací oleje až po plastická maziva. Vzorek se oxiduje v uzavřené cele při teplotě 160 °C a tlaku kyslíku 600 kPa tak dlouho, až poklesne tlak v bombě o 10 %. Měřítkem oxidační stability je doba zkoušky<sup>4</sup>. Dalším přístupem ke kontrole oxidační stability olejů je zjišťování aktuální koncentrace antioxidantů. To se zpravidla provádí pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). Hodnotí se intenzita absorpčního pásu fenolické skupiny v oblasti vlnočtů okolo 3600 cm<sup>-1</sup> nebo intenzita signálu karbonylové skupiny oxidačních produktů, která se nachází v oblasti od 1750 do 1700 cm<sup>-1</sup>. Sledování aminických antioxidantů je však pomocí FTIR spektrometrie velmi problematické<sup>2</sup>.

Omezení oxidačních procesů je třeba řešit také u paliv. Zvláště pak u směsí obsahujících metylestery mastných kyselin (FAME), které obsahuje zejména bionafta, jejíž přimíchání do motorové nafty

v současné době vyžaduje zákon<sup>5</sup>. Oxidační stabilita je ovlivněna především složením FAME. Zásadními činiteli ovlivňujícími oxidační procesy jsou teplota, světlo nebo oxidační činidla přítomná v palivu (kovy, peroxidy). Oxidační procesy vedou opět ke zvyšování kyselosti, hustoty a k tvorbě usazenin v palivovém systému. Navíc mohou tyto látky snižovat výkon samotného motoru. Pro zvýšení oxidační kapacity paliv i mazacích olejů se přidávají antioxidanty. Mezi nejčastěji používané patří např. 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (butylhydroxytoluen, BHT), 2- a 3-terc-butylhydroxyanisol (BHA), terc-butylhydrochinon (TBHQ), propylgalát (PG) nebo pyrogalol (PY)<sup>6-10</sup>.

K hodnocení oxidační stability se v praxi používají časově náročné metody jako tlaková diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)<sup>11,12</sup> a Rancimat<sup>13</sup> test nebo již diskutovaná metoda PetroOxy<sup>4</sup>, kdy se vzorky podrobí zvýšené teplotě a vlivu kyslíku. Metoda DSC<sup>11,12</sup> detekuje a kvantifikuje tepelné efekty, jichž se účastní hodnocený vzorek, u metody Rancimat test<sup>13</sup> jsou oxidační produkty sorbovány v destilované vodě, jejíž vodivost se neustále měří. Zkouška je ukončena po dosažení vodivosti 200  $\mu\text{S cm}^{-1}$  cit. 13.

Voltametrický přístup zjišťování obsahu antioxidantů v oleji je založen na jejich elektrochemické oxidaci a je např. obsahem normy ASTM D6971-09 cit. 14. Na tomto principu pracuje přenosný přístroj RULER<sup>®</sup>. Analýza probíhá v prostředí různě zbarvených roztoků neznámého složení, které si musí uživatel kupovat. K odstranění olejové matrice se užívá speciální písek. Obsah antioxidantů se zjišťuje na základě porovnání odezvy tohoto přístroje z opotřebovaného oleje a nového oleje. Pracuje se s uhlíkovou indikační elektrodou<sup>14</sup>.

Z výše uvedených důvodů je zřejmé, že kontrola antioxidantů v palivech a mazivech je důležitá, zejména z hlediska snižování odpadů mazacích olejů resp. předcházení nadměrného opotřebení motorů. V rámci našeho dlouholetého výzkumu byly vyvíjeny jednoduché voltametrické metody s cílem spolehlivého stanovení jednotlivých často užívaných antioxidantů v mazacích olejích a biopalivech. Zaměřili jsme se také na možnost jejich rozlišení při analýzách směsí. Indikační elektrody byly voleny tak, aby měly co nejširší uplatnění a nevyžadovaly mechanické ošetření povrchu, neboť toto je velký zásah, který vždy významně ovlivní elektrochemické reakce na povrchu pracovní elektrody a následně proudovou odezvu měřicího článku. Cílem této publikace je přiblížit čtenářům voltametrické metody aplikovatelné pro monitorování hladiny různých antioxidantů, konkrétně BHT, 2-terc-butylfenolu (2-TBF), BHA, TBHQ, PG, PY a N-fenyl-1-naftylaminu (PNA) ve vzorcích minerálních a syntetických olejů resp. bionafty.

## Experimentální část

Standardní roztoky jednotlivých antioxidantů byly připraveny rozpuštěním definované navážky jejich pevné formy (všechny Sigma Aldrich) v ethanolu do 25ml odměrné baňky. Roztoky byly uchovávány v temnu a chladu při 4 °C. Analyzované roztoky připravené zředěním standardního roztoku byly připravovány denně čerstvé. Roztoky používané na přípravu základních elektrolytů, které tvořila směs zředěné H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> případně s přísadkou organického rozpouštědla (ethanol, isopropanol, acetonitril), byly čistoty p.a. a pocházely od společnosti Penta.

Všechna voltametrická měření byla provedena na voltametrickém analyzátoru EP 100 (HSC servis Bratislava, obrázek 1) v tříelektrodevém zapojení. Jako měrná elektroda byla využívána buď zlatá disková pracovní elektroda (AuDE, HSC servis Bratislava) nebo borem dopovaná diamantová elektroda (BDDE, Windsor Scientific, UK). Tyto elektrody jsou chemicky inertní, měrný povrch vyžaduje pouze krátké ošetření vhodným potenciálem obvykle před započítím práce. Potenciál pracovní elektrody byl vztahován k referenční nasycené argentchloridové elektrodě (Ag/AgCl, Monokrystaly, Turnov). Jako pomocná elektroda sloužil platinový plíšek (Monokrystaly, Turnov). Pro samotné stanovení byla využívána metoda voltametrie s lineárním skenem (LSV).

V případě analýzy olejů je třeba antioxidanty z matrice extrahovat ethanolom za krátkého spolupůsobení ultrazvukových vln. Horní ethanolická vrstva, která se používá k analýze se, zbaví zbytků oleje přísadkou inertní soli Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a následnou filtrací skrz suchý filtrační papír. Tento postup je detailně popsán v publikaci<sup>15</sup>.



Obrázek 1: Použitý elektrochemický analyzátor EP 100

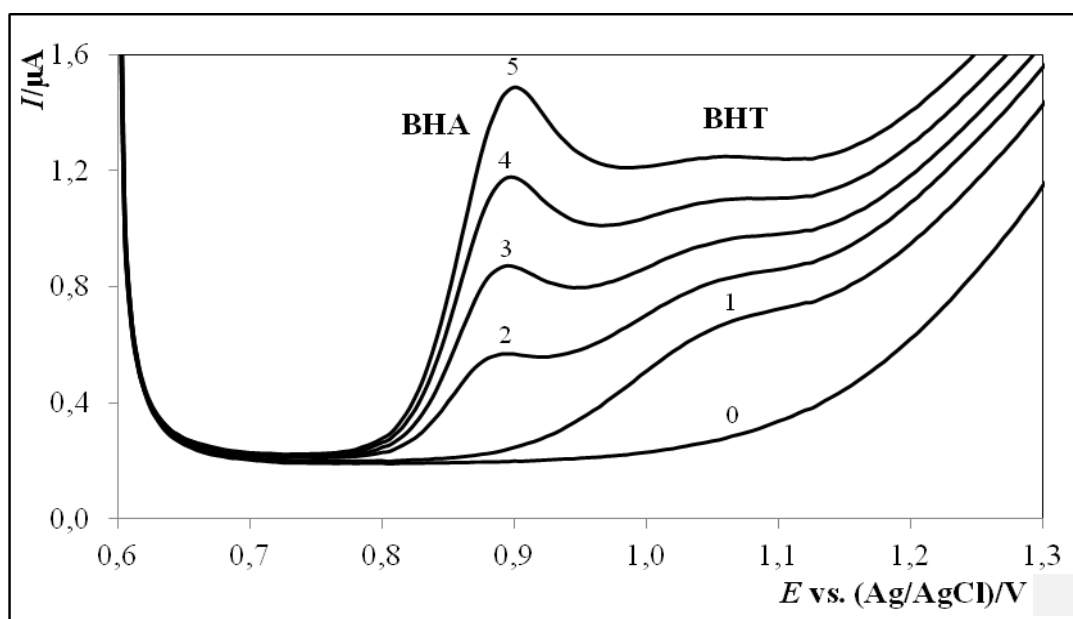
## Výsledky a diskuse

### Voltametrické stanovení BHT ve směsi s dalšími fenolickými antioxidanty v minerálních a syntetických olejích

Pro zdárný průběh stanovení je třeba použít vhodný základní elektrolyt, který zajišťuje dobrý průběh oxidačních reakcí, vodivé prostředí mezi elektrodami použitého elektrochemického článku a také dobrou rozpustnost analyzovaných látek, popřípadě matrice vzorků. V případě BHT, ale i dalších studovaných antioxidantů tato kritéria splňoval roztok 0,1M  $H_2SO_4$  s přídavkem isopropanolu, který kvantitativně rozpouští biopaliva, takže je možná jejich přímá analýza bez jakékoliv úpravy vzorků. Podrobný popis podmínek voltametrického stanovení BHT v reálných vzorcích biopaliv uvádí naše předchozí práce<sup>16</sup>. BHT poskytoval jeden anodický signál využitelný pro jeho stanovení. Po optimalizaci podmínek byla navržená metoda využita pro analýzu modelových vzorků a bylo dosaženo nízkého limitu detekce (LD = 3 mg/l). Navíc byly analyzovány reálné vzorky biopaliva obsahující tento antioxidant a výsledky byly ve shodě s výsledky dosaženými metodou FTIR, což potvrzuje vhodnost metody ke sledování množství antioxidantů v uvedených složitých maticích. Ve srovnání s FTIR je voltametrie poměrně jednoduchá, snadná, levná a rychlá<sup>16</sup>.

Uvedený základní elektrolyt slouží také ke stanovení BHA<sup>15</sup>, směsi BHT a BHA<sup>17</sup>, popřípadě BHT a TBHQ<sup>18</sup> v maticích, jako jsou minerální a syntetické oleje, popř. Ekodiesel (směsná motorová nafta – směs motorové nafty a methylesterů mastných kyselin). V případě analýzy směsi antioxidantů BHA a BHT se vlny jednotlivých analytů částečně překrývají (obrázek 2), neboť maximum BHA má polohu okolo +895 mV a pro BHT je maximum při potenciálu +1075 mV. To ovlivňuje především výšku následné odezvy příslušící BHT. Obsah BHA ve směsi lze vyhodnotit z proudové odezvy vzorku a následných přídavků standardu s respektováním nelinearity (tento problém byl detailně popsán v naší publikaci<sup>15</sup> a pro správné vyhodnocení byl navržen jednoduchý program Nonlinear diskutovaný tamtéž). Pro vyhodnocení obsahu BHT a určení správné výšky vlny byl navržen specifický postup, kdy je část voltametrické křivky, která se nachází mezi maximem pro BHA a následujícím minimem linearizována, tj.

aproximuje se tečnou v příslušném inflexním bodě. Z maxima pro BHT (označováno jako bod T) se spustí kolmice na tuto tečnu, kterou protíná v tzv. bodě P. Skutečná výška vlny BHT se pak určí jako vzájemná vzdálenost bodů P a T. Pro uživatele byl vytvořen výpočetní algoritmus zahrnující všechny potřebné kroky. Experimentátor pouze zadá naměřené hodnoty závislosti  $I = f(E)$  v příslušné oblasti<sup>17</sup>. Výsledky obsahu BHT se vyhodnotí metodou standardního přídatku na základě lineární závislosti  $I = f(c)$ . Získané výsledky byly i pro analýzu směsí reprodukovatelné a správné, což bylo potvrzeno opakovanými stanoveními jak v modelových tak reálných vzorcích. Výsledky z analýzy modelových vzorků minerálních a syntetických olejů jsou shrnuty v tabulce 1.



**Obrázek 2: Záznam křivek anodické oxidace směsi antioxidantů BHA a BHT v základním elektrolytu na AuDE**

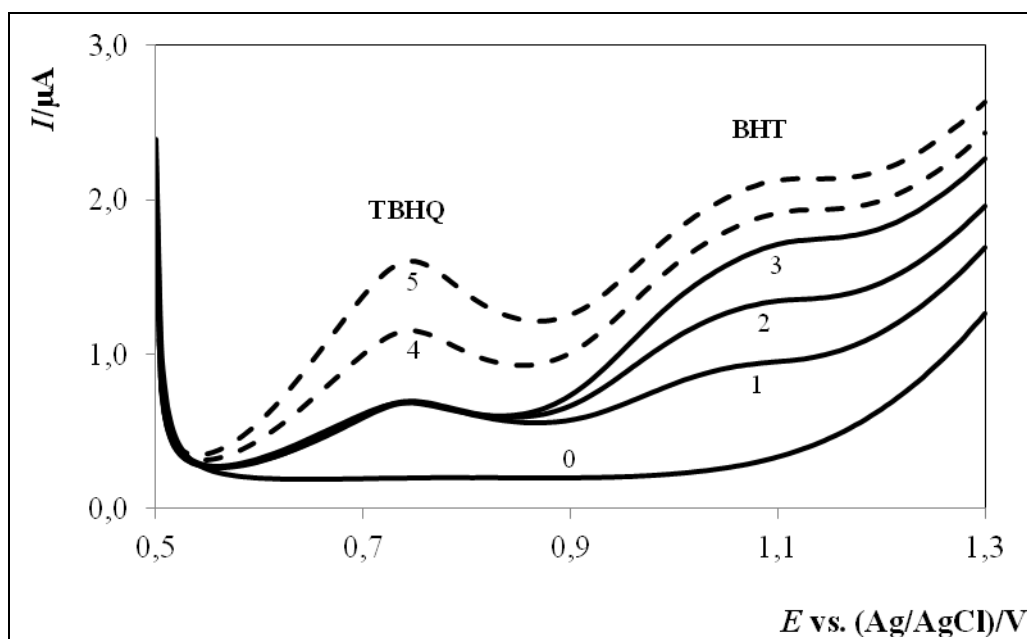
Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15 ml isopropanolu (Křivka 0); rychlost polarizace (v) = 40 mV/s; počáteční potenciál (E<sub>in</sub>) = +600 mV; končený potenciál (E<sub>fin</sub>) = +1300 mV; c(BHA) = 7,2 – 21,6 μg/ml; c(BHT) = 14,5 μg/ml; křivka 1 – BHT; křivky 2-5 - směs BHA a BHT v poměru: křivka 2 – 0,5:1; křivka 3 – 1:1; křivka 4 – 1,5:1 a křivka 5 – 2:1.

**Tabulka 1: Výsledky simultánního stanovení antioxidantů BHA a BHT v modelových vzorcích minerálních (MO) a syntetických olejů (SO) s využitím AuDE**

Deklarované koncentrace: vzorek 1 – 3: 2,6 g/kg BHA a 2,7 g/kg BHT; vzorek 4: 2,5 g/kg BHA a 2,5 g/kg BHT; vzorek 5: 1,2 g/kg BHA a 2,3 g/kg BHT. Experimentální podmínky stanovení jsou uvedeny v legendě obrázku 2.

Číslo vzorku	Specifikace vzorku	BHA		BHT	
		Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]
1	MO	2,61±0,067	+0,4	2,84±0,240	+5,2
2	MO	2,59±0,051	-0,4	2,73±0,187	+1,1
3	MO	2,57±0,128	-1,2	2,74±0,163	+1,5
4	SO	2,55±0,125	+2,0	2,47±0,150	-1,2
5	SO	1,12±0,035	-6,7	2,49±0,038	+8,3

V praktických vzorcích ropných produktů se často vyskytuje směs antioxidantů TBHQ a BHT, a to obvykle ve srovnatelné koncentraci. Jejich stanovení v navrženém základním elektrolytu nepředstavuje žádný problém, protože vlny jsou od sebe dostatečně vzdáleny (obrázek 3). Maximum pro TBHQ se nachází při +755 mV a pro BHT leží v tomto případě u +1070 mV. Analyzuje-li se však tato směs v ethanolickém extraktu reálné olejové matrice, dochází k ovlivnění elektrodového systému a vlny diskutovaných analytů se posunou směrem k vyšším pozitivním potenciálům. Dojde k tomu, že záznam příslušící oxidaci BHT se superponuje na křivku rozkladu základního elektrolytu a určení jeho výšky v maximu je nespolehlivé. V tomto případě lze použít matematické operace, které umožňuje software použitého analyzátoru. Ty spočívají v odečtení křivky pozadí a v následné derivaci vzestupné části voltametrických křivek<sup>18</sup>. Kromě řady analýz provedených na modelových roztocích, byl studován i obsah těchto látek ve směsné motorové naftě SMN30, výsledky získané námi navrženým postupem jsou shrnuty v tabulce 2.



**Obrázek 3** Záznam křivek anodické oxidace a voltametrického stanovení směsi antioxidantů TBHQ a BHT v základním elektrolytu na AuDE

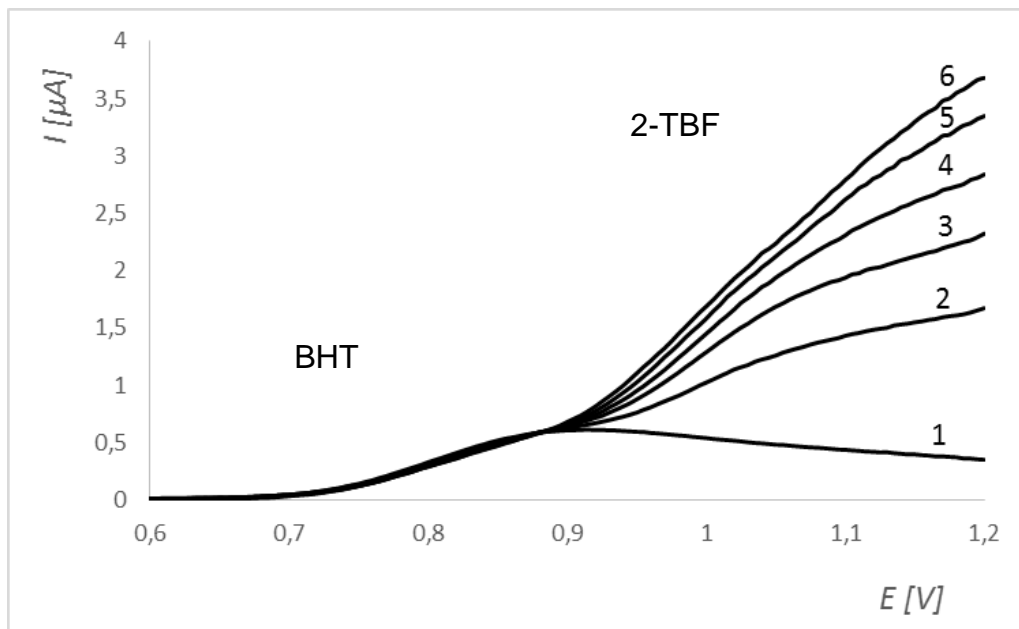
Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 15 ml isopropanolu (křivka 0);  $v = 40 \text{ mV/s}$ ;  $E_{in} = +500 \text{ mV}$ ;  $E_{fin} = +1300 \text{ mV}$ ; křivka 1 – směs antioxidantů TBHQ a BHT -  $c(\text{TBHQ}) = 15,3 \mu\text{g/ml}$ ;  $c(\text{BHT}) = 16,5 \mu\text{g/ml}$ ; křivky 2 a 3 (plná čára) – přidavky standardního roztoku BHT o  $c(\text{BHT}) = 16,7 \mu\text{g/ml}$ ; křivky 4 a 5 (přerušovaná čára) – přidavky standardního roztoku TBHQ o  $c(\text{TBHQ}) = 15,5 \mu\text{g/ml}$ .

**Tabulka 2** Výsledky voltametrického stanovení směsi antioxidantů v modelových vzorcích SMN30 s využitím AuDE

Deklarované koncentrace  $c(\text{TBHQ}) = 2,25 \text{ g/kg}$  a  $c(\text{BHT}) = 2,51 \text{ g/kg}$ . Experimentální podmínky jsou uvedeny v legendě obrázku 3.

Číslo měření	TBHQ		BHT	
	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]
1	2,25	0,0	2,32	-7,6
2	2,18	-3,1	2,57	+2,5
3	2,11	-6,3	2,40	-4,4
4	2,18	-3,1	2,59	+3,2
5	2,34	+4,0	2,61	+3,9

Dalším analyzovaným antioxidantem byl 2-TBF, který na AuDE poskytoval jeden voltametrický signál okolo potenciálu +1150 mV v prostředí ethanolického roztoku kyseliny sírové (86 % ethanolu, 0,16M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Za podmínek analýzy bylo možné jednoznačně odlišit signál BHT (okolo potenciálu +950 mV, obrázek 4), čehož bylo opět využito pro jeho stanovení nejen v modelových ale i reálných vzorcích (např. olej OL-J3) s velmi dobrou reprodukovatelností a správností<sup>19</sup>.



**Obrázek 4** Záznam křivek anodické oxidace BHT s následnými přídávky 2-TBF v základním elektrolytu na AuDE

Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: 0,16M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v prostředí 86% ethanolu;  $v = 40$  mV/s;  $E_{in} = 0$  mV;  $E_{fin} = +1200$  mV; křivka 1 – křivka BHT o  $c(\text{BHT}) = 22,74$  µg/ml; křivky 2-6 – křivky směsi antioxidantů BHT a 2-TBF,  $c(\text{BHT}) = 22,74$  µg/ml,  $c(2\text{-TBF}) = 16,35 - 81,13$  µg/ml.

### Voltametrické stanovení fenolických antioxidantů vykazujících rozpustnost ve vodě

Oxidační stabilita biopaliv je často zajišťována i pomocí antioxidantů typu vícemocných fenolů jako je pyrogalol (PY) a propylgalát (PG). Jedná se o látky, které jsou buď dobře (PY) nebo částečně (PG) rozpustné ve vodě. Jejich elektrochemickou oxidaci lze opět provést v prostředí zředěné kyseliny sírové (0,18M roztok). U PY se nachází maximum voltametrické křivky v daném prostředí až u potenciálu +1270 mV, což vyžaduje indikaci pomocí bórem dopované diamantové elektrody (BDDE), která má nejširší potenciálové okno z běžně dostupných pevných pracovních elektrod a to jak v anodické tak i v katodické oblasti, více informací např. v přehledových člancích<sup>20,21</sup>.

Oxidace PG probíhá postupně, což se projeví křivkou se dvěma maximy při potenciálech +880 a +1050 mV. Jako pracovní elektroda může být vzhledem ke svému potenciálovému oknu v kyselém prostředí využita AuDE. Závislost proudu na koncentraci je u obou analytů lineární, což umožňuje při vyhodnocení použití metody standardních přídávků. Matrice jako je Ekodiesel lze analyzovat přímo dávkováním do základního elektrolytu. Intenzivním mícháním heterogenní směsi se zajistí přechod analytů do vodné fáze, popřípadě je možné vzorky biopaliv předem extrahovat vodou<sup>23,24</sup>. S využitím navržené voltametrické techniky bylo dosaženo velmi dobrých výsledků. Jako příklad lze uvést ty uvedené v tabulce 3.

**Tabulka 3 Výsledky voltametrického stanovení PY v Ekodieselu a bionaftě s využitím BDDE**  
Podmínky analýzy: metoda – LSV,  $E_{in} = +300 \text{ mV}$ ,  $E_{fin} = +1300 \text{ mV}$ ,  $v = 40 \text{ mV/s}$ , základní elektrolyt – 0,18M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Ekodiesel®		
Koncentrace PY [%]	Stanoveno [%]	Chyba [%]
0,240	0,241	+0,42
0,050	0,048	-4,00
0,0100	0,0104	+4,00
0,00500	0,00479	-4,20
Bionafta		
0,230	0,222	-3,50
0,050	0,048	-4,00

### Voltametrické stanovení fenolických a aminických antioxidantů

Ke zvýšení antioxidačních účinků se přidávají do některých olejů směsi antioxidantů různé povahy, například ze skupiny fenolů a aromatických aminů. V rámci analýzy je třeba rozlišit přítomnost jednotlivých typů těchto látek. Voltametrická analýza toto za určitých podmínek umožňuje. Provádí-li se stanovení například směsi N-fenyl-1-naftylaminu (PNA) a BHT v základním elektrolytu obsahujícím 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za přítomnosti směsi ethanolu a acetonitrilu v poměru 2,5:1, nachází se vlny anodické oxidace v dostatečné vzdálenosti, a to pro PNA v intervalu od +880 mV do +855 mV (s vyšší koncentrací se maximum posouvá k nižším kladným potenciálům) a pro BHT v intervalu +1110 až +1140 mV podle aktuální koncentrace. Při vyšší koncentraci se maximum vlny BHT posouvá směrem k pozitivnějším potenciálům.

Tato skutečnost vede k tomu, že je možné přímé stanovení obou látek bez jakékoliv úpravy vzorku po postupné aplikaci standardních přídavek jednotlivých analytů, a to až do poměru PNA:BHT přibližně 10:1 (tabulka 4). Je-li obsah aminického antioxidantu vyšší než desetinásobek ve vztahu k BHT, dochází při přímém stanovení k ovlivnění odezvy tohoto fenolického antioxidantu, což vede k chybným negativním výsledkům. V tomto případě se nejdříve stanoví obsah PNA a poté je třeba snížit jeho obsah pomocí reakce s kyselinou dusitou. Přidává se nadbytek dusitanu sodného do ethanolického roztoku obsahujícího 0,02M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a analyzovanou směs. Reakce je velmi rychlá, k eliminaci dostatečného množství rušivého aminu stačí 5 minut. Následuje stanovení BHT. Podrobnosti postupu jsou uvedeny v práci<sup>24</sup>.

**Tabulka 4: Stanovení BHT v přítomnosti různého množství PNA s využitím AuDE**

Podmínky analýzy: metoda – LSV,  $E_{in} = +400 \text{ mV}$ ,  $E_{fin} = +1300 \text{ mV}$ ,  $v = 40 \text{ mV/s}$ , základní elektrolyt – 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ +ethanol+acetonitril

	Poměr PNA:BHT					
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	10:1
Stanovené množství BHT [mg/l]	12,12	11,96	11,97	11,92	12,50	8,38
Chyba [%]	-0,6	-2,0	-1,9	-2,3	+2,4	-31,2

## Závěry

Cílem této práce bylo přiblížit dosažené výsledky v oblasti analýzy antioxidantů v olejích a palivech s využitím voltametrie jako alternativy k dosud aplikovaným analytickým metodám. Bylo zjištěno, že voltametrická analýza představuje spolehlivý a přesný nástroj pro stanovení vybraných sedmi běžně používaných antioxidantů. Dá se předpokládat, že námi navržené postupy jsou vhodné i pro další látky s antioxidačními vlastnostmi. Samotné stanovení bylo založeno na sledování elektrochemické oxidace v prostředí zředěné kyseliny sírové případně s přidavkem organického rozpouštědla pro zajištění lepší rozpustnosti konkrétního analytu případně matrice vzorku. Kromě stanovení jednotlivých individuů byly nalezeny vhodné podmínky i pro analýzy směsí, což potvrzuje dostatečnou selektivitu voltametrické analýzy.

## Seznam symbolů

BHT	2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (butylhydroxytoluen)
2-TBF	2-terc-butylfenol
BHA	butylhydroxyanisol
TBHQ	terc-butylhydrochinon
PG	propylgalát
PY	pyrogalol
PNA	N-fenyl-1-naftylamin
RPVOT	Rotation Pressure Vessel Oxidation Test
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
FAME	methyl estery mastných kyselin
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
AuDE	zlatá disková elektroda
BDDE	bórem dopovaná diamantová elektroda
LSV	voltametrie s lineárním skenem (linear sweep voltammetry)
LD	limit detekce [mol/l]
MO	minerální olej
SO	syntetický olej
$I$	elektrický proud [A]
$E$	potenciál [V]
$v$	rychlost polarizace [V/s]
$E_{in}$	počáteční potenciál [V]
$E_{fin}$	konečný potenciál [V]
$c$	koncentrace analytu

## Poděkování

Tato práce byla financována z prostředků Univerzity Pardubice v rámci projektu SD373001/82/30350(2016).



## Literatura

1. Černý, J.: 7<sup>th</sup> Conference Reotrieb, Velké Losiny, 22 – 25 May 2011, Book of Abstracts (Černý J. ed), str. 45.
2. Černý, J.: <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Oxidacni-stabilita--nitrace-oleje>, staženo 14. 3. 2018
3. Norma ASTM D2272-14a Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, 2014.
4. Mužíková, Z., Černý, J.: 17<sup>th</sup> Conference Reotrieb, Velké Losiny, 25 – 27 May 2011, Book of Abstracts (Černý J. ed), str. 43.
5. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES
6. Ladyka, N., Černý, J.: Paliva 4, 61 (2012).
7. Waynick, J. A.: CRC Project NO.AVFL-2b.
8. Knothe, G., Dunn, R. O.: J. Am. Oil Chem. Soc. 80, 1021 (2003).
9. Monyem, A., Van Gerpen J. H.: Biomass. Bioenerg. 20, 317 (2001).
10. Jain, S., Sharma, M. P.: Renew. Sust. Energ. Rev. 14, 667 (2010).
11. Norma ASTM D6186 Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC), 2013.
12. Tomašíková, S., Pospíšil, M., Mužíková, Z., Černý, J.: Paliva 5, 87 (2013).
13. Norma EN 14112 Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2012.
14. ASTM D6971-09 Standard Test Method for Measurement of Hindered Phenolic and Aromatic Amine Antioxidant Content in Non-zinc Turbine Oils by Linear Sweep Voltammetry, 2014.
15. Chýlková, J., Tomášková, M., Mikysek, T., Šelešovská, R.: Sci. Pap. Univer. Pardubice, Ser. A 19, 155 (2013).
16. Chýlková, J., Tomášková, M., Mikysek, T., Šelešovská, R., Jehlička, V.: Electroanal. 24, 1374 (2012).
17. Tomášková, M., Chýlková, J., Jehlička, V., Navrátil, T., Švancara, I., Šelešovská, R.: Fuel 123, 107 (2014).
18. Tomášková, M., Chýlková, J., Navrátil, T., Šelešovská, R.: Energ. Fuel. 28, 4731 (2014).
19. Mikšíček, J.: Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2016.
20. Luong, J. H. T., Male, K. B., Glennon, J. D.: Analyst 134, 1965 (2009).
21. Kraft, A.: Int. J. Electrochem. Sci. 2, 355 (2007).
22. Chýlková, J., Tomášková, M., Janíková, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chudobová, P.: Chem. Pap. 71, 1047 (2017).
23. Tomášková, M., Chýlková, J., Šelešovská, R., Janíková, L.: Monatsh. Chem. 148, 457 (2017).
24. Tomášková, M., Chýlková, J., Machalický, O., Šelešovská, R., Navrátil, T.: Int. J. Electrochem. Sci. 8, 1664 (2013).

## Continuous control of fuels and oils oxidation stability – way of waste reduction

Jaromíra CHÝLKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ

Institute of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

### Summary

*The aim of this paper is to summarize possibilities of voltammetric determination of antioxidants in fuels and oils. Voltammetric techniques provide fast, precise, proper, and in comparison with so far applied analytical tools, relatively low cost analytical approach for determination of these electroactive compounds. Considering the waste production, analysis of antioxidants provides important information about oxidation stability and prevents unnecessarily frequent change of oils leading to the waste generation. Moreover, the exhaustion of antioxidants in the particular oil or fuel could lead to the damage or even to the destruction of lubricated components or engines.*

*Voltammetric analysis of antioxidants is based on monitoring of their electro-oxidation in acidic media namely in the diluted sulfuric acid. Gold disc and boron-doped diamond electrode, respectively, was employed as a working electrode for monitoring of the followed commonly applied antioxidants: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenole (butylhydroxytoluen, BHT), 2-tert-butylphenol (2-TBF), 2- and 3-tert-butylhydroxyanisoles (mixture of isomers, BHA), tert-butylhydroquinone (TBHQ), propyl gallate (PG), pyrogallol (PY), and N-phenyl-1-naphthylamine (PNA). Besides determination of the individuals, the proposed method was successfully applied for analysis of the antioxidant mixtures. Samples of the mineral and synthetic oils and the biofuels were analyzed with excellent results as well.*

**Keywords:** Antioxidant, analysis, voltammetry, gold electrode, boron-doped diamond electrode, biofuel, oil.