UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 64 301
UBA-FB 000373

Texte
76
02
ISSN
0722-186X

Schnellanalyse von gebrauchten Kohlenwasserstoffen; insbesondere Altölen

von

Dr. Erwin Yacoub-George

Dr.-Ing. Hanns-Erik Endres

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei
Vorauszahlung von 7,50 Euro
durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: http://www.umweltbundesamt.de

Redaktion: Fachgebiet III 2.3
Klaus Fricke

Berlin, Dezember 2002

1. Berichtsnummer UBA-FBA 000373	2.	3. Chemische Industrie, Mineralölindustrie
4. Titel des Berichts Schnellanalyse von gebrauchten Kohlenwasserstoffen; insbesondere Altölen		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Yacoub-George, Erwin; Endres, Hanns-Erik		**8. Abschlussdatum**
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration Hansastr. 27d, 80686 München		**10. UFOPLAN-Nr.** 200 64 301
		11. Seitenzahl 80
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin		**12. Literaturangaben** 32
		13. Tabellen u. Diagramme 11
		14. Abbildungen 32
15. Zusätzliche Angaben		

16. Kurzfassung

Nach einem Urteil des Europäischen Gerichtshofes muss die stoffliche Aufarbeitung von Altölen Vorrang vor der energetischen Verwertung haben. Die vorliegende Studie untersucht die Möglichkeiten, Altöle vor Ort, d. h. beim Altölerzeuger im Sinne ihrer stofflichen Aufarbeitungsfähigkeit zu klassifizieren. Im ersten Teil der Studie ist der Stand der Technik in der Altölanalytik und bei der Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen mit Sensoren dargestellt. Es zeigte sich, dass in der Altölanalytik die Beurteilung der Ölqualität sowie die Erfassung spezieller Schad-/Störstoffe im Vordergrund stehen. Zur sensorbasierten Überwachung der Motorölqualität in Fahrzeugen finden sich eine Reihe von Ansätzen. Die meisten Sensorsysteme arbeiten kapazitiv und nutzen die sich ändernden elektrischen Eigenschaften der Öle zur Analyse des Ölzustandes aus. Im zweiten Teil der Studie wurde zunächst untersucht, ob Altöle anhand der physikalischen Kenndaten Viskosität, Dichte, viskoelastische Eigenschaften, Leitfähigkeit und Dielektrizitätszahl im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifiziert werden können. Dazu wurden mit einem Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor Messreihen an 26 verschiedenen Altölproben durchgeführt und ausgewertet. Es zeigte sich, dass die OFW- und IDK-Sensorsignale kaum Informationen enthalten, die für die Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit der Altöle relevant sind. Daher war auch unter Hinzuziehung moderner Methoden der Chemometrie wie der multivariaten Statistik eine Klassifizierung der Altölproben mit dem Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor nicht möglich. Die Cyclo-Voltammetrie scheidet, wie die durchgeführten Messungen zeigen, aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Altöle als vor Ort Verfahren zur Klassifizierung ebenfalls aus. Dagegen konnten die untersuchten Altöle mittels der IR-Spektroskopie und eines Partial-Least-Square-Verfahrens in aufarbeitungsfähige und nicht aufarbeitungsfähige Öle eingeteilt werden. Angesichts der Komplexität der Fragestellung, der begrenzten Zahl an untersuchten Altölproben und der begrenzten Zahl an Messungen pro Altölprobe ist dieser empirisch gefundene Zusammenhang nur als Hinweis auf eine mögliche Problemlösung zu sehen und nicht als gesicherter Zusammenhang zu werten. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Studie ist aus technischer Sicht ein vor Ort Testgerät zur Klassifizierung von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit am ehesten in Form eines kleinen mobilen IR-Spektrometers in Kombination mit einer ATR-Messsonde und integrierter Signalverarbeitung zu realisieren.

17. Schlagwörter
Altöl, Sensor, Oberflächenwellenbauelement, Interdigitalkondensator; Infrarotspektroskopie, Chemometrie, Aufbereitung, vor Ort, Sammelkategorie

18. Preis	19.	20.

1. Report No. UBA-FB	2.	3. chemical industry, mineral oil industry

4. Report Title High speed analysis of used hydrocarbons, particularly waste oils	
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Yacoub-George, Erwin; Endres, Hanns-Erik	**8. Report Date** **9. Publication Date**
6. Performing Organisation (Name, Address) Fraunhofer-Institut for Reliability and Microintegration Hansastr. 27d, 80686 München	**10. UFOPLAN-Ref. No.** 200 64 301 **11. No. of Pages** 80
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Postfach 33 00 22, 14191 Berlin	**12. No. of References** 32 **13. No. of Tables, Diagrams** 11 **14. No. of Figures** 32
15. Supplementary Notes	

16. Abstract

According to a decision of the European Court of Justice material recycling of waste oil must take priority over thermal recycling. The present study investigates the possibilities to classify waste oil samples according to their potential for material recycling on-site at the waste oil producer. The first part of the study surveys the state of the art in chemical analysis of waste oil and in oil quality monitoring with sensing elements in vehicles. It was shown, that the chemical analysis of waste oil is dominated by methods for monitoring the oil quality and by methods for the determination of harmful substances. For sensor-based oil condition monitoring in vehicles different approaches were discussed in literature. Most sensor systems work in a capacitive mode and use the change of the electrical properties of the oil for analysing oil quality. The second part of the study investigates, whether waste oil can be classified according to its potential for material recycling by the following physical parameters: viscosity, density, viscoelastic properties, conductivity and relative permittivity. This was done by performing and evaluating measurements at 26 different waste oil samples with a combi-SAW-/IDK-dipstick sensor. The results showed, that the SAW- und IDK-signals contain only little information permitting to classify waste oil samples according to their potential for material recycling. A classification of waste oil samples with the combi-SAW-/IDK-dipstick sensor was impossible, even when the signal evaluation was done by using modern methods of chemometrics, as e. g. the multivariate statistics. A further series of measurements showed, that since the conductivity of the waste oil samples is too low, cyclovoltammetry is also an unsuitable method to classify waste oil samples on-site. On the other hand, the study showed that the investigated waste oil samples can be classified by IR-spectroscopy in combination with multivariate statistics. By evaluating the IR-spectra of the waste oil samples with a partial-least-square procedure the samples can be divided into samples that have the potential for material recycling and samples that have not. Having in mind that the problem is complex, that only a few waste oil samples have been investigated and that the number of measurements was restricted, this empirically found correlation can only be seen as an indication how the problem could be solved. A definite proof that IR-spectroscopy in combination with a PLS-procedure allows to classify waste oil is still not produced. The study indicates that, from a technical point of view, an on-site testing device for the classification of waste oil can be realized most likely in terms of a mobile IR-spectrometer with an ATR probe and an integrated signal evaluation module.

17. Keywords

waste oil, used oil, sensor, surface acoustic wave, interdigital transducer, infrared spectroscopy, chemometrics, recycling, on-site

18. price	**19.**	**20.**

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**5**
2	**Patent- und Literaturrecherche**	**8**
2.1	Recherche nach Methoden zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen	10
2.1.1	Suchstrategien und Rechercheablauf	10
2.1.2	Wichtige Patente und Zeitschriftenartikel	12
2.1.3	Zusammenfassung	14
2.2	Recherche nach Methoden zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen	15
2.2.1	Suchstrategie und Rechercheablauf	15
2.2.2	Wichtige Patente und Zeitschriftenartikel	16
2.2.3	Zusammenfassung	17
3	**Grundlagen**	**18**
3.1	Charakterisierung von Altölchargen	18
3.2	Oberflächenwellen-Sensor (OFW)	21
3.3	Interdigital-Kondensator (IDK)	22
3.4	Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor	23
3.5	Infrarot-Spektroskopie (IR)	25
3.6	Cyclo-Voltammetrie (CV)	25
3.7	Visuelle Merkmale	26
3.8	Signalverarbeitung	26
4	**Material und Methoden**	**30**
4.1	Ölproben	30
4.2	Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor	30
4.2.1	Aufbau und Gehäusung der Sensoreinheit	30
4.2.2	Prüfung der Sensoreinheit	31
4.2.3	Messaufbau	31
4.2.4	Messablauf	32
4.3	IR-Spektroskopie	33
4.4	Cyclo-Voltammetrie	33
4.5	Visuelle Merkmale	33
4.6	Signalauswertung	34
4.6.1	Graphisch	34
4.6.2	Multivariate Signalverarbeitung	35
5	**Ergebnisse**	**37**
5.1	Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor	37
5.1.1	Prüfung der Sensoreinheit	37
5.1.2	Schmierölprodukte	37
5.1.3	Altöle	43
5.2	IR-Spektroskopie	53
5.3	Cyclo-Voltammetrie	59
5.4	Visuelle Merkmale	61
5.5	Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse	65
5.6	Verknüpfung der Ergebnisse unterschiedlicher Messmethoden	66

6 Konzept für ein vor Ort Testsystem 68
6.1 Zukünftige Entwicklung des Schmierölmarktes 68
6.2 Anforderungen 69
6.3 Gerätekonzept 69

7 Kurzfassung 73

8 Literatur 76

9 Anhang 1: Verzeichnis der Ölproben 79

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ATR	attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion)
CV	Cyclo-Voltammetrie
DA	Diskriminanzanalyse
IDK	Interdigital-Kondensator
IR	Infrarot
LIGA®	Verfahren zur Mikrostrukturierung
LWL	Lichtwellenleiter
NIR	nahes Infrarot
OEM	ohne eigene Marke
OFW	Oberflächenwelle
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCA	principal component analysis (Hauptkomponentenanalyse)
PCB	polychlorierte Biphenyle
PLS	partial least square
SAW	surface acoustic wave
UBA	Umweltbundesamt
VE-Wasser	voll entsalztes Wasser

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund des Urteils des Europäischen Gerichtshofs (Fünfte Kammer) vom 09.09.1999, in dem erkannt und entschieden wurde, dass *„die Bundesrepublik Deutschland gegen ihre Verpflichtung aus Artikel 3, Absatz 1 der Richtlinie 75/439/EWG des Rates vom 16. Juni 1975 über die Altölbeseitigung in der Fassung der Richtlinie 87/101/EWG des Rates vom 22.Dezember 1986 verstoßen hat, indem sie, obwohl keine technischen, wirtschaftlichen und organisatorischen Sachzwänge entgegenstanden, nicht die erforderlichen Maßnahmen dafür getroffen hat, dass der Behandlung von Altölen im Wege der Aufbereitung Vorrang eingeräumt wird" [1]*, wurde die vorliegende Studie mit dem Titel „Schnellanalyse von gebrauchten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Altölen" im Auftrag des Umweltbundesamtes (UBA), Berlin durchgeführt. Ziel der Studie war es, zu untersuchen, ob es möglich ist, ein einfach zu handhabendes Testsystem zu entwickeln, mit dem beurteilt werden kann, ob eine Altölcharge durch ein modernes Verfahren zu Grundöl aufgearbeitet werden kann, ohne dass eine Schadstoffanreicherung in den Aufarbeitungsprodukten stattfindet bzw. dass es zu einem höheren Produktionsabfall oder technischen Störungen kommt. In der Altölverordnung vom 01.05.2002 ist in Anlehnung an die EG-Altölrichtlinie vom 22.12.1986 die Aufbereitung (gleichbedeutend mit Aufarbeitung) als „jedes Verfahren definiert, bei dem Basisöle durch Raffinerieverfahren aus Altölen erzeugt werden und bei denen insbesondere die Abtrennung der Schadstoffe, Oxidationsprodukte und der Zusätze in diesen Ölen erfolgt." Das Testsystem soll für den vor Ort Einsatz geeignet sein, damit der Altölsammler im Idealfall bereits beim Altölerzeuger beurteilen kann, ob die zur Abholung anstehende Altölcharge zur Aufarbeitung geeignet ist.

Eine wesentliche Voraussetzung, um ein solches Testsystem entwickeln zu können, ist eine klare Definition des Begriffes der „aufarbeitungsfähigen Altölcharge". Unter den Begriff Altöl fällt in der Praxis ein Gemisch aus verschiedenen unterschiedlichen Stoffen und Stoffklassen. In der Altölverordnung werden die Altöle, bezogen auf ihre Herkunft, in vier Sammelkategorien eingeteilt [2]. Die Altöle der Sammelkategorie 1 sollen vorrangig aufgearbeitet werden. Das Gebot zur vorrangigen Aufarbeitung wird hiermit auf diejenigen gebrauchten Schmierstoffe beschränkt, die auf der Grundlage besonders hochwertiger Grundölkomponenten hergestellt werden und bei denen während des Gebrauchs keine tiefgreifende Veränderung der Substanz oder starke Kontamination mit

Fremdstoffen zu erwarten ist. Nach den ab 1999 ausschließlich zu verwendenden sechsstelligen EAK-Schlüsselnummern fallen hierunter folgende Altöle:

EAK-Schlüssel	EAK-Bezeichnung
13 01 10	nichtchlorierte Hydrauliköle auf Mineralölbasis
13 02 05	nichtchlorierte Maschinen-, Getriebe- und Schmieröle auf Mineralölbasis
13 02 06	synthetische Maschinen-, Getriebe- und Schmieröle
13 02 06	andere Maschinen-, Getriebe- und Schmieröle
13 03 07	nichtchlorierte Isolier- und Wärmeübertragungsöle auf Mineralölbasis

Altöle der Sammelkategorie 2 können in Anlagen, die nach § 4 Bundesimmissionsschutzgesetz (BImschG) genehmigt sind, wie z. B. Zementwerken, Kraftwerken und Hochöfen, energetisch verwertet werden. In der Praxis können u. U. auch Altölchargen der Sammelkategorie 2 für die Aufarbeitung geeignet sein. In die Sammelkategorie 2 fallen folgende Altöle:

EAK-Schlüssel	EAK-Bezeichnung
12 01 07	halogenfreie Bearbeitungsöle auf Mineralölbasis (außer Emulsionen und Lösungen)
12 01 10	synthetische Bearbeitungsöle
13 01 11	synthetische Hydrauliköle
13 01 13	andere Hydrauliköle

In die Sammelkategorie 3 werden Altölchargen eingestuft, die wegen Überschreitung der in § 3 festgelegten Grenzwerte für PCB und Gesamtchlor nicht für die Aufarbeitung zugelassen sind, sondern in entsprechend zugelassenen Sonderabfallverbrennungsanlagen beseitigt werden müssen.

Altölchargen, die keine, nur geringe oder thermisch instabile Schmierstoffkomponenten enthalten und deshalb nicht für die übliche Aufarbeitung geeignet sind, fallen unter die Sammelkategorie 4.

Vor diesem Hintergrund wird die folgende Mindestanforderung an das zu entwickelnde Testsystem gestellt: Mit dem Testsystem müssen in jedem Fall Altöle der Sammelkategorie 1 zuverlässig von Altölen der Sammelkategorie 4 unterschieden werden können. Darüber hinaus wäre es vorteilhaft, wenn das Testsystem grobe Angaben zur Zusammensetzung der Altölcharge machen könnte, um z. B. Qualitätsunterschiede innerhalb der aufarbeitungsfähigen Altölchargen feststellen oder aufarbeitungsfähige Altölchargen, die in die Sammelkategorie 2 fallen, detektieren zu können.

Die vom Umweltbundesamt zu dieser Thematik in Auftrag gegebene Studie gliedert sich in zwei Teile. Um den Stand der Technik beurteilen zu können, wurde zunächst eine Patent- und Literaturrecherche durchgeführt. Im zweiten Teil der Studie wurden dann anhand von Realproben, verschiedene sensorbasierte Messmethoden bzw. Analyseverfahren zum Teil unter Hinzuziehung moderner Methoden der Signalverarbeitung hinsichtlich ihrer Eignung zur Ermittlung der Qualität von Altölen vor Ort im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bzw. ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht. Schließlich wurde ein Konzept entworfen, wie ein vor Ort Testsystem zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen aussehen könnte.

2 Patent- und Literaturrecherche

Mit Hilfe einer Patent- und Literaturrecherche wurde zunächst der Stand der Technik in der Ölanalytik ermittelt. Dabei standen die folgenden zwei Fragestellungen im Vordergrund:

- Welche Methoden sind zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen bekannt bzw. könnten dafür eventuell eingesetzt werden?
- Welche Methoden sind zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen mit Sensoren bekannt?

Zur Durchführung der Recherchen wurden verschiedene kommerzielle online Datenbanken, die über STN International in Zusammenarbeit mit FIZ Karlsruhe bereitgestellt werden, herangezogen [3]. Im Gegensatz zu kostenfreien Datenbanken, die zum Teil über das Internet zugänglich sind, hat man bei diesen professionellen Datenbanken zwei wesentliche Vorteile:

- Die Datenbanken sind vollständig, gut dokumentiert und werden regelmäßig aktualisiert.
- Dem Nutzer steht eine mächtige Suchsprache zur Verfügung, die eine sehr zielgerichtete Recherche erlaubt.

Bei den Datenbankrecherchen wurde die folgende Vorgehensweise gewählt: Zunächst wurde eine Suchabfrage nach Stichworten formuliert und in der Datenbank abgearbeitet. Bei zu hohen Trefferzahlen wurde die Suchabfrage modifiziert und erneut abgearbeitet. Die gefundenen Zitate wurden anhand der Titel nach Themengebieten geordnet. Von allen wichtigen Zitaten wurde ein Abstract und/oder die Schrift selbst beschafft und gegebenenfalls eine Kurzzusammenfassung erstellt.

In Tabelle 2.1 sind die wesentlichen Merkmale der verwendeten Patent- und Literaturdatenbanken kurz zusammengefasst [4].

Tabelle 2.1 Übersicht über die für die Patent- und Literaturrecherche herangezogenen Datenbanken

WPINDEX	SCISEARCH	CA	ENCOMPLIT	PATDPA
internationale Patentdatenbank	Multidisziplinäre wissenschaftliche und technische Datenbank	Datenbank für Chemie, Biochemie und chemische Verfahrenstechnik	Datenbank für den Erdöl-, Erdgas- und Energiebereich	deutsche Patentdatenbank
Informationen zu Patent-veröffentlichungen aus allen patentrelevanten Gebieten aus Wissen-schaft und Technik	Bibliographische Informationen und Zitate	Bibliographische Informationen und Patente	nichtpatent-relevante wissenschaftliche und technische Literatur	Offenlegungs, Auslege-, Patent- und Gebrauchs-musterschriften
Patente der 40 weltweit wichtigsten Industrie-nationen, dem Euro-päischen Patentamt und der Weltorganisation für Geistiges Eigentum	aus ca. 5600 der weltweit führenden wissenschaftlichen, technischen und medizinischen Zeitschriften.	aus ca. 9000 Zeitschriften, Patente aus 29 Ländern, Konferenz-beiträge, Bücher und Hochschulschriften	Zeitschriften, Tagungsreihen, Regierungsberichte, Handelsmagazine	des Deutschen Patent- und Markenamtes sowie Veröffentlichungen des Europäischen Patentamtes und der Weltorganisation für Geistiges Eigentum mit Bestimmung Deutschland
seit 1963	seit 1974	seit 1967	seit 1964	seit 1968

2.1 Recherche nach Methoden zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen

2.1.1 Suchstrategien und Rechercheablauf

Um einen Einstieg in die Altölproblematik zu bekommen, wurde zunächst in der Deutschen Patentdatenbank PATDPA mit dem Begriff *„ALTOEL?“* gesucht. Eine Auswertung der 272 Treffer anhand der Titel ergab 92 Patente, die sich mit der Aufbereitung von Altölen beschäftigen. Mit der Analyse von Altölen befasst sich nur ein einziges Patent.

Da die deutsche Patentliteratur die Altölanalytik nicht aufgreift, wurde die Suche in einer internationalen Literatur- und Patentdatenbank den Chemical Abstracts (Datenbank CA) mit dem folgenden Suchpfad fortgesetzt. *„(WASTE OIL OR USED OIL OR SPENT OIL OR SPENT MINERAL OIL) AND (SENS? OR ANALY? OR SPECTRO? OR CHROMAT?)“*. Die Suche lieferte 372 Treffer, die ebenfalls anhand der Titel analysiert wurden. 17 Zitate beschäftigen sich allgemein mit Methoden der Instrumentellen Analytik zur Altölanalyse (außer PCB-, PAH- und Halogenbestimmung), weitere 9 Zitate beziehen sich speziell auf die IR-Spektroskopie. Zur PCB-Bestimmung lieferte die Recherche 28 Zitate, zur PAH-Bestimmung 2 Zitate und zur Halogenbestimmung 12 Zitate. Jeweils ein Zitat behandelt Probennahme und Sensorik. Weitere 10 Zitate geben einen allgemeinen Überblick über die Altölanalytik. 22 Zitate die mit dem obigen Suchpfad aus der Datenbank extrahiert wurden, haben zwar einen Bezug zur Altölanalytik, lassen sich aber keiner eindeutigen Thematik zuordnen und sind für die hier zu analysierenden Fragestellungen von untergeordneter Bedeutung.

Führt man die gleiche nur etwas enger gefasste Suche (Suchpfad: (*WASTE OIL OR USED OIL OR SPENT OIL OR SPENT MINERAL OIL) AND (SENS? OR ANALY?*)) im Science Citation Index (Datenbank: SCISEARCH) durch, so erhält man insgesamt 74 Zitate, wobei sich 6 Zitate auf Methoden der instrumentellen Analytik, 2 Zitate speziell auf die IR-Spektroskopie, 6 Zitate auf die PCB-Bestimmung und 1 Zitat auf die Halogenbestimmung beziehen. 6 weitere Zitate beschäftigen sich allgemein mit der Altölanalytik. Ein Vergleich der mit dem gleichen Suchpfad ermittelten Zitate aus den Datenbanken CA und SCISEARCH anhand der Titel zeigte, dass alle wesentlichen Zitate aus der Datenbank SCISEARCH auch in der Datenbank CA enthalten sind. Daher wurden alle weiteren Recherchen, die in der

Datenbank CA durchgeführt wurden, nicht mehr in der Datenbank SCISEARCH wiederholt.

Einen Überblick über die internationale Patentsituation auf dem Gebiet der Altölanalytik lieferte eine Recherche in der Datenbank WPINDEX mit dem folgenden Suchpfad: *(WASTE OIL OR USED OIL OR SPENT OIL OR SPENT MINERAL OIL) AND (SENS? OR ANALY? OR SPECTRO? OR CHROMAT?).* Die Recherche lieferte 87 Zitate, von denen sich 14 mit der Altölanalytik beschäftigen. Dabei steht die Überwachung des Ölzustandes mit Hilfe spektroskopischer Methoden bzw. durch das Monitoring der elektrischen bzw. mechanischen Eigenschaften der Öle im Vordergrund (7 Patente). Die verbleibenden 7 Patente beziehen sich auf die Bestimmung bestimmter Parameter, wie den Arsen- oder Phosphorgehalt, den Wassergehalt oder den Gehalt an leicht flüchtigen Komponenten im Altöl.

Eine spezielle Datenbank für den Erdöl-, Erdgas- und Energiebereich ist die Datenbank ENCOMPLIT. Die Suche mit dem schon bewährten Suchpfad: *(WASTE OIL OR USED OIL OR SPENT OIL OR SPENT MINERAL OIL) AND (SENS? OR ANALY? OR SPECTRO? OR CHROMAT?)* lieferte 1196 Zitate. Da es nicht praktikabel ist, diese große Menge an Zitaten anhand der Titel zu analysieren, wurde der Suchpfad durch eine „und"-Verknüpfung mit dem Begriff *CONTAMIN?* weiter eingeschränkt. Es verblieben noch 157 Zitate, von denen 58 speziell auf die Analytik von Altölen abzielen. Analysiert man die 58 Zitate nach ihren Inhalten, so findet man 7 Zitate, die allgemein Methoden der Instrumentellen Analytik nutzen, 5 Zitate, die sich auf die IR-Spektroskopie beziehen und 4 Zitate, die Methoden zum Nachweis von Kraftstoffen in Altölen diskutieren. Zum Nachweis von PCB lieferte die Recherche nur 1 Zitat, während insgesamt 23 Zitate einen allgemeinen Überblick über die Altölanalytik vermitteln. Die Recherche lieferte ferner 4 Zitate, die Systeme für die vor Ort Ölanalytik beschreiben. Die verbleibenden 14 Zitate haben zwar einen Bezug zur Ölanalytik, lassen sich aber keiner eindeutigen Thematik zuordnen und sind für die hier zu analysierenden Fragestellungen nicht von Interesse.

In der nationalen und internationalen Patentliteratur finden sich nur wenige Hinweise auf Patente, die sich mit der Analyse von Altölen beschäftigen. Dagegen enthalten die Chemical Abstracts (CA) eine Reihe wichtiger Zitate zur Altölanalytik. Naturgemäß finden sich in den Chemical Abstracts neben Zitaten, die die Altölanalyse mit Methoden der instrumentellen Analytik beschreiben, sehr viele Zitate, die sich der PCB-Problematik sowie

der Halogenbestimmung in Altölen beschäftigen. Da die Recherche in der CA-Datenbank auch einige wichtige Übersichtsartikel zur Altölanalytik zu Tage förderte, sind die Chemical Abstracts eine wichtige Quelle für Patent- und Literaturrecherchen zum Thema Altölanalytik. Die Datenbank SCISEARCH liefert im wesentlichen eine Untermenge der Zitate der Datenbank CA. Daher ist eine parallele Suche in den Chemical Abstracts und dem Science Citation Index nicht erforderlich. Wie die Datenbank CA liefert auch die Datenbank ENCOMPLIT eine Reihe von Zitaten, die sich mit der Analyse von Altölen beschäftigen. Anders als in den Chemical Abstracts liegt der Schwerpunkt in dieser Datenbank eher auf den technischen und anwendungsorientierten Aspekten der Altölanalytik. Damit ergänzen sich die Datenbanken CA und ENCOMPLIT, so dass mit einer Recherche in beiden Datenbanken die wesentlichen Aspekte zum Thema Altölanalytik abgedeckt werden.

In einer zweiten Stufe der Literaturrecherche wurde die Suchstrategie enger gefasst und in Richtung Sensorik für die vor Ort-Analytik von Altölen verfeinert. Zunächst wurde in der Datenbank ENCOMPLIT mit dem folgenden Suchpfad recherchiert *(WASTE OIL OR USED OIL OR SPENT OIL OR SPENT MINERAL OIL) AND SENS?,* um auch die sensorrelevanten Zitate zu erhalten, die in der ersten Stufe der Recherche aufgrund der Einschränkung des Suchpfades durch den Begriff *CONTAMIN?* herausgefallen sind. Die Recherche lieferte 58 Zitate von denen 13 sich mit der Altölanalytik beschäftigten und noch nicht in der ersten Stufe der Recherche erfasst wurden. 4 Zitate beziehen sich auf Übersichtsartikel zur Analyse von Altölen. 4 Zitate lassen sich dem Thema Sensorik zuordnen und 5 Zitate fallen unter die Rubrik Sonstiges. Anschließend wurde in der Datenbank CA nach Zitaten gesucht, die sich speziell mit der Aufarbeitung von Altölen beschäftigen. Der folgende Suchpfad *(WASTE(1W)OIL OR USED(1W)OIL OR SPENT(1W)OIL) AND RECYCL? AND DISTILL?* lieferte 44 Treffer, von denen aber nur einer im weiteren Sinne dem Thema Altölanalytik zugeordnet werden kann.

2.1.2 Wichtige Patente und Zeitschriftenartikel

Im folgenden sollen wichtige Patente und Zeitschriftenartikel, die im Rahmen der oben beschriebenen Recherchen ermittelt wurden, vorgestellt und diskutiert werden:

Herauszuheben ist vor allem das US-Patent 5,071,527 auf dem die RULER-Technik (Remaining Useful Life Evaluation Routine) beruht. Bei dem Ruler-System handelt es sich

um ein tragbares Ölanalysegerät zur Bestimmung der Restnutzungsdauer von Schmiermitteln, Ölen, Industrieflüssigkeiten und Fetten. Es basiert auf dem Prinzip der Cyclo-Voltammetrie und misst im wesentlichen den Gehalt an Antioxidantien in Öl und Schmiermitteln. Vor einer Messung muss die Probe mit einem vorzugsweise unpolaren Lösungsmittel verdünnt werden. Obwohl das Messverfahren nur für bestimmte Additivgruppen sinnvoll eingesetzt werden kann, hat die Technik inzwischen auch bei Mineralölfirmen in Deutschland breite Akzeptanz gefunden [5-9].

Das Europäische Patent EP 0435623 beschreibt wenig detailliert ein System der Firma Castrol Limited zur Überwachung des Ölzustandes. Das System besteht aus zwei Sensoren, einem optischen Sensor (Absorptionsmessung) und einem kapazitiven Sensor und nutzt deren Signale zur Bestimmung des Ölzustandes aus [10].

Mit einem weiteren System zur Überwachung des Ölzustandes befasst sich das US Patent 5,377,531. Das System basiert ebenfalls auf der Messung von zwei Parametern, der Viskosität und der Lichtabsorption. Während des Messbetriebes wird das Signal des mechanisch arbeitenden Viskositätsmessers und das Signal der optischen Detektionseinheit mit Hilfe eines Mikroprozessors ausgewertet und daraus mit Hilfe eines eingespeicherten Kennfeldes der aktuelle Ölzustand ermittelt [11].

In der Deutschen Patentanmeldung DE19858500 wird ein Handgerät beschrieben, mit dem die noch vorhandene Schmierfähigkeit von Motorölen bestimmt werden kann. Das System basiert auf einem speziellen Rotationsviskosimeter, mit dem die Änderung der Strukturviskosität des Öls gemessen wird. Vorausgesetzt wird dabei, dass das Altern der Öle über Veränderungen der Strukturviskosität nachweisbar ist [12].

Einen guten Überblick über wichtige Methoden und Verfahren der laborgestützten Altölanalytik findet man bei M. Lukas et. al.. Verfahren wie Partikelzählung, IR-Spektrometrie, Viskositätsbestimmung, Messung der Säure-/Basenzahl und des Wassergehalts werden vorgestellt. Zum Teil werden mehrere Methoden zur Bestimmung der einzelnen Parameter diskutiert und miteinander verglichen. Der Artikel endet mit einer Beschreibung der technischen Anforderungen an ein gut ausgerüstetes und weitgehend automatisiertes Altölanalyselabor [13].

J. Dong beschreibt ein on-line Ölanalysesystem zur Überwachung der Ölqualität und der Wirksamkeit der zugesetzten Additive. Das System basiert auf einem FT-IR-Spektrometer und einer IR-Durchflusszelle. Ein integriertes Fluidsystem erlaubt einen vollautomatischen Messbetrieb. Anhand von Mineralölproben und Rapsölproben wird gezeigt, dass mit dem System die Ölqualität und der Abbau der Additive im Öl on-line verfolgt werden kann. Das System ist ferner mit einer Dosiereinheit ausgerüstet, die den Verlust an Additiven automatisch ausgleicht. Auf diese Weise können der Ölverbrauch reduziert und die Ölwechselintervalle verlängert werden [14].

Eine Studie, die sich mit dem Vorkommen kritischer Substanzen (Schwermetalle, chlorierte Lösungsmittel und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)) in Altölen unterschiedlicher Herkunft (vor allem aus den zwei Bereichen Automobil und Industrie) beschäftigt und ihren Verbleib während der destillativen Aufbereitung untersucht, veröffentlichten 1995 Mitarbeiter der Firma Saftey-Clean Corp., Canada. Die Autoren kommen zu dem überraschenden Schluss, dass die Konzentrationen an PAKs und an Schwermetallen in allen Altölproben unabhängig von ihrer Herkunft ungefähr gleich hoch sind. Dagegen unterscheiden sich die Altölproben je nach Herkunft stark in ihrem Gehalt an chlorierten Lösungsmitteln. Nach der Aufarbeitung finden sich weder Blei noch chlorierte Lösungsmittel im Öl. Der Gehalt an PAKs im aufgearbeiteten Altöl ist signifikant reduziert [15].

In dem Artikel „Oil Analysis – a guide to choosing the proper recycling method for quench fluids“ werden im wesentlichen konventionelle Methoden (wie Viskositätsmessung, Messung der Säurezahl und Messung der Quenchgeschwindigkeit) zur Bestimmung der Qualität von Quench-Ölen vorgestellt. Anschließend werden einfache Maßnahmen beschrieben, wie die Lebensdauer qualitativ schlechter, d. h. verbrauchter Quench-Öle verlängert werden kann [16].

2.1.3 Zusammenfassung

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, die sich mit der Untersuchung bzw. der Analyse von Altölen beschäftigen. Dabei stehen vor allem Fragen zur Beurteilung der Ölqualität im Vordergrund. Eine regelmäßige Überwachung des Ölzustandes erlaubt z. B. die noch verbleibende Lebensdauer des Öls zu bestimmen und gegebenenfalls durch gezielte Zugabe von Additiven die Ölwechselinter-

valle zu verlängern. In der Literatur werden spektroskopische Methoden am häufigsten zur Bestimmung der Ölqualität diskutiert.

Neben der Überwachung der Ölqualität wird auch die Analyse spezieller Schad-/Störstoffe im Öl ausführlich behandelt. Vor allem die Bestimmung des Gehalts an PAK und PCB ist ein Schwerpunktthema in der Ölanalytik. Hierfür werden bevorzugt chromatographische Verfahren herangezogen. Weitere analytisch wichtige Parameter sind der Halogengehalt und der Gehalt an Metallpartikeln im Öl.

Ansätze und Methoden zur Beurteilung von Altölen hinsichtlich ihrer Aufarbeitungsfähigkeit mit einem Aufarbeitungsverfahren mit mehrstufiger Destillation, Totalverdampfung und Bleicherderaffination, Extraktion oder Hydrierung werden in der Literatur nicht diskutiert.

2.2 Recherche nach Methoden zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen

2.2.1 Suchstrategie und Rechercheablauf

Der Stand der Technik bezüglich Methoden, die zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen mit Sensoren bekannt sind, wurde in der internationalen Patentdatenbank WPINDEX recherchiert. Dabei kam der folgende Suchpfad zum Einsatz: *(OIL QUALITY OR OIL ANALYSIS) AND (ENGINE OR MONITOR? OR SENSOR).* Mit diesem Suchpfad ließen sich 57 Zitate aus der Datenbank extrahieren. Von diesen 57 Zitaten beschäftigen sich 9 mit Sensoren, die die elektrischen bzw. die elektrochemischen Eigenschaften zur Bestimmung der Ölqualität verwenden. 2 Zitate beschreiben akustische Sensoren, 4 optische Sensoren und 2 Patente Sensoren, die selektive Beschichtungen zur Messung der Ölqualität heranziehen. 11 weitere Patente, die Mehrzahl aus den 80iger Jahren bzw. den frühen 90iger Jahren, beziehen sich zwar auch auf die Bestimmung der Motorölqualität, lassen sich aber keiner eindeutigen Thematik zuordnen und sind für die hier zu analysierenden Fragestellungen nicht von Interesse. Um sicherzustellen, dass mit dem eingesetzten Suchpfad die wichtigsten Zitate erfasst sind, wurde zusätzlich eine zweite allgemeinere Suchabfrage in der Datenbank WPINDEX durchgeführt. Überschneidungen mit der ersten Suchabfrage wurden durch eine not-Verknüpfung ausgeschlossen. Es kam die folgende Suchabfrage zum Einsatz: *((MONITOR? OR ANALYZE?) AND (SENSOR OR ANALYZER) AND OIL*

AND ENGINE) NOT (OIL QUALITY OR OIL ANALYSIS) AND (SENSOR OR MONITOR? OR ENGINE). Von den 171 gefundenen Zitaten betreffen 25 Zitate Patente die Methoden zur Erfassung der Ölqualität beschreiben. 8 Patente basieren auf Methoden, die die elektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften zur Messung der Ölqualität nutzen. Optische Methoden zur Bestimmung der Ölqualität werden in 4 weiteren Patenten beschrieben. 5 Schriften beschäftigen sich mit der Bestimmung des Partikelgehalts im Motoröl. Die verbleibenden 8 Patente, die sich mit der Bestimmung der Motorölqualität befassen, lassen sich unter der Rubrik Sonstiges zusammenfassen und sind ohne Interesse für die hier zu analysierenden Fragestellungen.

2.2.2 Wichtige Patente und Zeitschriftenartikel

In der Europäischen Patentschrift EP1098197 wird ein Gerät und ein Verfahren zur Messung bzw. Überwachung von Flüssigkeitszuständen (insbesondere von Motorölen) durch ein kapazitives Messverfahren beschrieben. Das Sensorelement ist ein Stab, auf dem in einer Doppelspirale zwei Drähte gewickelt sind, die einen Kondensator bilden. Mehrere Temperatursensoren sind auf dem Stab verteilt, mit denen neben der Temperatur auch der Füllstand bestimmt werden kann. Zur Zustandsbestimmung wird die (temperaturkorrigierte) Differenz der Impedanz bei zwei Frequenzen verwendet. Beobachtet wird eine fallende Impedanzdifferenz bei gealterten Ölen. Beschrieben werden Sensorelement, Ansteuer- und Auswerteschaltung für das Sensorelement, der Auswertealgorithmus sowie die Aufbautechnik [17].

Ein Sensor und die zugehörige Ansteuerelektronik zur Bestimmung der Ölqualität mit zwei Elektroden ist in der US amerikanischen Patentschrift US6,278,282 beschrieben. Das Messverfahren basiert auf einer Abwandlung der gepulsten Cyclo-Voltammetrie. Als Messwerte werden Phasenlage und Strom oberhalb eines nicht näher definierten Schwellwertes verwendet, aus welchen auf die Ölalterung geschlossen werden kann. Beschrieben sind Verfahren, Elektrodenpräparation und Auswertung, nicht jedoch Aufbau und Verbindungstechniken [18].

Die US amerikanische Patentschrift US6,268,737 beschreibt ebenfalls einen Sensor und die zugehörige Ansteuerelektronik zur Bestimmung der Ölqualität mit zwei Elektroden (beide Elektroden passiviert, eine Elektrode passiviert, keine Elektrode passiviert). An die Elek-

troden wird eine frequenzvariable Wechselspannung (10 kHz – 100 kHz) angelegt. Als Ausgangsignal wird die Amplitudenmodulation der Eingangspannung durch das Öl verwendet, aus der die Ölqualität bestimmt wird. Durch Elektrodenpräparation und Messverfahren sollen Fehler durch elektrochemische Doppelschichten vermieden werden. Beschrieben sind das Verfahren und die Elektrodenpräparation, nicht jedoch Aufbau und Verbindungstechniken [19].

Auch die WO-Schrift WO98/50790 beschäftigt sich mit einem Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität. Beschrieben wird ein Gerät mit dem durch ein kapazitives Messverfahren die Qualität von Öl (z.B. Hydrauliköl, Motorenöl, ...) gemessen wird. Verwendet wird ein Zylinderkondensator, der bei einer Frequenz von 200 –300 MHz betrieben wird. Ausgangssignal ist der Verlustwinkel tan δ des Kondensators. Nach einer Temperaturkorrektur kann aus dem Ausgangsignal auf den Alterungszustand des Öls geschlossen werden. Gut beschrieben sind Aufbau und Elektronik (LC oder Quarzoszillator). Der Auswertealgorithmus ist nur angedeutet. Eine Zeitreihenanalyse des Ausgangsignals zur Auswertung wird ebenfalls als Anspruch aufgenommen [20].

2.2.3 Zusammenfassung

Zur Überwachung der Motorölqualität in Fahrzeugen mit Sensoren finden sich in der Literatur eine Reihe von Ansätzen. Die meisten Sensoren bzw. Sensorsysteme arbeiten kapazitiv und nutzen die sich ändernden elektrischen Eigenschaften der Öle zur Analyse des Ölzustandes. Weitere Ansätze basieren auf der Messung der optischen Eigenschaften der Öle. Vereinzelt werden auch piezoelektrische Sensoren zur Erfassung der Ölqualität vorgeschlagen. Ferner werden Sensoren auf Basis sensitiver Beschichtungen und Sensoren, die „Opferschichten“ zur Erfassung der Ölqualität nutzen, beschrieben.

Ein wesentliches Ziel dieses zweiten Teils der Literaturrecherche war es, zu ermitteln, ob neben den in der Studie untersuchten Messmethoden (vgl. Kapitel 3), weitere praktikable Ansätze zur Erfassung der Ölqualität mit Sensoren in der Literatur beschrieben werden. Die Auswertung der Recherche förderte bis auf einige „exotische“ Ansätze keine weiteren grundlegend neuen sensorbasierten Methoden zu Tage. Die in der vorliegenden Studie untersuchten Sensorprinzipien zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen, decken damit den aktuellen Stand der Technik in der sensorbasierten Ölanalytik ab.

3 Grundlagen

3.1 Charakterisierung von Altölchargen

Die Identifizierung bzw. Charakterisierung von Flüssigkeiten durch die Analyse ihrer genauen chemischen Zusammensetzung ist in der Regel mit einem großen Aufwand an Zeit und/ oder Geräten verbunden und damit nicht für die vor Ort Analytik geeignet. Andererseits kann die Bestimmung einiger physikalischer und chemischer Parameter einer Flüssigkeit oft bereits vor Ort mit Sensoren bzw. einfachen Messsystemen erfolgen. Die Daten, die durch die Sensoren und gegebenenfalls aus weiteren Beobachtungen (z. B. Farbe, Geruch) gewonnen werden, enthalten Informationen über die Eigenschaften (summarische chemische Zusammensetzung) der Flüssigkeit. Diese Informationen können mangels geeigneter Modellvorstellungen häufig nur auf empirischem Weg aus den Sensordaten extrahiert werden. Dazu werden z. B. (multivariate) Methoden der Chemometrie eingesetzt. In der Praxis ist diese Vorgehensweise vor allem dann anwendbar, wenn ein Zusammenhang zwischen den messbaren Größen und den zu bestimmenden Eigenschaften vermutet wird. Andererseits kann das Rauschen von Messdaten, die keinen empirischen Zusammenhang mit den zu bestimmenden Eigenschaften haben, das Verfahren verschlechtern. In erster Näherung gilt: je mehr unterschiedliche physikalische Parameter vor Ort erfasst werden, desto besser kann die Flüssigkeit charakterisiert und im Idealfall identifiziert werden.

In der vorliegenden Studie wurde im wesentlichen untersucht, ob es möglich ist, über die sensorische Bestimmung charakteristischer Kenndaten Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit nach Tabelle 3.1 zu klassifizieren und darauf aufbauend ein einfaches vor Ort Testsystem für Altöle zu entwickeln.

Tabelle 3.1: Kategorien der Altöle

Altölkategorie	Klasse
aufarbeitungsfähige Altöle	Klasse 3
bedingt aufarbeitungsfähige Altöle	Klasse 2
nicht aufarbeitungsfähige Altöle	Klasse 1

Die wichtigsten Stoffe, die sich hinter dem Begriff Altöl verbergen und die je nach Herkunft des Öls in beliebigen Konzentrationen und Mischungsverhältnissen vorliegen, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Als Anhaltspunkt, um beurteilen zu können, ob eine Altölprobe noch aufarbeitungsfähig ist, wurde in Zusammenarbeit mit der Mineralölraffinerie Dollbergen ein Kriterienkatalog aufgestellt, der die Höchstkonzentrationen der wichtigsten in der Praxis vorkommenden Störstoffe im Altöl festlegt. Danach sollte in einer aufarbeitungsfähigen Altölcharge die Konzentration an niedrig siedenden Stoffen, Kühlschmieremulsionen und Pflanzenölen weniger als 1 % und die Konzentration an Wasser weniger als 2 % betragen.

Tabelle 3.2: Wichtige Stoffklassen, aus denen Altöle bestehen

Stoffklasse
Mineralöle (Raffinat, Hydrocrackat, PAO)
Syntheseöle
Pflanzenöle
Lösemittel
Kühlschmieremulsionen
Kraftstoffe
Kühlerfrostschutz
Bremsflüssigkeit
Wasser
Sedimente

Zur Beurteilung der Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit wurden in der vorliegenden Studie die in Tabelle 3.3 aufgeführten Kenndaten bzw. deren messtechnische Werte herangezogen:

Tabelle 3.3: Größen und Messverfahren zur Bewertung von Altölen bezüglich ihrer Aufarbeitungsfähigkeit

Messgröße
Viskosität
Dichte
viskoelastische Eigenschaften
Leitfähigkeit
Dielektrizitätszahl
IR-Absorption
Redoxpotenzial
visuelle Merkmale

Die ersten fünf physikalischen Kenndaten aus Tabelle 3.3 wurden mit zwei Eintauchsensoren, die am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelt worden sind, erfasst. Es handelt sich dabei um einen OFW-Sensor (Oberflächenwellen-Sensor) und um einen IDK-Sensor (Interdigital Kondensator). Der OFW-Sensor liefert ein Messsignal, das im wesentlichen aus den mechanischen Eigenschaften (Viskosität, Dichte und viskoelastische Eigenschaften) der Probe resultiert. Das Messsignal des IDK-Sensors basiert hauptsächlich auf den elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Dielektrizitätszahl) der Probe und den elektrochemischen Prozessen an der Grenzfläche Sensor – Flüssigkeit. Wird der Messmodus des IDK-Sensors so gewählt, dass das Messsignal bei verschiedenen Anregungsfrequenzen aufgenommen wird, spricht man von Impedanzspektroskopie. Man erhält ein charakteristisches Spektrum (Impedanzspektrum) der Probe. Da wenig über die Zusammensetzung der Probe bekannt ist, wird es u. a. mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung ausgewertet. Da die Bestimmung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften einer Altölcharge voraussichtlich nicht ausreicht, um detaillierte Informationen über ihre stoffliche Zusammensetzung zu erhalten, war ein weiteres Ziel der Studie zu untersuchen, ob mit Hilfe von Informationen aus dem IR-Spektrum oder aus dem Cyclo-Voltagramm eine genauere Beurteilung der Altölproben möglich ist. Visuelle Merkmale der Altöle wie Farbe, Zahl der Phasen, etc. sind vor Ort leicht zu erfassen und wurden daher ebenfalls hinsichtlich ihres Informationsgehalts zur Beurteilung von Altölproben untersucht.

3.2 Oberflächenwellen-Sensor (OFW)

Akustische Oberflächenwellen-Bauelemente (aus dem Englischen auch als SAW: „surface acoustic wave devices“ bekannt) sind piezoelektrische Komponenten, die seit vielen Jahren für verschiedenste Anwendungen (Frequenzfilter, Referenzschwinger) u. a. in der Hochfrequenztechnik und Unterhaltungselektronik eingesetzt werden. Eine hochfrequente elektrische Wechselspannung an metallischen Oberflächenstrukturen (Interdigital-Transducer, Sender-IDT) regt auf dem piezoelektrischen Substrat eine akustische Oberflächenwelle (OFW) an, die mit gleichartigen Strukturen (Empfänger-IDT) wieder als elektrisches Signal ausgekoppelt werden kann. Entspricht die Frequenz der anregenden Wechselspannung der Kennfrequenz (Resonanzfrequenz) des Bauelementes ist die Dämpfung der Oberflächenwelle minimal (Resonanzeffekt) [21]. In Abb. 3.1 ist der Aufbau eines solchen Oberflächenwellenbauelementes schematisch gezeigt.

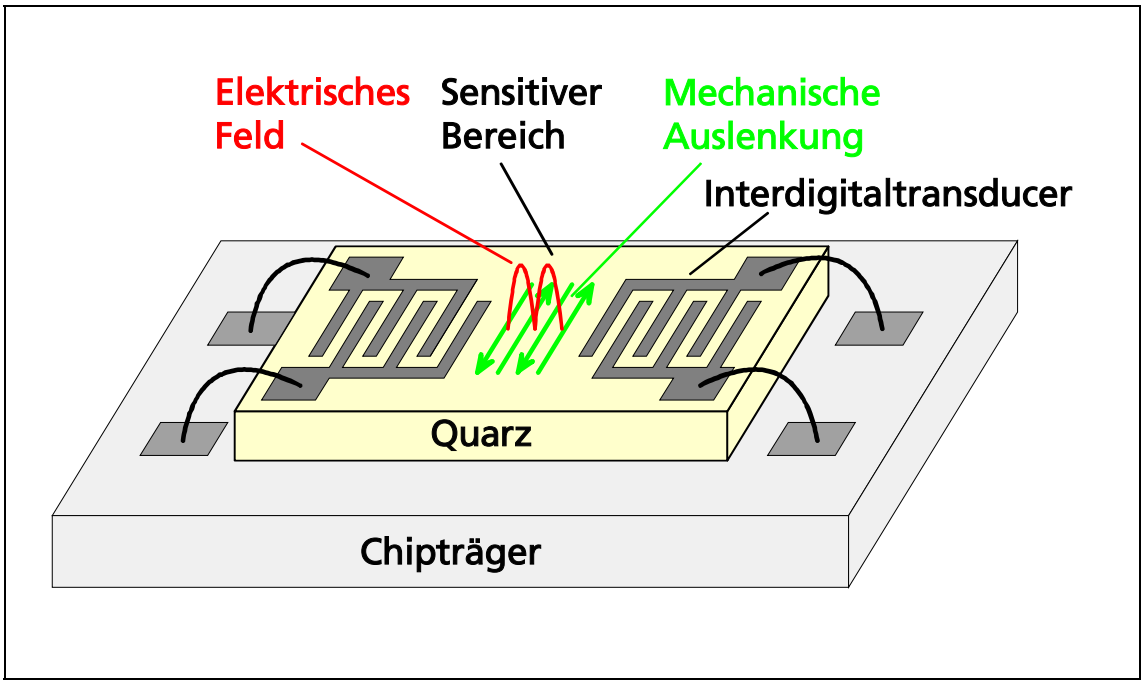

Abb. 3.1: Schemazeichnung zum Aufbau des am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelten Oberflächenwellenbauelementes

Während bei herkömmlichen Anwendungen versucht wird jegliche Beeinflussung der Oberflächenwellenbauelemente durch die Umwelt zu kompensieren, verwendet das am

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelte Oberflächenwellenbauelement diese Abhängigkeit zur Charakterisierung von Flüssigkeiten. Der Messeffekt des OFW-Sensors beruht auf Wechselwirkungen der akustischen Oberflächenwelle mit der an den wellenführenden Bereich des Sensors angrenzenden Flüssigkeit. Dabei werden Dämpfung und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle sowohl durch die mechanischen als auch durch die elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflusst. Das sind in erster Linie Viskosität, Dichte und viskoelastische Eigenschaften, ebenso wie die Dielektrizitätszahl und die Leitfähigkeit der Flüssigkeit [22]. Erfahrungsgemäß dominieren die mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeit den Messeffekt. Die elektrischen Eigenschaften beeinflussen das Messsignal bei schlecht leitfähigen Proben, wie z. B. Ölen, nur wenig, da die Relaxationszeiten der elektrischen Eigenschaften deutlich größer sind als die Periodendauer bei der Resonanzfrequenz des OFW-Sensors. Messtechnisch wird der Sensor in einer Oszillatorschaltung als frequenzbestimmendes Bauelement eingebaut, womit die Schaltung genau bei der Resonanzfrequenz des Sensors schwingt. Diese Schwingungsfrequenz wird mit einem Frequenzzähler gemessen. Die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen infolge der Wechselwirkung mit der Flüssigkeit führt nun zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz. Die Dämpfung der Oberflächenwelle entspricht der Differenz zwischen Eingangs- und Ausgangsleistung des Sensors (=Verlustleistung) und wird als Spannungssignal gemessen. Resonanzfrequenz und Dämpfung sind charakteristische Messgrößen für die Ölprobe.

3.3 Interdigital-Kondensator (IDK)

Die elektrischen Eigenschaften einer Flüssigkeit beeinflussen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, das Messsignal des Oberflächenwellen-Sensors kaum und werden daher mit einem Sensor auf Basis eines Interdigital-Kondensators (IDK) bestimmt. Ein Interdigital-Kondensator ist ein in Mikrotechnik gefertigter, planarer Kondensator. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 3.2 gezeigt. Die beiden Goldelektroden sind in einer Kammstruktur flach auf einem nichtleitenden Substrat (hier z. B. Quarz) aufgebracht. Um einen Ladungsübertritt in die Flüssigkeit zu verhindern, sind die Elektroden mit einer Isolatorschicht aus Siliziumcarbid (SiC) bedeckt. Mit einem solchen System können die elektrischen Eigenschaften von Flüssigkeiten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie gemessen werden [23-25]. Sie bietet die Möglichkeit, die frequenzabhängige Impedanz Z einer Probe im Bereich von einigen mHz bis zu einigen MHz zu bestimmen. Dazu wird an den IDK-Sensor eine elektrische

Wechselspannung angelegt, die Relaxationsprozesse, z. B. das Ausrichten von Dipolen in der Flüssigkeit und/oder Adsorptions-/ Desorptionsprozesse an der Sensoroberfläche anregt. Es kommt zu einer frequenzabhängigen Phasenverschiebung und Amplitudenänderung zwischen der angelegten Wechselspannung und dem Antwortstrom. Diese beiden Größen werden mit einem Impedanzanalysator ausgewertet und charakterisieren die elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit. Konkrete physikalische Größen wie die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ oder die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl $\varepsilon(\omega)$ können wegen der komplizierten Geometrie und der elektrochemischen Grenzflächenphänomene mit der Impedanzspektroskopie zwar abgeschätzt, aber nicht direkt aus den Messungen berechnet werden.

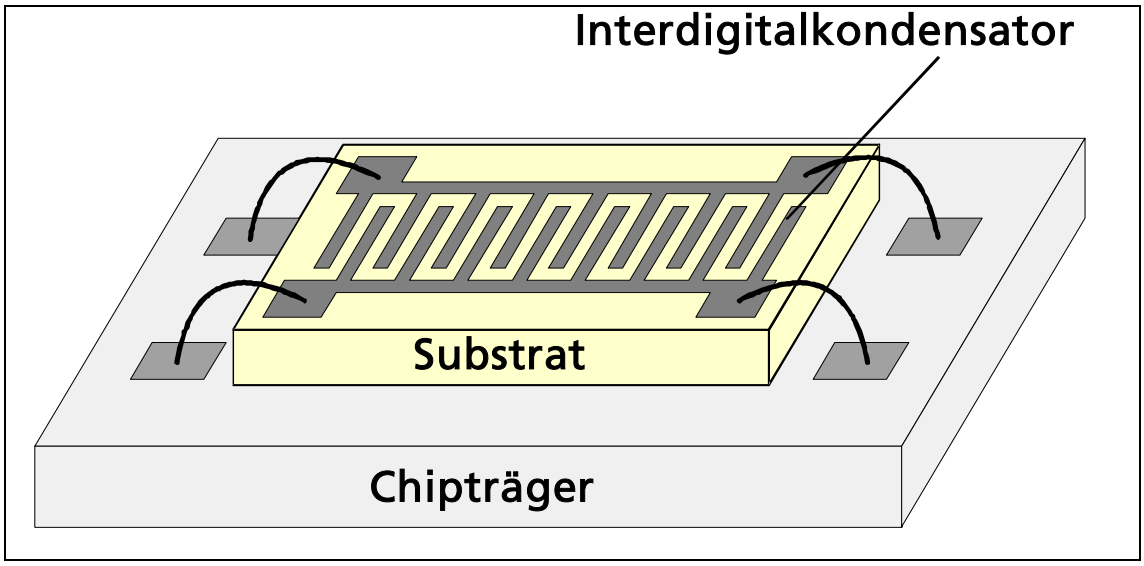

Abb. 3.2: Schemazeichnung zum Aufbau des am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelten Interdigital-Kondensators

3.4 Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor

Der am Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelte Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor zur Charakterisierung von Flüssigkeiten besteht im wesentlichen aus einem Quarzsubstrat (Sensorchip) auf dem, wie in Abb. 3.3 schematisch gezeigt, ein OFW-Bauelement und ein IDK nebeneinander aufgebracht sind. Um die Sensoroberfläche vor aggressiven Medien und Zerstörung durch mechanische Einwirkung zu schützen, ist die Oberfläche des Sensorchips mit einer dünnen Schicht aus Siliziumcarbid

passiviert. Auf der Rückseite des Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors ist ein Temperatursensor angebracht, mit dem die Temperatur am Messort aufgezeichnet werden kann. Das Signal des Temperatursensors wird über ein Widerstandsmessgerät ausgewertet. In Abb. 3.4 ist ein einsatzbereiter Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor gezeigt.

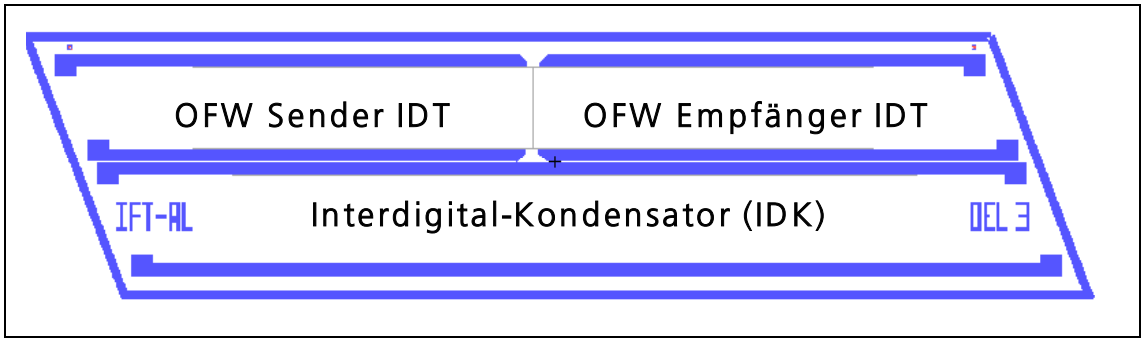

Abb. 3.3: Layout des Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors

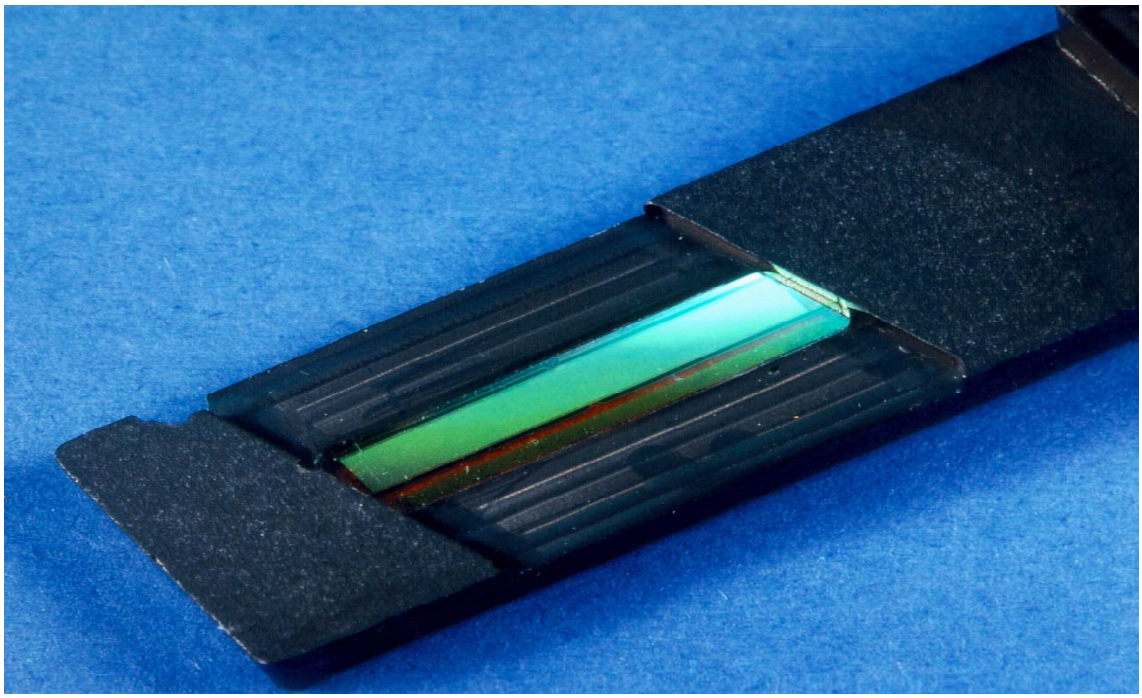

Abb. 3.4: Photo des Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors

3.5 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Die IR-Spektroskopie nimmt seit Jahrzehnten einen festen Platz in der Mineralölanalytik ein. Außer für rein analytische Zwecke wird sie in der Betriebsüberwachung und Prozesskontrolle eingesetzt. Sie erlaubt die quantitative Bestimmung des Additivgehaltes, ein Monitoring der Bildung von Abbauprodukten während der Nutzung des Öls sowie die Detektion von eingebrachten Verunreinigungen wie Wasser oder Glykol [14]. Einen umfassenden Überblick über die IR-Spektroskopie vor dem Hintergrund ihres Einsatzes in der Mineralölanalytik findet sich bei S. H. Kägler [26].

Der Einsatz einer ATR-Eintauchsonde (abgeschwächte Totalreflexion) erlaubt die Aufnahme von IR-Spektren direkt in Flüssigkeiten, die für IR-Strahlung nicht oder nur schlecht durchlässig sind, ohne dass eine aufwändige Probenvorbereitung erforderlich ist. Die ATR-Technik beruht auf der Totalreflexion von Licht an der Grenze von zwei Medien mit stark unterschiedlichen Brechungsindizes, wobei die Probe einen niedrigeren Brechungsindex aufweist als der ATR-Kristall. Das vom Kristall unter einem Winkel oberhalb des kritischen Winkels für Totalreflexion einfallende Licht bildet eine evaneszente Welle im Probenmedium, die dort absorbiert wird. Dadurch wird der reflektierte Strahl im Vergleich zum einfallenden Strahl abgeschwächt. Die Intensitätsänderung des reflektierten Strahls in Abhängigkeit von der Wellenlänge wird als Absorptionsspektrum aufgezeichnet und enthält Informationen über Art und Gehalt der absorbierenden Spezies an der Grenzfläche.

3.6 Cyclo-Voltammetrie (CV)

Die Cyclo-Voltammetrie ist ein Analyseverfahren, mit dem die elektro-chemischen Eigenschaften von Flüssigkeiten untersucht werden können. Dazu wird ein dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf an der Arbeitselektrode vorgegeben und das resultierende Strom-Potential-Diagramm registriert. Typischerweise wird mit einem 3-Elektroden-Sensor gemessen (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode). Befinden sich bei der Aufnahme des Diagramms keine Stoffe in der Lösung, welche im Potentialbereich zwischen den Umkehrpotentialen elektrochemisch umgesetzt werden können, so entsprechen die beobachteten Ströme dem Auf- und Abbau von Wasserstoff- und Sauerstoff-Chemisorptionsschichten an den Elektroden. Enthält der Elektrolyt eine elektrochemisch aktive Spezies, so über-

lagert sich den Deckschichtströmen die Strom-Spannungs-Charakteristik der entsprechenden Elektrodenreaktion [27].

Die Cyclo-Voltammetrie hat in Form der Ruler-Technik vor einigen Jahren Einzug in die Mineralölanalytik gehalten. Mit der Ruler-Technik kann vor allem die Güte von Schmiermitteln hinsichtlich Oxidationsstabilität und Additivreserve bestimmt werden. Das Ruler-Gerät ist tragbar und erlaubt damit Aussagen über die Restnutzungsdauer von gebrauchten Ölproben vor Ort [5, 6]. Die Durchführung einer Analyse erfordert einen einfachen Probenvorbereitungsschritt. Die Additive werden zunächst mit einem alkoholischen Lösungsmittel, das einen gelösten Elektrolyten enthält, durch Schütteln aus der Ölprobe extrahiert. Es bilden sich zwei Phasen. Die Ölphase setzt sich ab. Die eigentliche Messung erfolgt dann in der überstehenden Lösungsmittelphase [28].

Obwohl zwischen der Aufarbeitungsfähigkeit einer Altölprobe und ihrem Gehalt an redoxaktiven Substanzen kein offensichtlicher Zusammenhang besteht, sollte im Rahmen der durchgeführten Studie untersucht werden, ob durch cyclo-voltammetrische Messungen in unverdünnten Altölen Informationen gewonnen werden können, die dazu beitragen, diese Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit zu klassifizieren.

3.7 Visuelle Merkmale

Neben den technisch gewonnenen Messdaten können auch visuelle Merkmale der Probe wie die Farbe, die Zahl der Phasen etc. in die Beurteilung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit mit einfließen.

3.8 Signalverarbeitung

Üblicherweise werden Messdaten von Sensoren nach einem feststehenden Modell, das aus a priori Wissen abgeleitet wird, ausgewertet. Beispielsweise wandelt ein Multimeter bei der Widerstandsmessung den gemessenen Wert der Spannung U bei einem eingeprägten Strom I nach dem Ohmschen Gesetz $R = U/I$ in einen Widerstand R um. Eine Validierung dieses Zusammenhangs ist, sofern die Messung von Strom und Spannung nach den Regeln der Technik erfolgt, unnötig, da das Ohmsche Gesetz seit langem zum Stand der Technik gehört. Begrenzungen des Messverfahrens (z.B. zu geringer Strom) sind ebenso bekannt wie die Querempfindlichkeit der Widerstandsmessung zur Temperatur.

Mit standardisierten Messverfahren gewonnene Größen werden häufig zur Beurteilung von Stoffen verwendet. Beispielsweise dient die Kontrolle der Leitfähigkeit zur Klassifikation von VE-Wasser (voll entsalztes Wasser). Ein Messgerät zur Klassifikation von VE-Wasser arbeitet direkt mit der Ausgangsspannung der Messschaltung und rechnet daraus intern über eine physikalische Gesetzmäßigkeit den Leitwert aus. In Abhängigkeit von einem vordefinierten Grenzwert kann damit die Güte des VE-Wassers bestimmt werden. In diesem Fall sichert prinzipiell die Rückführbarkeit des Messergebnisses auf eine physikalische Größe die Sicherheit des Bewertungsergebnisses des Geräts.

Sind nun physikalische und chemische Kriterien zur Bewertung eines Stoffes nicht bekannt oder nicht auf einfachem Wege messbar, so kann ein derartiges Messgerät nicht konstruiert werden. Allerdings kann man Hypothesen aufstellen, welche physikalischen und chemischen Größen oder, etwas weiter gefasst, welche Messverfahren sinnvolle Informationen zur Bewertung des Stoffes oder des Systems liefern. Einige wichtige für Altöle relevante Größen und Messverfahren sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Eine weitere methodische Schwierigkeit ist n, dass ein Zusammenhang vermutet wird, aber noch keineswegs gesichert ist. Dass damit noch keine Formel bzw. kein Algorithmus zur Auswertung der Messdaten zur Einteilung der Altöle nach Tabelle 3.1 zur Verfügung steht, wie dies beispielsweise bei dem Messgerät für das VE-Wasser der Fall ist, ist trivial.

In einem solchen Fall können die Möglichkeiten der (multivariaten) Statistik genutzt werden, um zu prüfen, ob die vermuteten Zusammenhänge bestehen und um ggf. Modelle für eine Verknüpfung der Messwerte mit den Eigenschaften des Stoffes aufzustellen [29, 30]. Dieses Vorgehen ist dem üblichen wissenschaftlichen Vorgehen ähnlich, bei welchem ebenfalls durch Versuche bestimmte formelmäßige Zusammenhänge erhärtet werden. Die multivariate Statistik ist eine systematische Vorgehensweise zur Erkennung von Zusammenhängen, zur Bewertung von Hypothesen und zur Bildung von Modellen. Die postulierten Zusammenhänge und Modelle müssen natürlich wissenschaftlich plausibel sein und statistisch validiert werden. In der Regel erfolgt bereits bei der Auswahl der Messverfahren eine Prüfung auf die wissenschaftliche Plausibilität.

Bei der statistischen Betrachtung ist es nun unerheblich, welche physikalische bzw. chemische Größe die Messwerte darstellen, da es sich um ein Rechenverfahren handelt. Die

Eingangsdaten für eine statistische Untersuchung müssen allerdings bestimmte Grundvoraussetzungen erfüllen. So müssen von dem Objekt grundsätzlich mehrere Beobachtungen (Messungen) durchgeführt werden, die auch mehrere Aspekte (Variable) umfassen. Spektren, wie IR- oder Impedanz-Spektren, erfüllen natürlich diese Voraussetzung. Sie verfügen in der Regel über eine große Anzahl von Frequenzen (Variablen), für die jeweils ein Messwert bereitsteht. Formal wird ein Spektrum in einem (Mess-)Vektor zusammengefasst.

Eindimensionale Daten, wie z. B. der Messwert des OFW-Sensors können nicht direkt ausgewertet, sondern müssen mit anderen eindimensionalen Variablen (z. B. Dichte, Farbe, etc.) verknüpft werden. Ferner ist eine Verknüpfung von eindimensionalen Messdaten mit mehrdimensionalen Messdaten (wie sie der IDK-Sensor liefert) direkt nicht möglich. Bei der Verknüpfung von Messdaten ist weiterhin zu beachten, dass mit der Anzahl der Messwerte (Messvektor) auch das Messverfahren gewichtet wird. Ähnliche Regeln gelten natürlich auch für die Anzahl der Proben, der Messungen usw., die generell nach statistischen Gesichtspunkten ausgewählt werden müssen. Eine Abweichung von der notwendigen statistischen Ausgewogenheit kann das Ergebnis verfälschen.

Die multivariate Statistik arbeitet mit Verfahren der Matrizenrechnung, ist also linear und robust. Diese Verfahren werden Hauptkomponentenanalyse (principal component analysis – PCA) genannt. Mathematisch ist es die Transformation des Vektorraumes, der durch die Variablen aufgespannt wird in ein neues Basissystem, den Hauptkomponentenraum. Die Transformation wird so durchgeführt, dass die erste Basiskomponente (Hauptkomponente) in die Richtung der größten Varianz der Messwerte zeigt, die zweite Hauptkomponente in die Richtung der zweitgrößten Varianz der Messwerte u.s.w.. Mathematisch handelt es sich um eine Eigenvektoranalyse; die Eigenwerte entsprechen der Varianz.

Durch diese Transformation werden Strukturen deutlicher sichtbar als bei der klassischen Auftragung der Spektren. Unterscheiden sich die untersuchten Stoffgemische beispielsweise durch das Vorhandensein einer bestimmten Substanz, so kann man, falls das Messverfahren richtig ist, die beiden Stoffgemische anhand unterschiedlicher Cluster im Hauptkomponentenraum unterscheiden. Unterscheiden sich die Stoffgemische beispielsweise dadurch, dass sie eine Substanz in unterschiedlichen Konzentrationen enthalten, so wird man, wenn die Konzentrationsunterschiede gering sind, keine eindeutige Clusterung mehr beobachten. In diesem Fall kann man versuchen, durch eine lineare Regression über die

wichtigsten Hauptkomponenten eine Regressionsformel zu finden, die die Konzentration berechnet (Partial Least Square, PLS). Zur Berechnung der Regressionsformel ist allerdings die Kenntnis der Konzentration der Substanz bei einem Teil der Proben notwendig (Kalibrierung).

Das PLS Verfahren kann auch zur Diskriminanzanalyse verwendet werden, indem den Klassenmitgliedern der Wert 1, allen anderen der Wert 0 zugewiesen wird (PLS-DA). Vorteil dieses Verfahrens gegenüber einer Clusteranalyse im Hauptkomponentenraum ist, dass durch die Parametrisierung die Hauptkomponenten, die nicht zum Ergebnis beitragen, unterdrückt werden.

Grundsätzlich ist zu beachten, dass die mit der multivariaten Statistik erzielten Ergebnisse empirische Ergebnisse sind. Es ist daher in jedem Fall zu validieren, ob die erzielten Ergebnisse einen realen Zusammenhang darstellen und keine Artefakte sind, z. B. infolge gleichlaufender Temperaturänderungen bei der Messung. Diese Validierung ist im Gegensatz zur klassischen Auswertung unter Verwendung bekannter (und damit implizit validierter) physikalischer und chemischer Größen ein zusätzlicher Aufwand, der bei der Etablierung derartiger Verfahren berücksichtigt werden muss.

4 Material und Methoden

4.1 Ölproben

Von der Firma BP wurden 9 verschiedene neuwertige Schmierölprodukte (Frischölcharge) und von der Mineralölraffinerie Dollbergen 26 Altölproben bereit gestellt. Von diesen 26 Altölproben wurden 11 Proben so ausgewählt, dass sie einer bestimmten charakteristischen Anfallstelle oder einer bestimmten charakteristischen Zusammensetzung zuzuordnen sind (Altölcharge 1). Die restlichen 15 Altölproben stellen Beispiele für aufarbeitungsfähige, bedingt aufarbeitungsfähige bzw. nicht aufarbeitungsfähige Altölproben dar, wie sie im täglichen Routinebetrieb bei der Mineralölraffinerie Dollbergen angeliefert werden (Altölcharge 2). Wie die 26 Altöle von der Mineralölraffinerie Dollbergen bezüglich ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifiziert wurden, ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Eine Übersicht über alle untersuchten Ölproben befindet sich in Anhang 1.

Tabelle 4.1 Klassifizierung der Altölproben in die Altölkategorien auf Basis standardisierter Labormethoden durch die Mineralölraffinerie Dollbergen

Altölkategorie	Nummer der Altölprobe
aufarbeitungsfähige Altöle	1, 2, 3, 13, 14, 15, 16, 23, 24
Bedingt aufarbeitungsfähige Altöle	4, 17, 18, 19, 25
nicht aufarbeitungsfähige Altöle	5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 20, 21, 22, 26

4.2 Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor

4.2.1 Aufbau und Gehäusung der Sensoreinheit

Die Sensoreinheit besteht aus einem Quarzsubstrat, auf dem ein OFW-Bauelement und ein IDK nebeneinander aufgebracht sind. Das Substrat ist auf eine schmale Leiterplatte aufgeklebt und über Bonddrähte elektrisch kontaktiert. Die Verbindung zur Auswerteelektronik wird über Kabel, die an die Leiterplatte angeschlossen sind, hergestellt. Die Gehäusung von Träger und Sensorchip erfolgt durch Verguss mit schwarzem Gießharz. Über dem Quarzsubstrat ist ein Fenster in dem Gehäuse ausgespart, das den ungehinderten Zugang

von Flüssigkeiten an die sensitive Fläche erlaubt. Auf der Rückseite der Leiterplatte ist ein PT1000 Temperatursensor angebracht.

4.2.2 Prüfung der Sensoreinheit

Alle im Rahmen der Studie durchgeführten OFW-/IDK-Messungen wurden mit der Sensoreinheit C6-89 durchgeführt. Sie wurde während des Messbetriebes regelmäßig auf ihre Funktionsfähigkeit geprüft. Als Prüfmedium diente Toluol p.a. (Fluka).

4.2.3 Messaufbau

Der Messaufbau ist in Abb. 4.1 schematisch dargestellt und besteht aus der Sensoreinheit, der OFW-Ansteuerelektronik, einem Frequenzzähler (Kontron), einem Scanner (Keithley) zur Auswertung des Temperatursensorssignals und zur Messung der OFW-Spannung, einem Impedanzanalysator (Schlumberger 1260) und einem Temperaturbad (Schott).

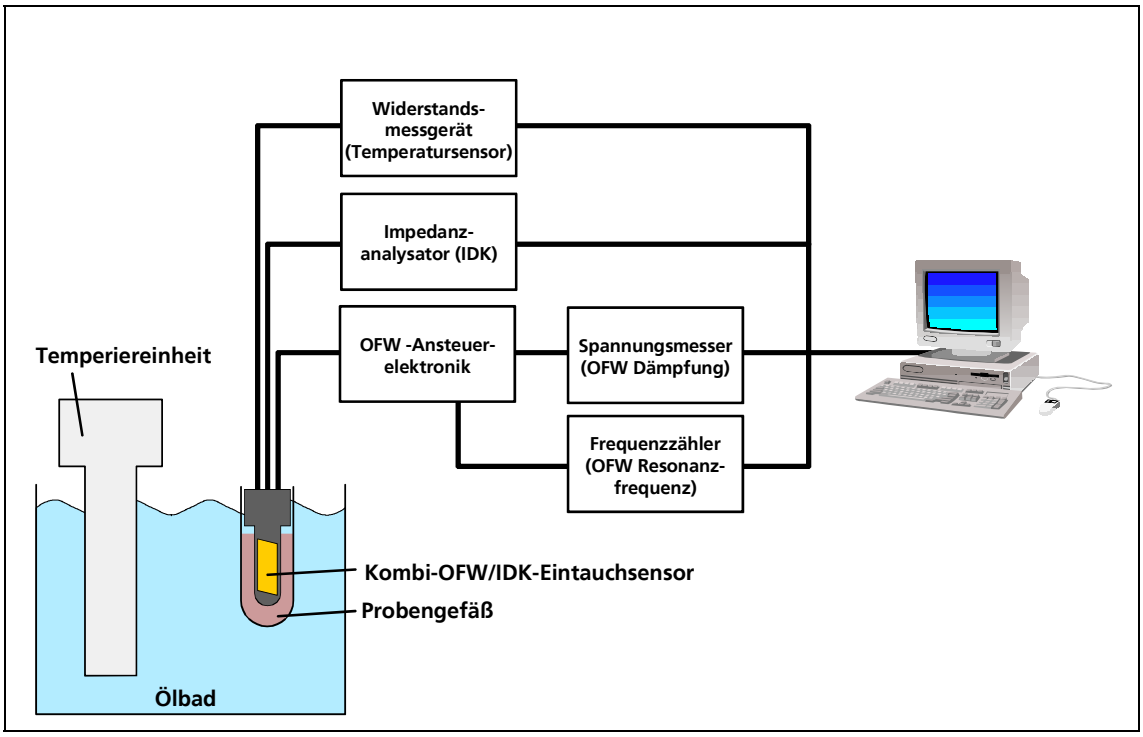

Abb. 4.1: Schemazeichnung des Messaufbaus zum Betrieb des Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors

4.2.4 Messablauf

Die Sensoreinheit wurde bei allen Messungen direkt in die Ölprobe getaucht. Die Temperierung der Probe erfolgte stets zusammen mit der eingetauchten Sensoreinheit. Vor jeder neuen Probe, bzw. am Ende eines Messtages wurde die Sensoreinheit zunächst mit einer speziellen Reinigungslösung (Shellsol) und anschließend mit Ethanol von anhaftendem Öl gesäubert und dann mit Stickstoff trocken geblasen.

4.2.4.1 Funktionstest

Zur Überprüfung ihrer Funktionsfähigkeit wurde die Sensoreinheit in Toluol getaucht und 15 min lang auf 25° C temperiert. Anschließend wurden das Frequenz- und Dämpfungssignal über 100 Messpunkte aufgezeichnet (OFW-Messung 1) und nacheinander sieben Impedanzspektren (IDK-Messung 1 - 7) im Frequenzbereich zwischen 5 und 100 000 Hz aufgenommen. Abschließend wurden Frequenz und Dämpfung ein zweites Mal über 100 Messpunkte aufgezeichnet (OFW-Messung 2).

4.2.4.2 Messprotokoll 1

Die zu messende Ölprobe (ca. 30 ml) wurde sorgfältig durchmischt und in einem Wasserbad 60 min lang auf 40° C bzw. auf 50° C temperiert. Anschließend wurden das Frequenz- und das Dämpfungssignal über jeweils 100 Messpunkte (1 Messwert/3 s) aufgezeichnet (OFW-Messung 1). Parallel dazu wurde ein Impedanzspektrum (IDK-Messung 1) im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 1 GHz (500 Messpunkte; Dauer ca. 18 min) aufgenommen. Nach der Aufnahme des Impedanzspektrums wurden das Frequenz- und das Dämpfungssignal jeweils noch einmal über 100 Messpunkte aufgezeichnet (OFW-Messung 2).

4.2.4.3 Messprotokoll 2

Die zu messende Ölprobe (ca. 30 ml) wurde durchmischt und in einem Wasserbad 60 min lang auf 40° C temperiert. Anschließend wurde die Probe erneut durchmischt und das Frequenz- und das Dämpfungssignal über jeweils 100 Messpunkte aufgezeichnet (OFW-Messung 1). Parallel dazu wurden unmittelbar nacheinander sieben Impedanzspektren (IDK-Messung 1 - 7) im Frequenzbereich zwischen 5 und 100 000 Hz (35 Messpunkte; Dauer ca. 5 min/Messung) aufgenommen. 30 min nach Abschluss der ersten Frequenz-

und Dämpfungsmessung wurden beide Signale noch einmal über 100 Messpunkte aufgezeichnet (OFW-Messung 2). Dabei wurde die Ölprobe nicht mehr durchmischt.

4.3 IR-Spektroskopie

Zu allen Altölproben lieferte die Mineralölraffinerie Dollbergen jeweils sieben IR-Spektren in elektronisch lesbarer Form. Die Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer der Firma Shimadzu und einer ATR-Sonde (FTIR-8300, Graseby Specac ATR horizontal mit 45° ZnSe-Kristall) im Wellenzahlenbereich zwischen 4000 und 600 cm^{-1} aufgenommen.

4.4 Cyclo-Voltammetrie

Zur Durchführung der cyclo-voltammetrischen Messungen wurde eine in Kunststoff eingefasste Platinelektrode mit einfachem Aufbau (Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Bezugselektrode) verwendet, die über ein Adapterkabel an einen Potentiostaten (µAutolab, Eco Chemie, Niederlande) gekoppelt ist. Zur Aufnahme eines Cyclo-Voltagramms wurde die Elektrode in die Ölprobe getaucht und das Messprogramm gestartet. Es wurden 42 Messzyklen in einem Potentialfenster von –1 V bis + 1 V mit dem Startpotential von 0 V abgefahren. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit betrug 0,6 V/s und die Abtastrate 0,006 V. Da sich das System erst equilibrieren muss, wurden die ersten zwei Zyklen nicht in der Auswertung berücksichtigt. Zur Reinigung wurde die Elektrode mit einem Tuch abgewischt und anschließend zunächst mit Shellsol und dann mit Ethanol abgespült. Anschließend wurde die Elektrode in destilliertes Wasser getaucht und mit einem speziellen Elektrodenreinigungsprogramm, bei dem mehrere Spannungen durchlaufen wurden, gereinigt.

Ähnlich wie die Impedanzspektren weisen die Cyclo-Voltagramme nur eine geringe Strukturierung auf, die zudem wegen der komplexen Zusammensetzung schwierig zu interpretieren sind. Eine Auswertung mit multivariater Signalverarbeitung würde sich daher anbieten.

4.5 Visuelle Merkmale

Damit visuelle Merkmale der Altöle wie Farbe, Zahl der Phasen etc. in die multivariate Signalverarbeitung mit einfließen können, müssen sie numerisiert werden. Dazu muss der Beobachter seinen optischen Eindruck z. B. durch die Vergabe von Noten bewerten. Da

ein solcher Eindruck immer subjektiv ist, reicht in der Praxis eine grobe Rasterung der Merkmale aus.

4.6 Signalauswertung

4.6.1 Graphisch

4.6.1.1 OFW-Signale

Das Frequenz- bzw. das Dämpfungssignal wurde als der Mittelwert über 100 Einzelmesswerte ermittelt und jeweils über die Ölprobe aufgetragen. Die relative Standardabweichung RS (RS = Standardabweichung x 100/ Mittelwert) über diese 100 Werte ist für Toluol beim Frequenzsignal in der Regel < 0,0001%, beim Dämpfungssignal in der Regel < 0,1 %.

4.6.1.2 Impedanzspektren

Wie Abb. 4.2 beispielhaft am Impedanzspektrum der Altölprobe „Spaltöl mittlerer Wassergehalt“ zeigt, sind Impedanzspektren im Gegensatz z. B. zu IR-Spektren kaum strukturiert, d. h. sie besitzen wenig Minima und Maxima und weisen selten mehr als 2 oder 3 Wendepunkte auf. Für eine erste, sehr grobe Auswertung der Impedanzspektren kann die Phase daher bei 3 „charakteristischen“ Frequenzen bestimmt und in einem xyz-Koordinatensystem aufgetragen werden. Die erste Schwierigkeit bei dieser Art der Auswertung besteht darin, zu bestimmen, was „charakteristische“ Frequenzen sind. Eine Auswertung der Impedanzspektren sollte daher immer auch mit Methoden der multivariaten Signalverarbeitung erfolgen.

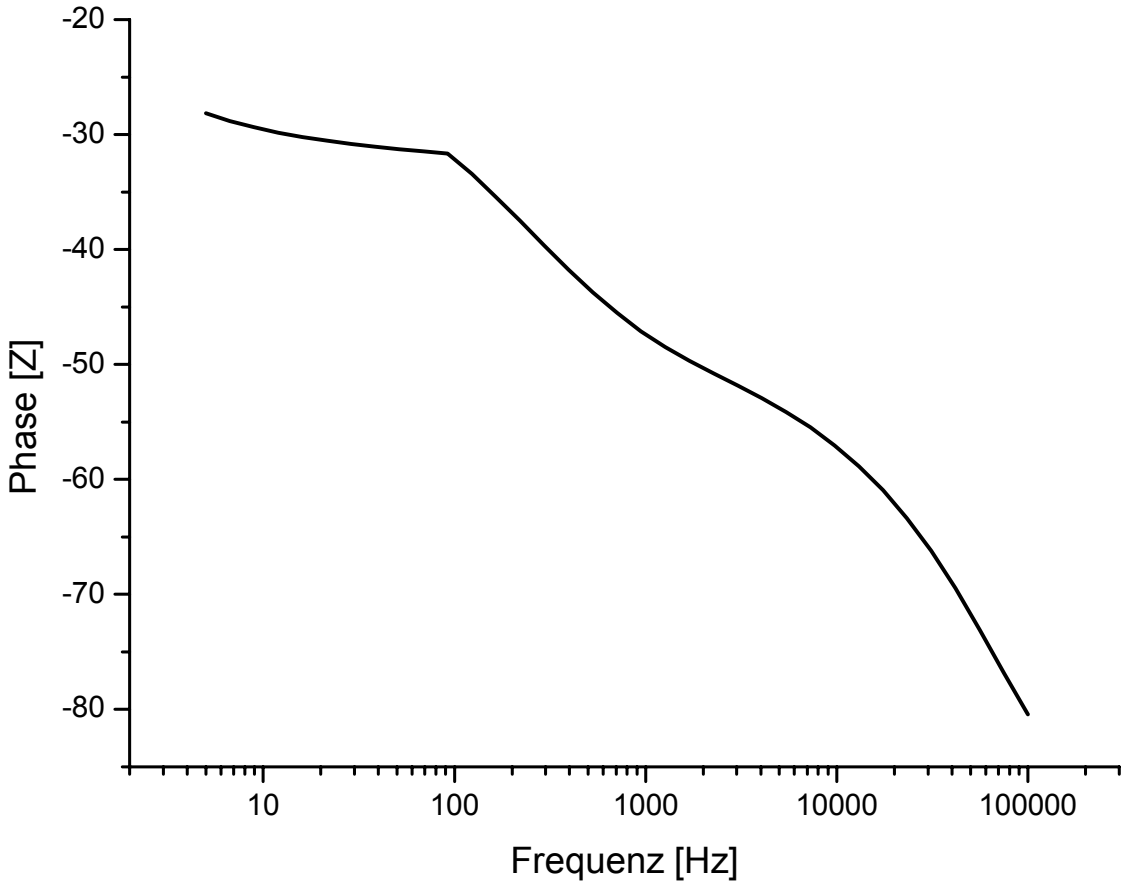

Abb. 4.2 Impedanzspektrum der Altölprobe „Spaltöl mittlerer Wassergehalt“

4.6.2 Multivariate Signalverarbeitung

4.6.2.1 OFW-Signale, visuelle Merkmale

Da es sich bei den OFW-Sensordaten und den visuellen Merkmalen um eindimensionale Größen und nicht um Messvektoren wie z. B. bei den Impedanzspektren handelt, ist eine Einbindung der Daten in die multivariate Signalverarbeitung zunächst nur in Kombination mit anderen eindimensionalen Daten möglich.

4.6.2.2 Impedanz- und IR-Spektren

Impedanzspektren werden üblicherweise mit Ersatzschaltbildern modelliert, deren Elemente z. B. verschiedenen chemischen Prozessen an Oberflächen und in der Flüssigkeit zugeordnet werden können. Darunter sind auch Dielektrizitätszahl und Leitfähigkeit der

Flüssigkeit. Eine derartige Modellierung erscheint bei Altölen wegen der Komplexität des Ersatzschaltbildes im Rahmen des Projektes als nicht lösbar. Die Umrechnung der Messwerte in Dielektrizitätszahl und Leitfähigkeit anhand eines einfachen Modells wird mit Sicherheit dem Informationsgehalt des Spektrums nicht gerecht.

Eine klassische Analyse der IR-Spektren wurde nicht durchgeführt, da die einzelnen Komponenten, die zu der Struktur der Spektren beitragen, und ihr Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitbarkeit, a priori nicht bekannt sind.

Die Auswertung der Impedanz- und IR-Spektren mit der multivariaten Statistik ist daher gerechtfertig. Zur Auswertung der Spektren wurde die multivariate Signalverarbeitung herangezogen. Sie wurde mit dem Programm SIMCA P 9.0 (Umetrics, Schweden), durchgeführt. Bei der Auswertung der Daten wurde nicht zwischen Altölcharge 1 und Altölcharge 2 unterschieden.

5 Ergebnisse

5.1 Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensor

5.1.1 Prüfung der Sensoreinheit

Die Prüfung der Sensoreinheit auf Funktionsfähigkeit wurde, wie in Kapitel 4.2.4.1 beschrieben, jeweils einmal vor und einmal während der Messung der Schmierölcharge und der beiden Altölchargen mit Toluol durchgeführt. Die Ergebnisse der 6 Funktionsfähigkeitsprüfungen sind für das Dämpfungs- und Frequenzsignal sowie für das Phasensignal bei 1 000 Hz in Form der Mittelwerte, Standardabweichungen und relative Standardabweichungen in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Funktionsfähigkeitsprüfung

	Dämpfungssignal [V]	Frequenzsignal [Hz]	Phase (1 000Hz) [Z]
$\bar{x}$	0,9099[1)]	7,77479E7[1)]	-84,87[2)]
σ	0,0044[1)]	0,00038E7[1)]	0,75[2)]
RS	0,5 %[1)]	0,005 %[1)]	0,9 %[2)]

[1)] über OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2; [2)] IDK-Messung 7

Da die relative Standardabweichung für das Dämpfungs- und das Phasensignal unter 1 % und die relative Standardabweichung für das Frequenzsignal unter 0,01 % blieb, war die Funktionsfähigkeit der Sensoreinheit über den gesamten Messzeitraum gewährleistet.

5.1.2 Schmierölprodukte

Die Streuung der Sensorsignale des Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors bei wiederholter Messung unter konstanten Versuchsbedingungen ist ein wesentlicher Parameter um die Qualität der Messergebnisse beurteilen zu können. Daher wurden in einer ersten Versuchsreihe anhand von zwei Schmierölprodukten die Reproduzierbarkeit der OFW-/IDK-Messungen untersucht. Die Schmieröle neigen anders als die Altölproben nicht zur Entmischung und garantieren daher eine homogene Zusammensetzung des Messmediums.

Die Versuchsreihe bestand für beide Schmierölprodukte aus jeweils sechs Messreihen, die an zwei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt wurden. Der Ablauf einer Messreihe

erfolgte wie in Messprotokoll 2 beschrieben. Die Messergebnisse sind für das Dämpfungs- und Frequenzsignal sowie für das Phasensignal bei 1 000 Hz in Form der Mittelwerte, Standardabweichungen und relative Standardabweichungen der OFW-Messungen 1 und 2 und der IDK-Messung 7 in Tabelle 5.2a für „Universal Motoröl SAE 10W-40“ und in Tabelle 5.2b für „Hydrauliköl“ zusammengefasst. OFW-Messung 1 spiegelt den Zustand der Ölprobe unmittelbar nach der Durchmischung, OFW-Messung 2 den Zustand der Ölprobe nach 30 min Ruhe wider.

Tabelle 5.2a: Zusammenfassung der Messergebnisse mit dem Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors für Universal Motoröl SAE 10W-40

	Dämpfungssignal [V]	Frequenzsignal [Hz]	Phase (1 000Hz) [Z]
$\bar{x}$	1,5805[1)]/1,5754[2)]	7,76416E7[1)]/7,76420E7[2)]	-83,71[3)]
σ	0,0039[1)]/0,0043[2)]	0,00028E7[1)]/0,00027E7[2)]	0,88[3)]
RS	0,3 %[1)]/0,3 %[2)]	0,004 %[1)]/0,004 %[2)]	1,1 %[3)]

[1)] OFW-Messung 1; [2)] OFW-Messung 2; [3)] IDK-Messung 7

Tabelle 5.2b: Zusammenfassung der Messergebnisse mit dem Kombi-OFW-/IDK-Eintauchsensors für Hydrauliköl

	Dämpfungssignal [V]	Frequenzsignal [Hz]	Phase (1 000Hz) [Z]
$\bar{x}$	1,5531[1)]/ 1,5503[2)]	7,76364E7[1)]/7,76370E7[2)]	-81,97[3)]
σ	0,0079[1)]/ 0,0059[2)]	0,00013E7[1)]/0,00014E7[2)]	0,85[3)]
RS	0,5 %[1)]/0,4 %[2)]	0,002 %[1)]/0,002 %[2)]	1,0 %[3)]

[1)] OFW-Messung 1; [2)] OFW-Messung 2; [3)] IDK-Messung 7

Die Messergebnisse zeigen, dass die Streuung der gemessenen Sensorsignale über die 6 Messreihen im wesentlichen den bei der Funktionsfähigkeitprüfung ermittelten Werten entspricht (vgl. Tabelle 5.1). Die Differenz der Mittelwerte zwischen OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 ist, da die Proben nicht zur Entmischung neigen, wie erwartet, bei beiden Ölen sowohl für das Frequenz- als auch für das Dämpfungssignal sehr gering und liegt größenordnungsmäßig im Bereich der Messwertstreuung.

Die Ermittlung der OFW-/IDK-Sensorsignale für die 9 Schmierölprodukte erfolgte wie in Messprotokoll 1 beschrieben. Um den Einfluss der Temperatur auf die Messsignale einschätzen zu können, wurde jede Schmierölprobe bei 40° C und bei 50° C vermessen. Die Messergebnisse für das Dämpfungs- und Frequenzsignal sind in Form der Mittelwerte und Standardabweichungen über die OFW-Messungen 1 und 2 in Abb. 5.1a und 5.1b graphisch dargestellt. In Abb. 5.1c sind die Dämpfungssignale gegen die Frequenzsignale bei 40° C Temperatur aufgetragen. Abb. 5.2a und 5.2b zeigen die Phasensignale der Schmierölproben bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz bei 40° C bzw. bei 50° C.

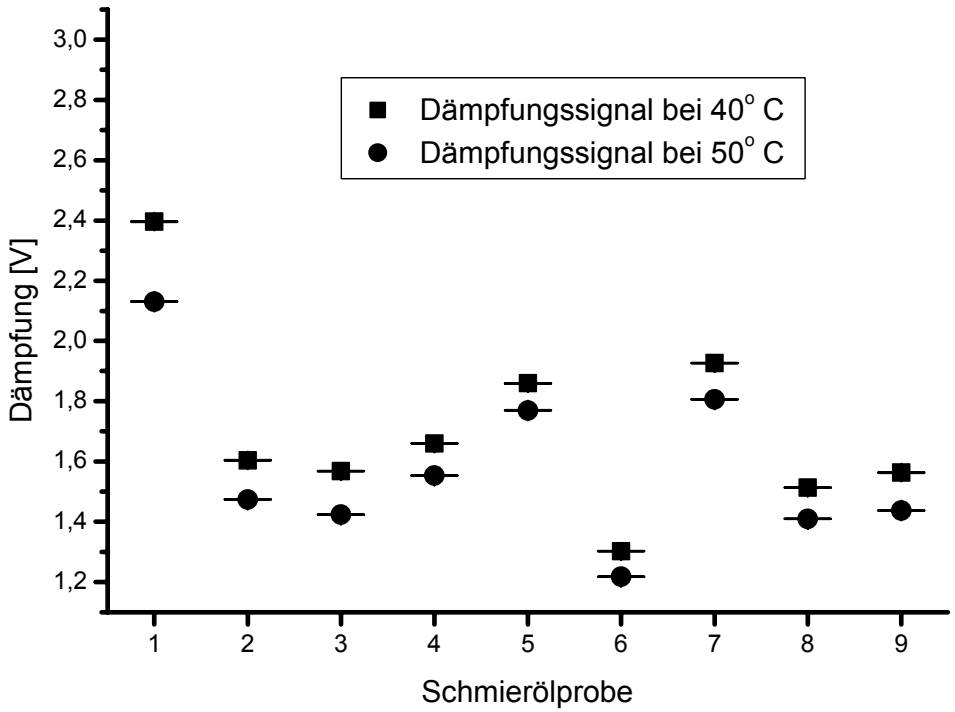

Abb. 5.1a Mittelwerte und Standardabweichungen der Dämpfungssignale der 9 Schmierölprodukte bei 40° C und bei 50° C. Gemittelt wurde jeweils über OWF-Messung 1 und OWF-Messung 2.

Die Dämpfungssignale der Schmierölprodukte (Ausnahmen: „Getriebeöl“ und „Synthetisches PAO-Grundöl“) liegen bei 40° C im Bereich zwischen 1,5 V und 1,9 V. Bei einer Temperaturerhöhung um 10° C verschiebt sich dieser Bereich um ungefähr 0,15 V nach unten. Ursache für diesen Effekt ist letztendlich die starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität, die wesentlich in das Dämpfungssignal mit eingeht. Trägt man die Dämpfungssignale bei 40° C gegen die Dämpfungssignale bei 50° C auf, so liegen alle Werte auf einer Geraden. Die Temperaturabhängigkeit des Dämpfungssignals ist weitgehend unab-

hängig von der stofflichen Zusammensetzung der Schmierölprodukte. Abb. 5.1a zeigt, dass eine Temperaturänderung um 10° C teilweise mehr Einfluss auf das Dämpfungssignal hat, als die Schmierölsorte (d. h. die stoffliche Zusammensetzung des Schmierölprodukts).

Die Frequenzsignale der Schmierölprodukte liefern ein ähnliches Bild. Auch hier liegen die Signalwerte bis auf die zwei Ausnahmen „Getriebeöl" und „Synthetisches PAO-Grundöl" eng beisammen. Die Temperatur der Probe hat indirekt über die Viskosität ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Signalwerte und überwiegt teilweise den Einfluss der Schmierölsorte.

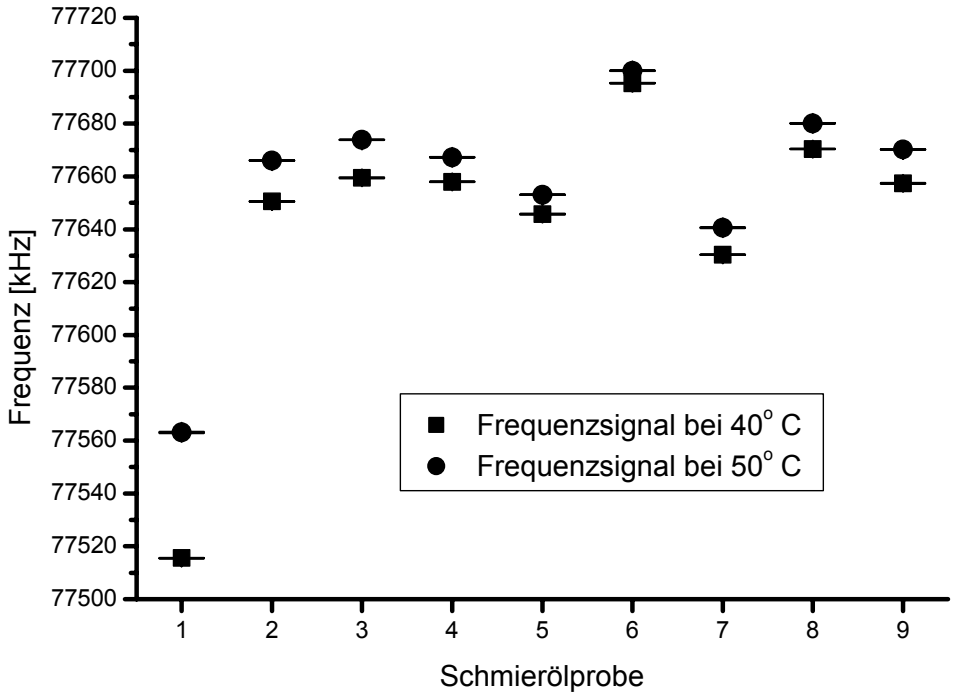

Abb. 5.1b Mittelwerte und Standardabweichungen der Frequenzsignale der 9 Schmierölprodukte bei 40° C und bei 50° C. Gemittelt wurde jeweils über OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2.

Trägt man die Dämpfungssignale gegen die Frequenzsignale bei konstanter Temperatur auf, liegen die Werte, wie Abb. 5.1 c zeigt, auf einer Gerade. Wie die Theorie erwarten lässt, liefern Frequenz- und Dämpfungssignal weitgehend redundante Informationen über die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Ölprobe. Eine Diskriminierung der Schmierölprodukte anhand der Frequenz- und/oder Dämpfungssignale ist nicht möglich.

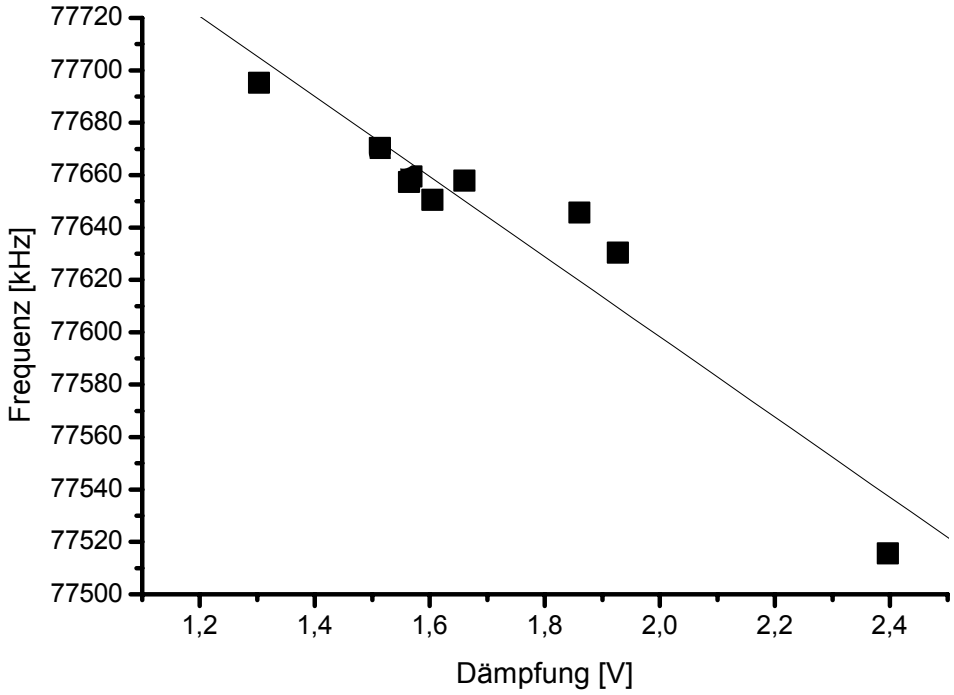

Abb. 5.1c xy-Diagramm in dem die Dämpfungssignale gegen die Frequenzsignale der 9 Schmierölprodukte bei 40° C aufgetragen sind.

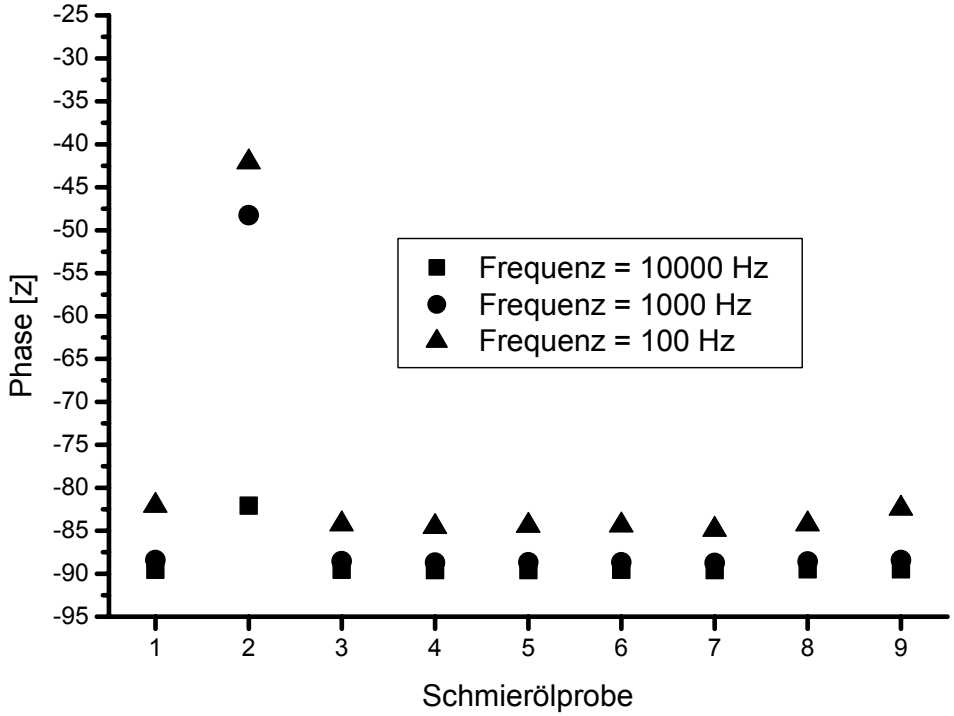

Abb. 5.2a Phasensignale der 9 Schmierölprodukte bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz. Die Temperatur der Ölproben betrug 40° C.

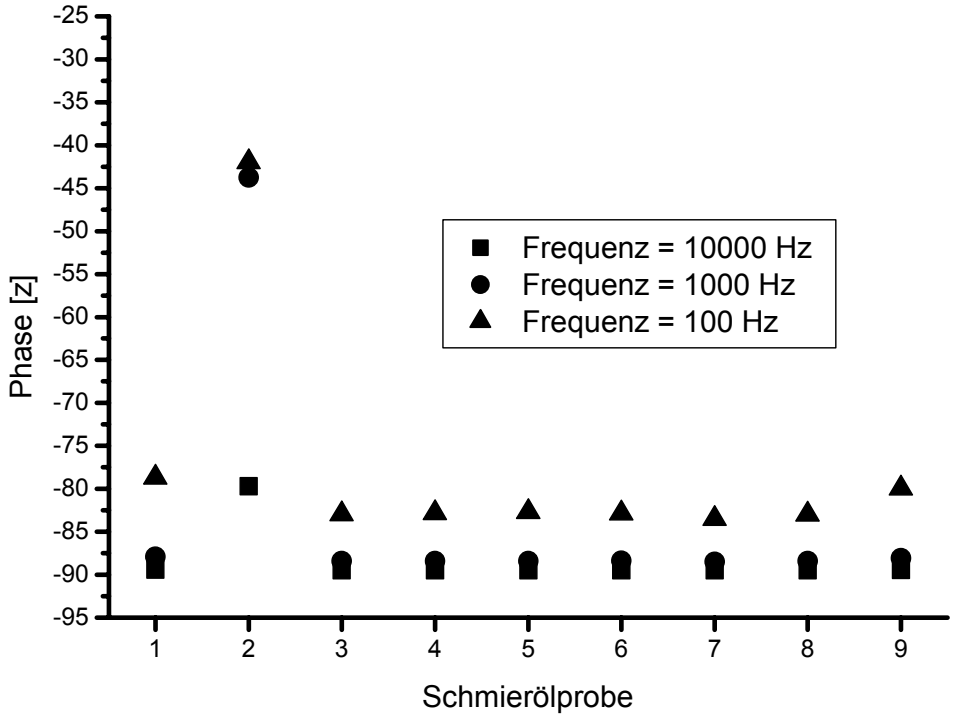

Abb. 5.2b Phasensignale der 9 Schmierölprodukte bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz. Die Temperatur der Ölproben betrug 50° C.

Da der IDK-Sensor physikalische Größen misst, die weniger stark von der Temperatur beeinflusst werden als die Viskosität sind die IDK-Signale, wie ein Vergleich der Abb. 5.2a und 5.2b zeigt, weit weniger temperaturabhängig als die OFW-Signale. Da die Phasensignale sich für alle Schmierölprodukte (Ausnahme: „Universal Motoröl SAE 10W-40“) bei allen drei Frequenzen um weniger als ± eine Einheit voneinander unterscheiden, ist eine Identifizierung der Schmierölprodukte bei dieser Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich.

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Versuchsreihe feststellen, dass die Informationen über die Eigenschaften einer Schmierölprobe, die in Form des Dämpfungs- bzw. Frequenzsignals und der elektrischen Impedanz bei wenigen Frequenzen mit dem OFW-/IDK-Sensorelement gewonnen werden, alleine nicht ausreichen, um Schmierölprodukte qualitativ zu analysieren.

5.1.3 Altöle

Da die Altölproben im Gegensatz zu den Schmierölprodukten oft aus 2 oder mehr Phasen bestehen und daher komplexe, schwer zu handhabende Messmedien sind, die zur Entmischung neigen, wurden die OFW-/IDK-Sensorsignale bei allen 26 Altölproben je 6mal aufgenommen. Der Ablauf einer Messreihe erfolgte wie in Messprotokoll 2 beschrieben. OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 sind im zeitlichen Abstand von ca. 30 min aufgenommen worden. Vor der OFW-Messung 1 wurde die Ölprobe durch Schütteln homogenisiert. Damit spiegelt OFW-Messung 1 den Zustand der Ölprobe unmittelbar nach der Durchmischung wider, während OFW-Messung 2 den Zustand der Ölprobe nach 30 min Ruhe erfasst.

5.1.3.1 Graphische Auswertung

Zunächst wurde anhand der Altölproben der Altölcharge 1 untersucht, ob sich die OFW-/IDK-Sensorsignale der Altölproben stärker voneinander unterscheiden als die OFW-/IDK-Sensorsignale der Schmierölprodukte. Die Messergebnisse für das Dämpfungs- und Frequenzsignal sowie für das Phasensignal bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz für die 11 Ölproben der Altölcharge 1 sind in Form der Mittelwerte und Standardabweichungen über alle 6 Messreihen für die OFW-Messungen 1 und 2 in Abb. 5.3a und Abb. 5.3b und für die IDK-Messung 7 in Abb. 5.4 graphisch dargestellt.

Vergleicht man die Dämpfungs- und Frequenzsignale der Altölproben aus Abb. 5.3a und 5.3b mit den Dämpfungs- und Frequenzsignalen der Schmierölproben aus Abb. 5.1a und 5.1b so zeigt sich, dass die Signalunterschiede zwischen den verschiedenen Schmierölprodukten und zwischen den verschiedenen Altölen ungefähr gleich groß sind. Die Messsignale der Schmieröle unterscheiden sich um ca. ± 0,2 V bzw. ± 20 kHz, die der Altöle ebenfalls um ca. ± 0,2 V bzw. um ± 25 kHz. Während bei den Schmierölen der Zeitpunkt der Messwertaufnahme keine Rolle gespielt (vgl. Tabellen 5.2a und 5.2b) hat, wie ein Vergleich der Messwerte von OFW-Messung 1 mit OFW-Messung 2 zeigt, hat der Zeitpunkt der Messwertaufnahme bei einigen Altölproben erheblichen Einfluss auf die Höhe des Messsignals. Dies lässt sich damit erklären, dass manche Altöle zwei oder mehr Phasen bilden, die sich mit der Zeit entmischen. Dieser Entmischungsvorgang wird vom OFW-Sensor detektiert und spiegelt sich in den z. T. unterschiedlichen Messwerten für OFW-Mes-

sung 1 und 2 wider. Dass die Altölproben zum Teil hochgradig inhomogen sind, lässt sich auch an der Größe der Fehlerbalken in Abb. 5.3a und 5.3b erkennen. Der relative Fehler der Dämpfungssignale liegt bei den Altölproben zwischen 0,2 %, was dem relativen Fehler, der für die Schmieröle ermittelt wurde, entspricht (vgl. Tabellen 5.2a und 5.2b) und steigt auf bis zu 8,5 % („Spaltöl mittlerer Wassergehalt") an. Beim Frequenzsignal liegen die Verhältnisse ähnlich. Hier liegt der relative Fehler je nach Altölprobe zwischen 0,002 % und 0,012 %.

Als Ergebnis dieser Versuchsreihe lässt sich nach der Auswertung der OFW-Sensorsignale festhalten, dass bei inhomogenen Altölproben der Durchmischungszustand einen ähnlich großen Einfluss auf die Messsignale hat wie die stoffliche Zusammensetzung der Probe. Somit ist eine Identifizierung der Altöle anhand des Dämpfungs- bzw. Frequenzsignals nicht möglich.

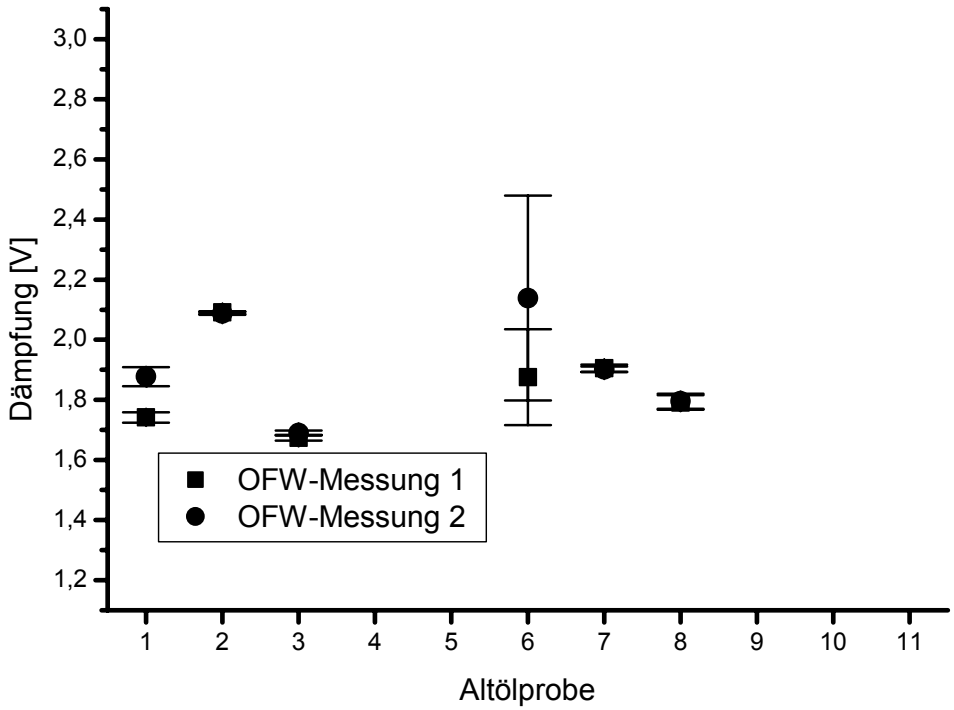

Abb. 5.3a Mittelwerte und Standardabweichungen der Dämpfungssignale für OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 der 11 Altölproben der Altölcharge 1. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen. Die Altölproben, bei denen keine Messwerte eingetragen sind, lieferten keine auswertbaren Sensorsignale.

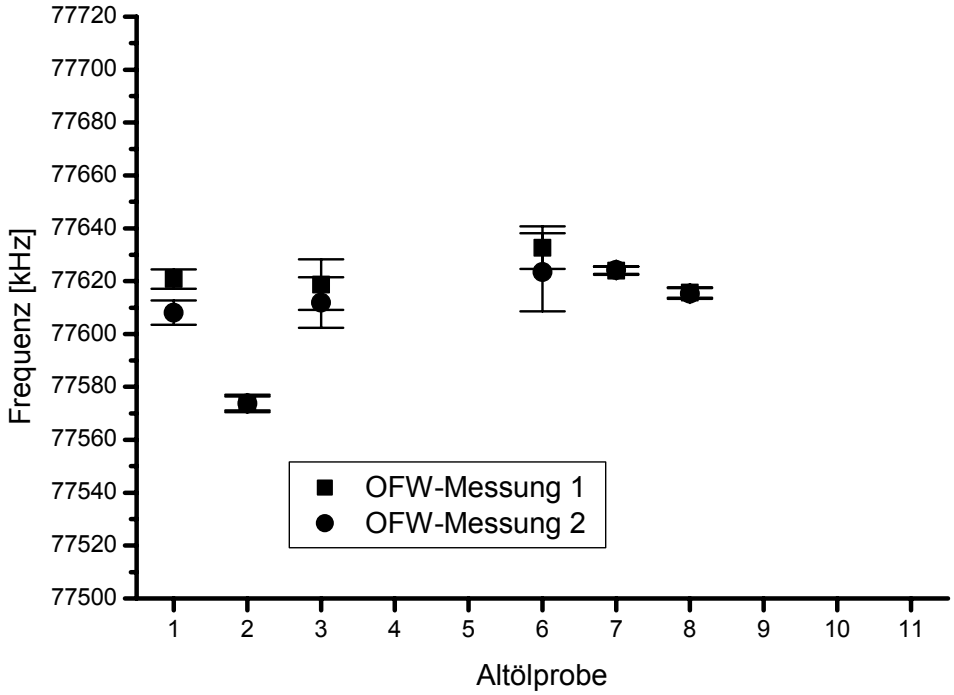

Abb. 5.3b Mittelwerte und Standardabweichungen der Frequenzsignale für OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 der 11 Altölproben der Altölcharge 1. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen. Die Altölproben, bei denen keine Messwerte eingetragen sind, lieferten keine auswertbaren Sensorsignale.

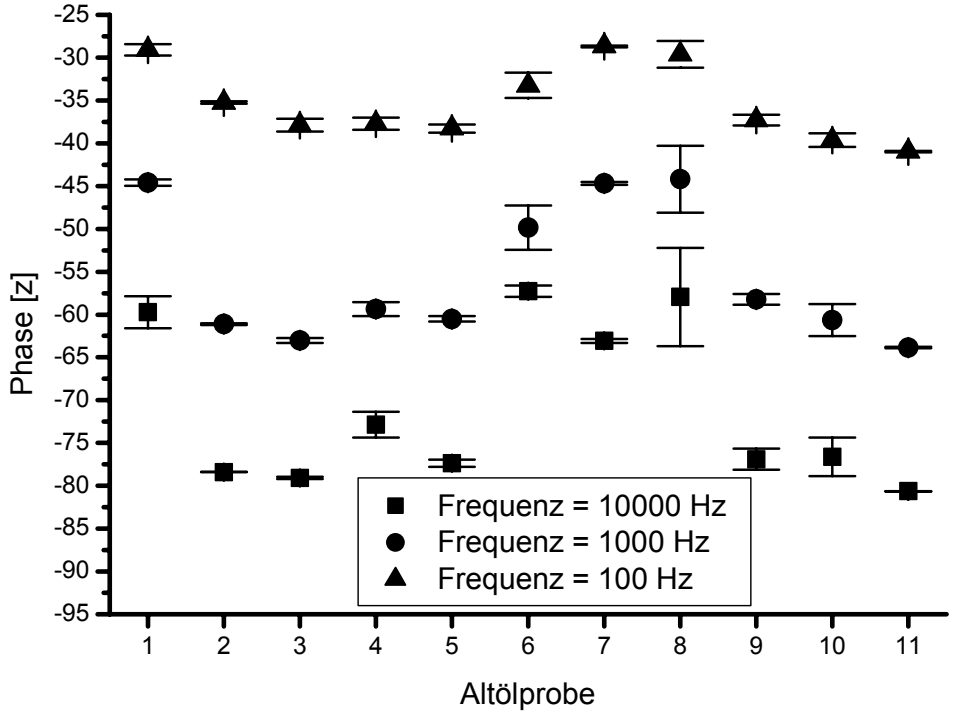

Abb. 5.4 Mittelwerte und Standardabweichungen der Phasensignale der IDK-Messung 7 bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz der 11 Altölproben der Altölcharge 1. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen.

Die IDK-Signale der Altöle sind weit stärker frequenzabhängig als die der Schmieröle, wie ein Vergleich von Abb. 5.2a mit Abb. 5.4 zeigt. Ob die Informationen aus den Impedanzspektren ausreichen, um mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung Altöle eindeutig identifizieren zu können, wird in Kapitel 5.1.3.2 ausführlich diskutiert.

Mit den Altölproben der Altölcharge 2 wurde zunächst untersucht, ob sich anhand der OFW-/IDK-Sensorsignale ohne zusätzliche Hilfsmittel wie der multivariaten Signalverarbeitung, aufarbeitungsfähige Altöle von nicht bzw. bedingt aufarbeitungsfähigen Altölen unterscheiden lassen. Die Messergebnisse für das Dämpfungs- und Frequenzsignal sowie für das Phasensignal bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz für die 15 Ölproben der Altölcharge 2 sind in Form der Mittelwerte und Standardabweichungen über alle 6 Messreihen für die OFW-Messungen 1 und 2 in Abb. 5.5a und Abb. 5.5b und für die IDK-Messung 7 in Abb. 5.6 graphisch dargestellt.

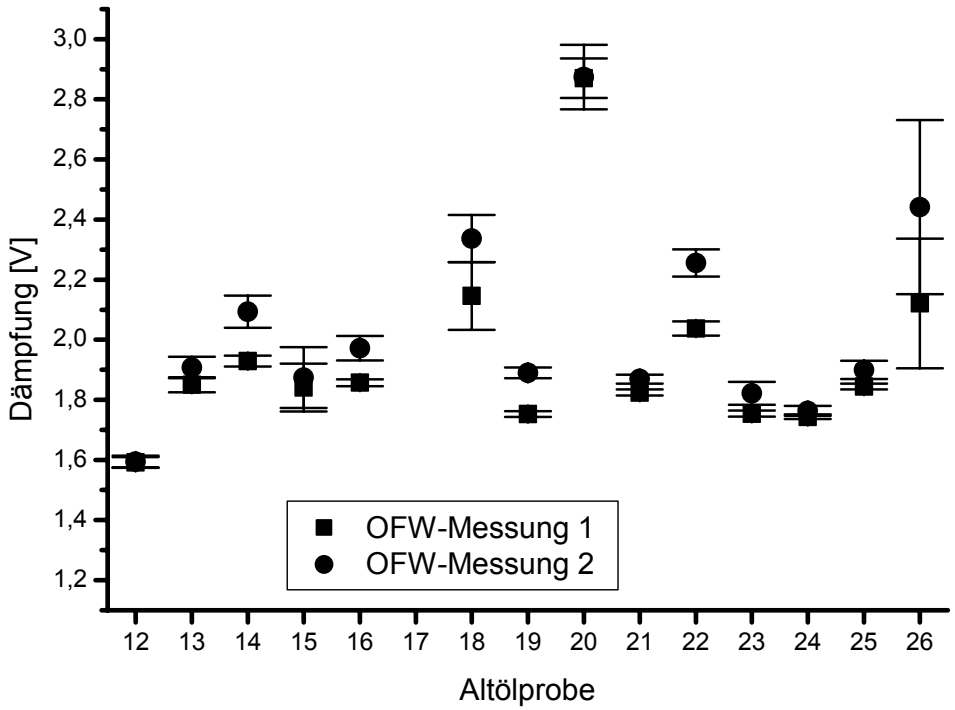

Abb. 5.5a Mittelwerte und Standardabweichungen der Dämpfungssignale für OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 der 15 Altölproben der Altölcharge 2. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen. Die Altölproben, bei denen keine Messwerte eingetragen sind, lieferten keine auswertbaren Sensorsignale.

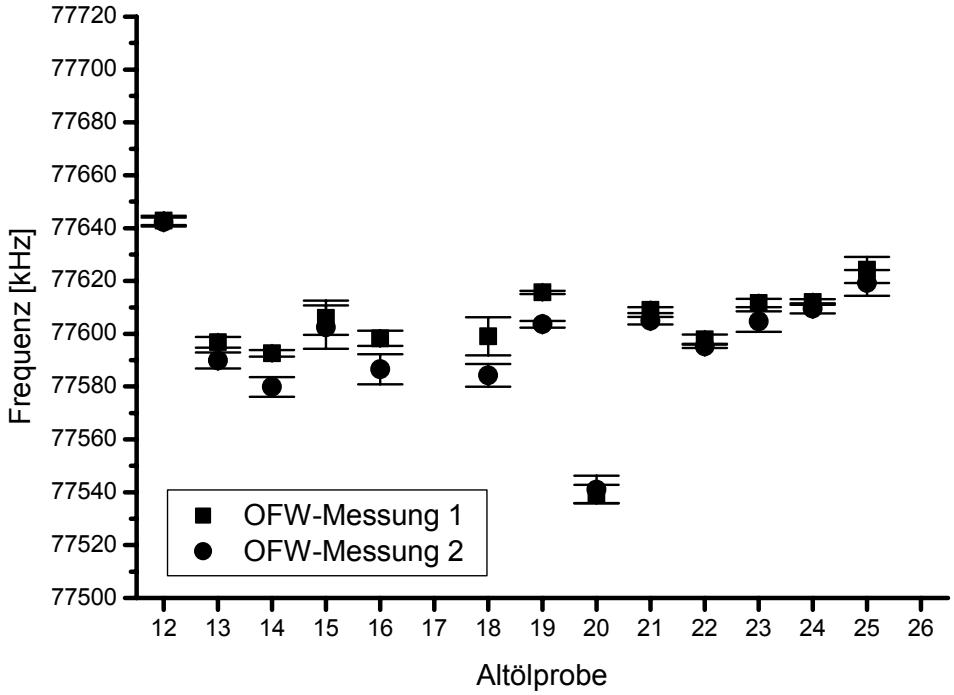

Abb. 5.5b Mittelwerte und Standardabweichungen der Frequenzsignale für OFW-Messung 1 und OFW-Messung 2 der 15 Altölproben der Altölcharge 2. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen. Die Altölproben, bei denen keine Messwerte eingetragen sind, lieferten keine auswertbaren Sensorsignale.

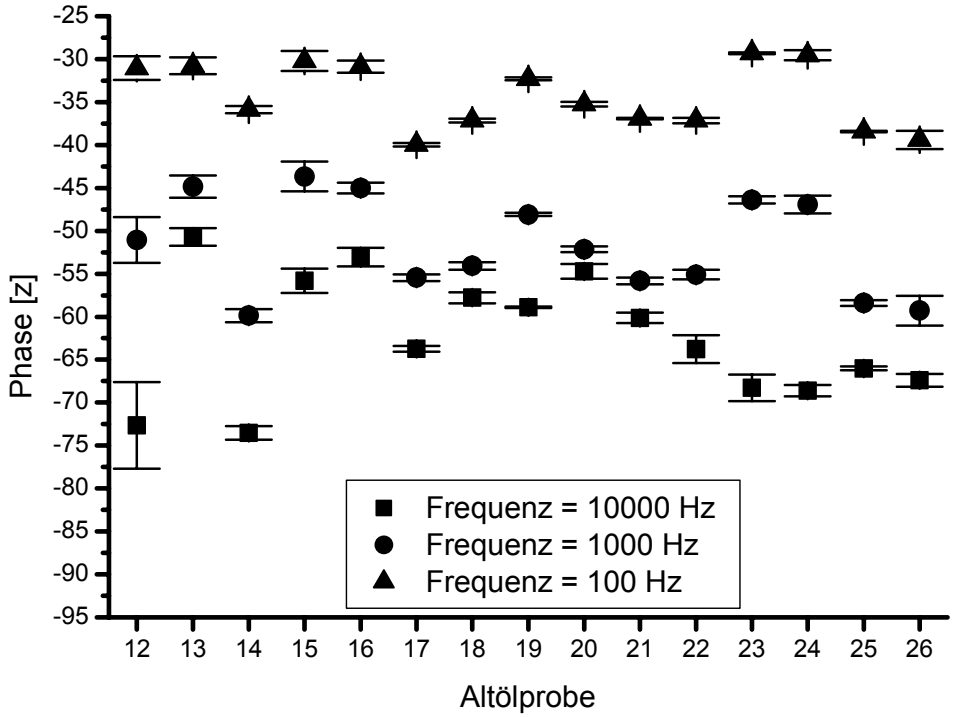

Abb. 5.6 Mittelwerte und Standardabweichungen der Phasensignale der IDK-Messung 7 bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz der 15 Altölproben der Altölcharge 2. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen.

Wie ein Vergleich der Abb. 5.3a und 5.3b mit den Abb. 5.5a und 5.5b zeigt, zeichnen die OFW-Sensorsignale für die Altölproben der Altölcharge 2 das gleiche Bild wie die OFW-Sensorsignale der Altölcharge 1. Bis auf die Altölproben 12, 17, 20 und 26 unterscheiden sich die Dämpfungs- und Frequenzsignale der einzelnen Altölproben kaum voneinander. Entmischungseffekte beeinflussen auch hier das OFW-Sensorsignal in der Regel stärker als die stoffliche Zusammensetzung der Altölproben. Eine Unterscheidung der Altölproben in aufarbeitungsfähige und nicht bzw. bedingt aufarbeitungsfähige Altöle ist anhand der Dämpfungs- bzw. Frequenzsignale nicht möglich.

Wie schon die OFW-Sensorsignale unterscheiden sich auch die IDK-Sensorsignale bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz der Altölproben der Altölchargen 1 und 2 kaum voneinander. Bei genauer Analyse der Messdaten fällt allerdings auf, dass die IDK-Sensorsignale der Altölproben der Altölcharge 2 bei 10 000 Hz im Vergleich mit den Ölproben der Altölcharge 1 geringfügig in Richtung positiverer Werte verschoben sind.

Fasst man die Altölproben der Altölchargen1 und 2 zusammen und teilt man sie entsprechend ihrer stofflichen Zusammensetzung in die drei Gruppen aufarbeitungsfähige Altöle, bedingt aufarbeitungsfähige Altöle und nicht aufarbeitungsfähige Altöle ein (vgl. Tabelle 4.1), so stellt man fest, dass es sich bei allen Altölproben, die kein auswertbares OFW-Sensorsignal lieferten um nicht aufarbeitungsfähige Altöle handelt. Geht man davon aus, dass dieses Ergebnis repräsentativ ist, so könnte man Altöle, die kein OFW-Signal liefern, eindeutig als nicht aufarbeitungsfähig einstufen (vorausgesetzt, dass die Funktionsfähigkeit des OFW-Sensors gewährleistet ist). Liefert dagegen ein Altöl ein OFW-Sensorsignal, kann, muss es aber nicht zwingend, aufarbeitungsfähig sein.

Trägt man die Mittelwerte der Phasensignale der 26 Altölproben über alle 6 Messreihen bei 10 000 Hz, 1 000 Hz, 100 Hz gegeneinander auf, so ergibt sich das in Abb. 5.7 gezeigte dreidimensionale Diagramm.

Unter dem Vorbehalt, dass die untersuchten 26 Altölproben kein repräsentatives Bild der in der Praxis anfallenden Altölproben bilden, zeigt Abb. 5.7, dass bei der Auswertung der Phasensignale bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz prinzipiell eine Tendenz der Altöle zur Clusterbildung in die zwei Cluster „aufarbeitungsfähige Altöle“ (grün) und „bedingt/nicht aufarbeitungsfähige Altöle“ (gelb/rot) erkennbar ist. Allerdings ist die Clusterbildung nicht

so ausgeprägt, als dass alle Altölproben sicher einer der beiden Klassen zugeordnet werden können. Vor dem Hintergrund der praktischen Anwendung ist vor allem problematisch, dass in dem Wertebereich, der eigentlich dem Cluster „aufarbeitungsfähige Altöle" angehört auch einige nicht aufarbeitungsfähige Altöle fallen. Dies würde bedeuten, dass immer wieder mit falsch positiven Altölproben zu rechnen ist (d. h., dass Altölproben als aufarbeitungsfähig erkannt werden, obwohl sie tatsächlich nicht aufarbeitungsfähig sind). Falsch negative Altölproben (d. h. Altölproben werden als bedingt/nicht aufarbeitungsfähig erkannt, obwohl sie tatsächlich aufarbeitungsfähig sind), die in der Praxis weniger ins Gewicht fallen als falsch positive Altölproben, treten dagegen nicht auf. Zusammenfassend muss vermerkt werden, dass die Auswertung der Impedanzspektren bei nur drei Frequenzen keine eindeutige Klassifizierung der Altölproben erlaubt.

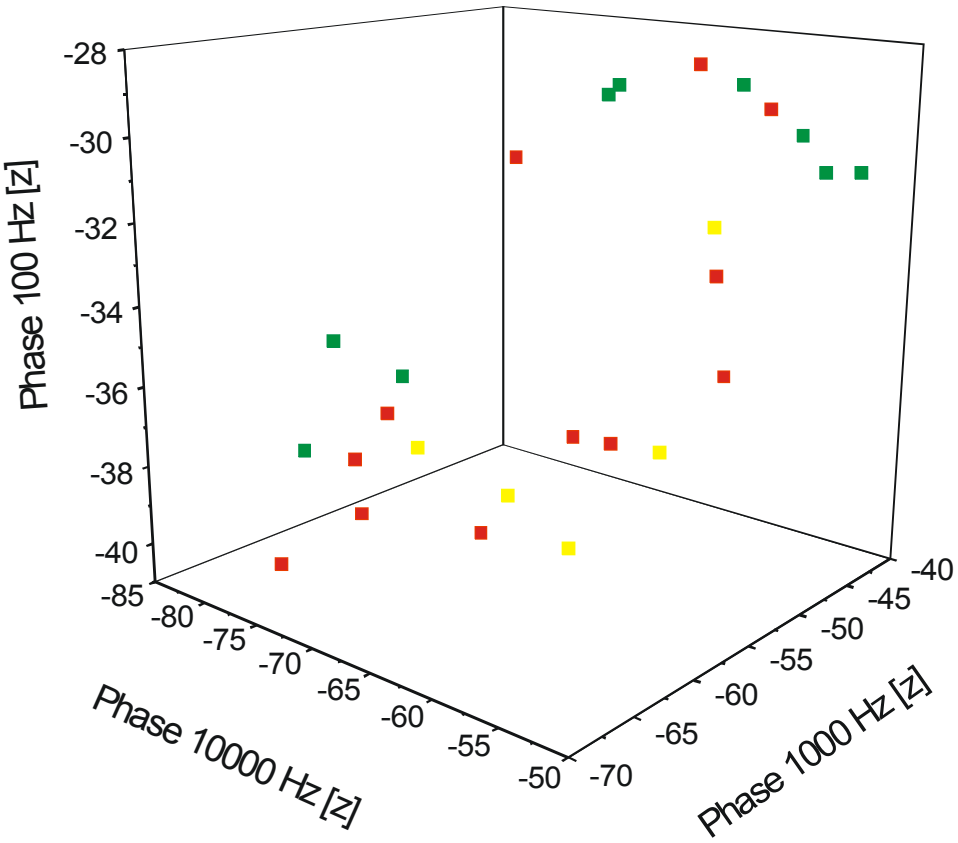

Abb. 5.7 Dreidimensionale Darstellung der Mittelwerte der Phasensignale (IDK-Messung 7) bei 10 000 Hz, 1 000 Hz und 100 Hz der 26 Altölproben der Altölchargen 1 und 2, die entsprechend ihrer stofflichen Zusammensetzung in aufarbeitungsfähige, bedingt aufarbeitungsfähige und nicht aufarbeitungsfähige Altöle eingeteilt sind. Gemittelt wurde jeweils über alle 6 Messreihen (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle).

Bei dieser groben Auswahl von Frequenzen treten bereits einige Merkmale zutage, die später auch bei der Auswertung der Impedanzspektren mittels multivariater Statistik zu beobachten sind (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Allerdings können bei der nicht auf a priori Wissen gestützten Auswahl von Messfrequenzen auch Merkmale verloren gehen. Die Standardmethoden der Statistik stellen daher eine verlässlicheren Weg zur Extraktion von Merkmalen dar, als die mehr oder weniger zufällige Bestimmung von interessanten Bereichen.

5.1.3.2 Auswertung mit multivariater Signalverarbeitung

Für die Auswertung der Impedanzspektren mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung in Form einer Hauptkomponentenanalyse wird aus numerischen Gründen die Phase verwendet. Die zusätzliche Verwendung des Betrags der Impedanz ist aus theoretischen Überlegungen (Kramers-Kronig-Relation) unnötig. Alle 42 Impedanzspektren, die pro Altölprobe aufgenommen worden sind, wurden bei der Hauptkomponentenanalyse berücksichtigt. Mit insgesamt 6 Hauptkomponenten werden über 99% der Varianz aller Messdaten beschrieben. Die Projektion der ersten beiden Hauptkomponenten der Impedanzspektren aller 26 Altöle in eine Ebene ergibt das in Abb. 5.8 gezeigte Bild. Stark verrauschte Impedanzspektren wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Jeder Punkt in Abb. 5.8 entspricht einem einzelnen Impedanzspektrum.

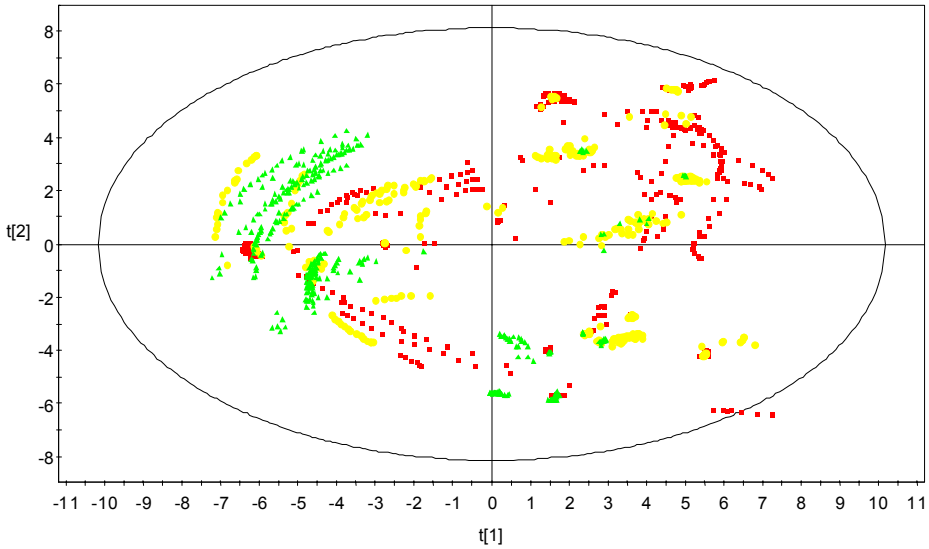

Abb. 5.8: Graphische Darstellung von zwei Hauptkomponenten (IDK, Phase) aller 26 Altölproben (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

In der Hauptkomponentenebene kann man zwar Schwerpunkte für die Kategorien der Altöle erkennen, eine Trennung in aufarbeitungsfähige, bedingt aufarbeitungsfähige und nicht aufarbeitungsfähige Altöle ist aber anhand der vorhandenen Informationen nicht möglich. Die streifenförmigen Anordnungen der einzelnen Messpunkte kennzeichnen Öle, bei denen die Messwerte während der Durchführung der Messreihen größere Driften zeigten.

Da in der Projektion der Hauptachsentransformation in eine Ebene nur ein Teil der Information sichtbar wird, ist es sinnvoll, die dritte Hauptkomponente in einer dreidimensionalen Darstellung mit einzubeziehen (vgl. Abb. 5.9).

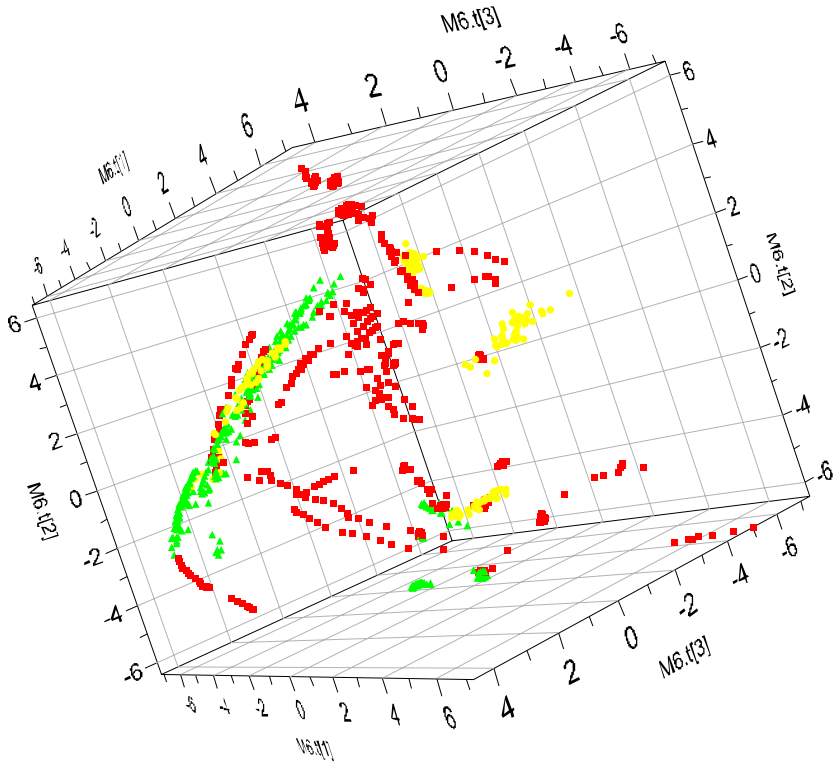

Abb. 5.9: Graphische Darstellung von drei Hauptkomponenten (IDK, Phase) aller 26 Altölproben (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

Auch die Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten in einem 3D Diagramm ergibt keine deutliche Trennung der einzelnen Klassen. Die „Cluster“ der drei Kategorien überdecken sich zum Teil.

Schließlich wurde versucht, die Nummer der Kategorie (vgl. Tabelle 3.1) als quasianaloger Wert für die Wiederaufarbeitungsfähigkeit der Altöle mit einem Partial Least Square (PLS) Verfahren anzufitten. Dieses Verfahren kann nur dann erfolgreich sein, wenn eines oder mehrere Merkmale (Hauptkomponenten), die aus der Impedanzspektroskopie evaluiert werden, sich kontinuierlich und im Zusammenhang mit den Kategorien verändern. Das könnte beispielsweise die Konzentration einer bestimmten Stoffgruppe sein. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 5.10 graphisch dargestellt.

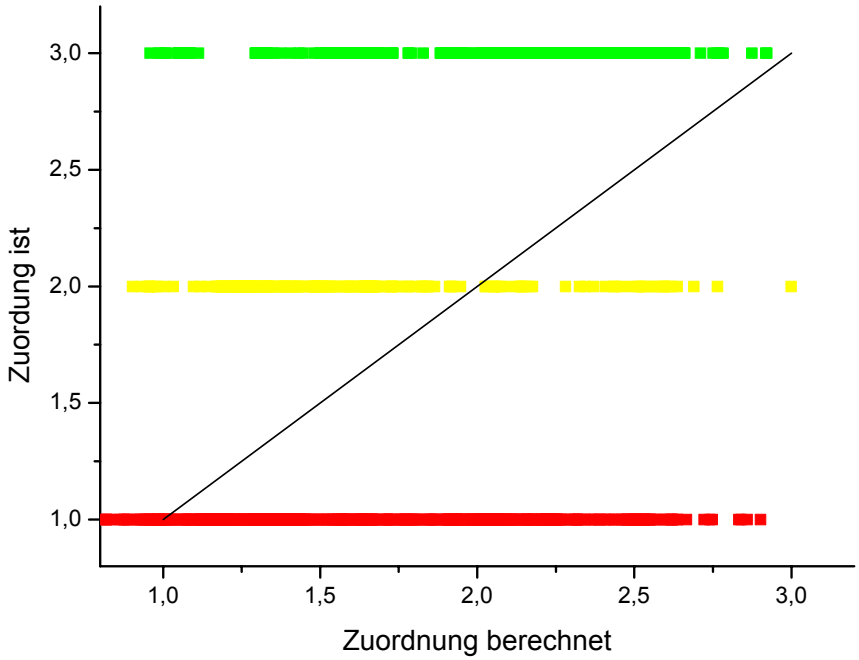

Abb. 5.10 PLS Klassifikation der 26 Altölproben aus den Impedanzspektren (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

Da sich die farbigen Linien in der x-Richtung komplett überdecken, ist eine Klassifizierung der Altöle anhand der Impedanzspektren bei Anwendung des PLS Verfahrens nicht möglich. Dieser Befund erklärt auch, dass bei der mehr oder weniger willkürlichen Auswahl der Frequenzen in Abb. 5.7 ein visuell ähnliches Ergebnis wie in Abb. 5.9 erreicht wurde.

Eine Klassifikation der Altölproben mit der Methode der Partial Least Square Diskriminanzanalyse (PLS-DA) erscheint als wenig aussichtsreich, da die Merkmale der Altöle im Hauptkomponentenraum fließend ineinander übergehen (vgl. Kapitel 3.7).

5.2 IR-Spektroskopie

Die übliche qualitative Auswertung von IR-Spektren, bei der anhand der Lage der einzelnen Absorptionsbanden, die in der Probe präsenten Atomgruppen ermittelt werden, kann in der Altölanalytik nur sehr eingeschränkt angewandt werden. Bei Altölen handelt es sich um hochkomplexe Vielstoffgemische. Im IR-Spektrum überlagern sich daher die Absorptionsbanden der einzelnen Komponenten. Wesentlich ist aber, dass keine Leitsubstanzen oder -gruppen bekannt sind, die im IR-Spektrum charakteristische Banden zeigen, und anhand derer die Altöle in aufarbeitungsfähige bzw. nicht aufarbeitungsfähige Proben eingeteilt werden können (vgl. Abb. 5.11). Eine klassische Analyse der Spektren war daher wie bei den Impedanzspektren nicht möglich (vgl. Kapitel 4.2.5.2). Die Auswertung der IR-Spektren der Altölproben erfolgte deshalb ausschließlich mit Methoden der multivariaten Statistik.

Zunächst wurde wie schon bei den Impedanzspektren eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt, wobei alle 182 IR-Spektren berücksichtigt wurden. Da die Informationsdichte der IR-Spektren a priori höher ist als die der Impedanzspektren können erst mit 11 Hauptkomponenten mehr als 99% der Varianz der Spektren erklärt werden. Die Projektion der ersten beiden Hauptkomponenten der IR-Spektren aller 26 Altöle in eine Ebene ergibt das in Abb. 5.12 gezeigte Bild. Jeder Punkt in Abb. 5.12 entspricht einem einzelnen IR-Spektrum.

In Abb. 5.12 ist nur eine geringe Tendenz zur Clusterbildung zu beobachten. Eine Trennung der Altölproben in aufarbeitungsfähige, bedingt aufarbeitungsfähige und nicht aufarbeitungsfähige Altöle anhand der Merkmale ist mit den ersten beiden Hauptkomponenten nicht möglich. Wie schon bei den Impedanzspektren, ergibt auch hier die 3D Darstellung der ersten drei Hauptkomponenten kein klareres Bild (vgl. Abb. 5.13).

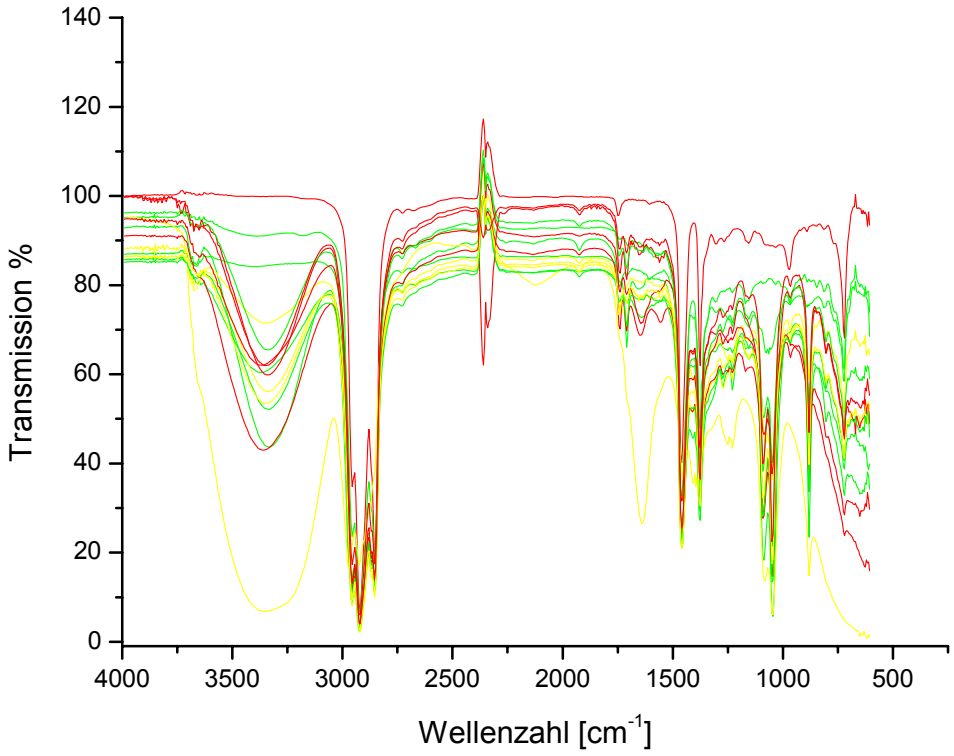

Abb. 5.11 Zusammenstellung der IR-Spektren aller 15 Altölproben der Altölcharge 2 (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle). Die Spektren der Altölproben der Altölcharge 1 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht berücksichtigt.

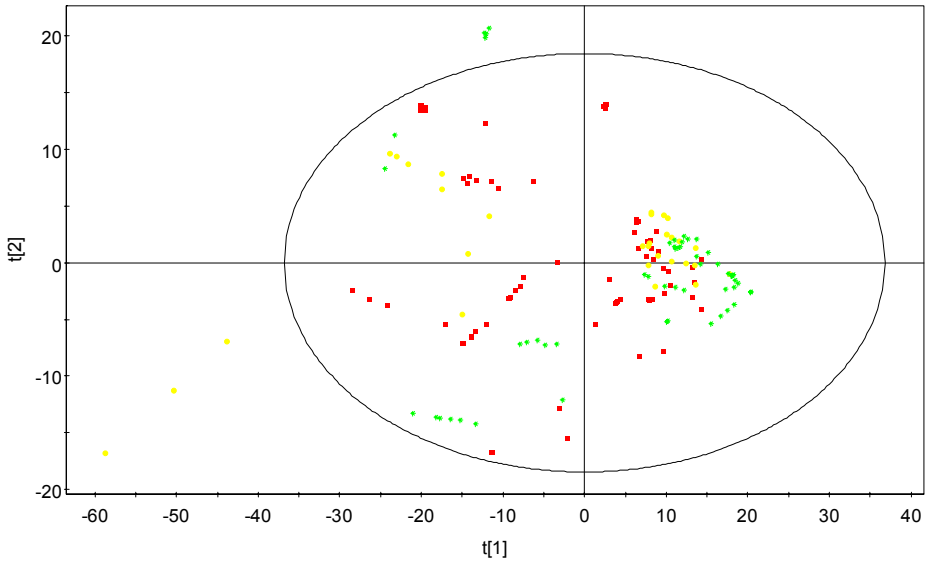

Abb. 5.12 Graphische Darstellung von zwei Hauptkomponenten (IR) aller 26 Altölproben (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

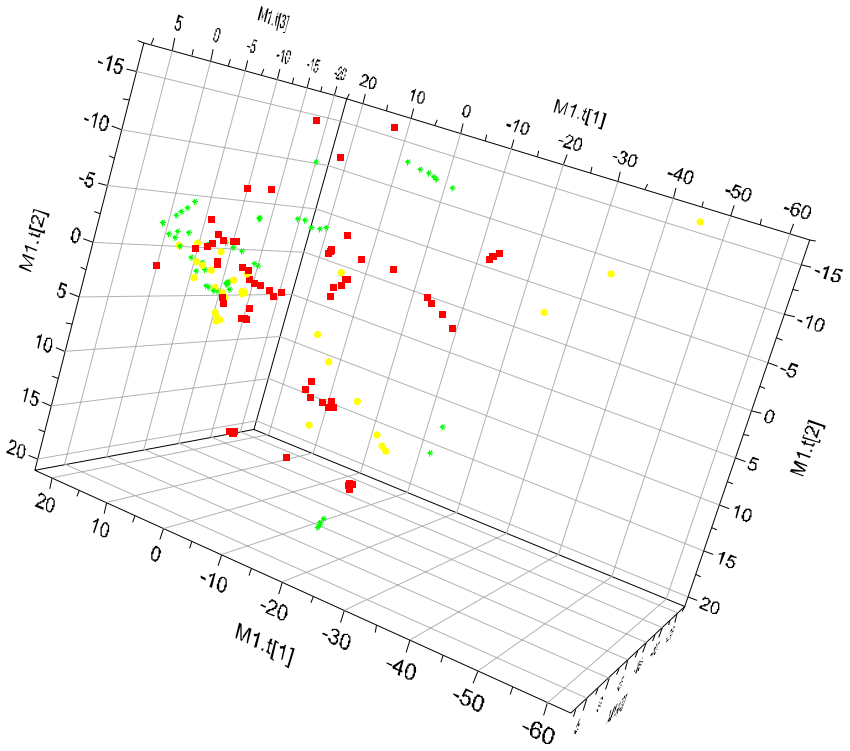

Abb. 5.13: Graphische Darstellung von drei Hauptkomponenten (IR) aller 26 Altölproben (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

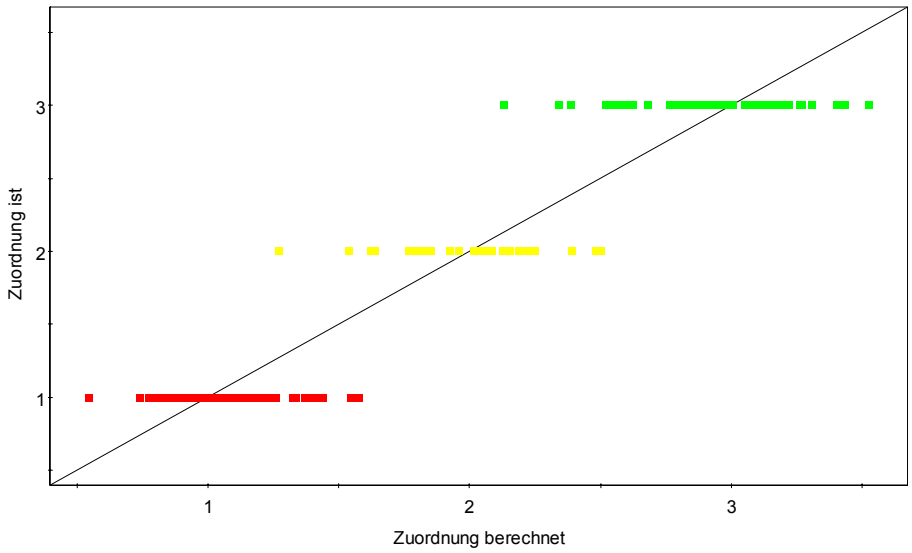

Abb. 5.14 PLS Klassifikation der 26 Altölproben aus den IR-Spektren (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

Schließlich wurde, wie bereits bei der Auswertung der Impedanzspektren versucht, die Nummer der Kategorie (vgl. Tabelle 3.1) als quasianaloger Wert für die Wiederaufarbeitungsfähigkeit der Altöle mit einem Partial Least Square (PLS) Verfahren anzufitten. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Abb. 5.14 graphisch dargestellt.

Anders als bei den Impedanzspektren überdecken sich jetzt die farbigen Linien in der x-Richtung nur noch teilweise. Während zwischen der Gruppe der aufarbeitungsfähigen Altöle (grün) und der Gruppe der nicht aufarbeitungsfähigen Altöle (rot) überhaupt keine Überdeckung mehr besteht, überschneidet sich die Linie der Gruppe der bedingt aufarbeitungsfähigen Altöle (gelb) mit den Linien der beiden anderen Gruppen. Eine Unterscheidung zwischen aufarbeitungsfähigen und nicht aufarbeitungsfähigen Altölen anhand der IR-Spektren erscheint möglich.

Dieser Befund ist insofern plausibel, als sich in der Vielzahl der in den Spektren sichtbaren Banden durchaus relevante Informationen verbergen können, die nicht unbedingt in den wichtigsten Hauptkomponenten auftauchen. Es ist zu beachten, dass mit der PLS dieses Ergebnis erst nach der Einbeziehung weiterer 4 Hauptkomponenten (also insgesamt 15 Hauptkomponenten) zu erzielen war. Die große Zahl der Hauptkomponenten ist angesichts des Informationsgehaltes der IR-Spektren gerechtfertigt. Auch dürften sich relevante Informationen nicht nur in den deutlich sichtbaren Absorptionsbanden verbergen. Andererseits ist die Zahl der zur Auswertung zur Verfügung stehenden IR-Spektren für eine statistisch sichere Aussage noch nicht ausreichend. Im Rahmen einer technischen Erprobung müsste der gefundene Zusammenhang in jedem Fall statistisch validiert werden.

Einen ersten Eindruck, welche Wellenzahlen zu diesem empirischen Modell beitragen, vermittelt die Abb. 5.15, in der die Beiträge der 15 verwendeten Hauptkomponenten für die PLS Klassifikation bezüglich der Wellenzahl aufgetragen werden.

Abb. 5.15 zeigt, dass die Wellenzahlenbereiche zwischen 700 - 1800 cm^{-1}, 2250 – 2450 cm^{-1}und 2750 – 3050 cm^{-1} relevante Information liefern. Die breiten Absorptionsbanden oberhalb 3200 cm^{-1} liefern offenbar keinen wesentlichen Beitrag zur PLS Klassifikation.

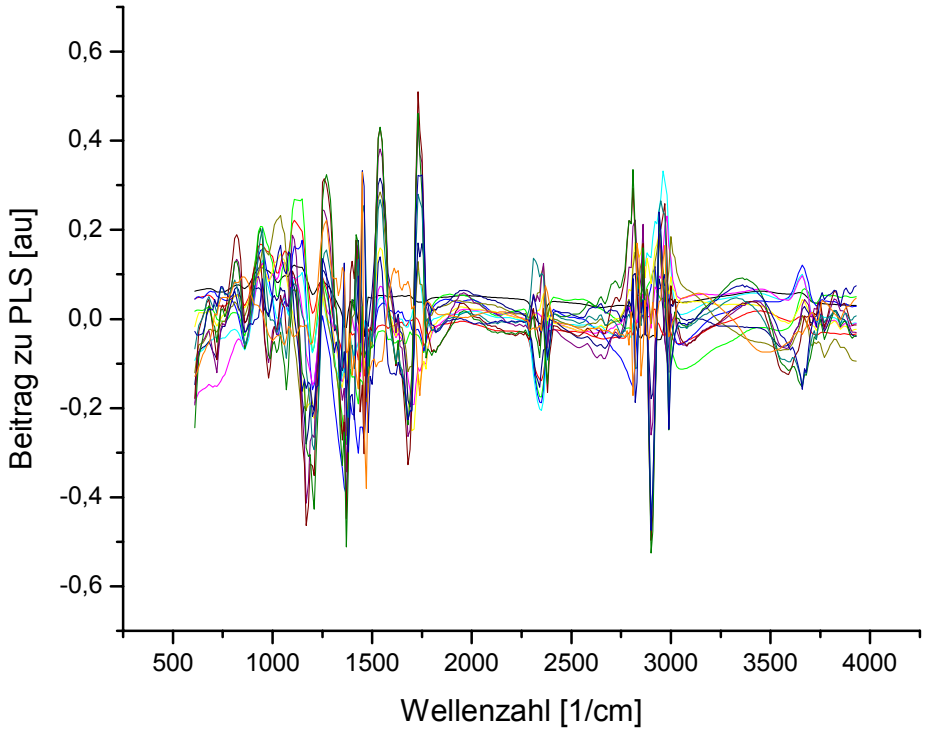

Abb. 5.15 Normierte PLS Gewichte (w*c) versus Wellenzahlen

Vor dem Hintergrund, dass für die Klassifikation der Altölproben bezüglich ihrer Aufarbeitungsfähigkeit vor Ort kein hochwertiges IR-Spektrometer zur Verfügung steht, wurde in ersten Rechnungen untersucht, ob bei einer drastischen Einschränkung des Datenbereichs und der Auflösung mit dem PLS-Verfahren immer noch zwischen aufarbeitungsfähigen und nicht aufarbeitungsfähigen Proben unterschieden werden kann. Auf diese Weise wurden die Verhältnisse wie sie bei der Verwendung eines gering auflösenden IR-Photometers mit einigen wenigen Wellenlängen vorliegen, simuliert. Für die Berechnung wurden nur noch die im vorigen Absatz ermittelten relevanten Spektrenteile (Wellenzahlenbereiche zwischen 700 – 1800 cm^{-1}, 2250 – 2450 cm^{-1}und 2750 –3050 cm^{-1}) genommen und die geringe Auflösung dadurch simuliert, dass nur mehr Tupel aus je drei Werten im Abstand von 100 Wellenzahlen verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 5.16 gezeigt.

Im Vergleich mit Abb. 5.14 überdecken sich in Abb. 5.16 die grüne und die gelbe Linie in x-Richtung fast vollständig. Nur die rote Linie ist gegenüber den anderen beiden noch etwas nach links verschoben. Die Informationen, die in den reduzierten IR-Spektren ste-

cken, reichen nicht mehr aus, um zwischen aufarbeitungsfähigen und nicht aufarbeitungsfähigen Altölen unterscheiden zu können.

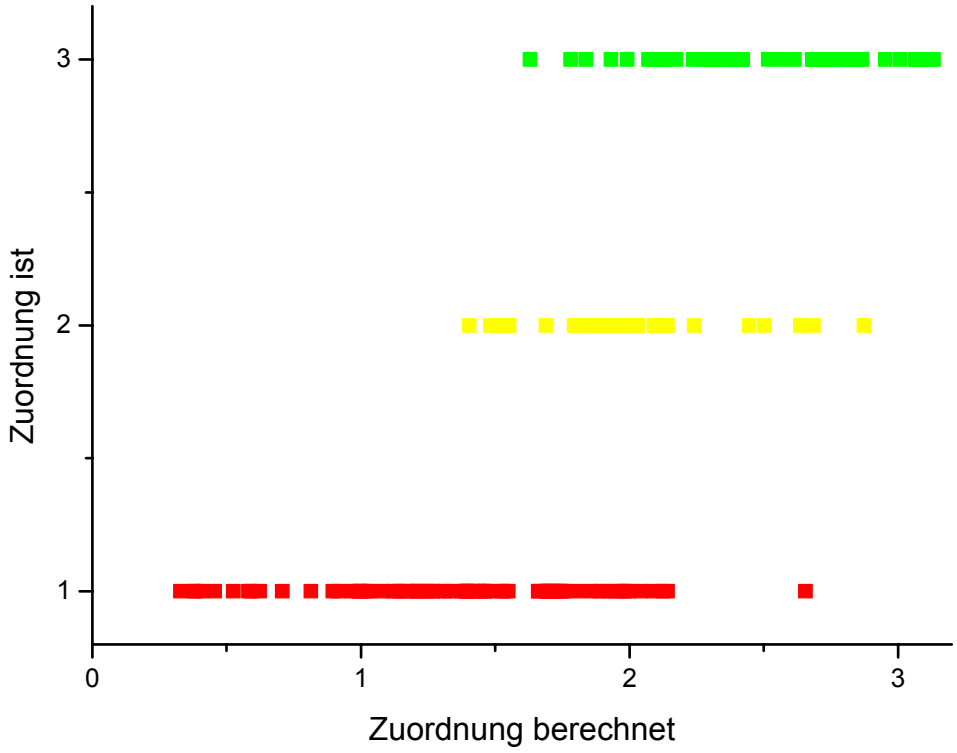

Abb. 5.16 PLS Klassifikation der 26 Altölproben aus den IR-Spektren mit eingeschränktem Datenbereich und geringerer Auflösung (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

Wird zu der Auswertung der Daten nur der Teil des IR-Spektrums zwischen 610 – 1100 cm^{-1} herangezogen, liefert das PLS-Verfahren das in Abb. 5.17 gezeigte Ergebnis. Die rote und die gelbe Linie überlagern sich in x-Richtung fast vollständig. Die grüne Linie ist nur geringfügig nach rechts verschoben. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Altölkategorien ist bei der Beschränkung auf den Finger-Printbereich der IR-Spektren nicht mehr möglich.

Die rechnerische Reduktion der Spektralbereiche führt zu dem Ergebnis, dass die spektrale Information bei einigen wenigen Wellenlängen nicht ausreicht, um Altöle im Sinne Ihrer Aufarbeitungsfähigkeit zu klassifizieren. Eine endgültige Aussage ist daraus aber aufgrund der geringen statistischen Basis nicht herzuleiten.

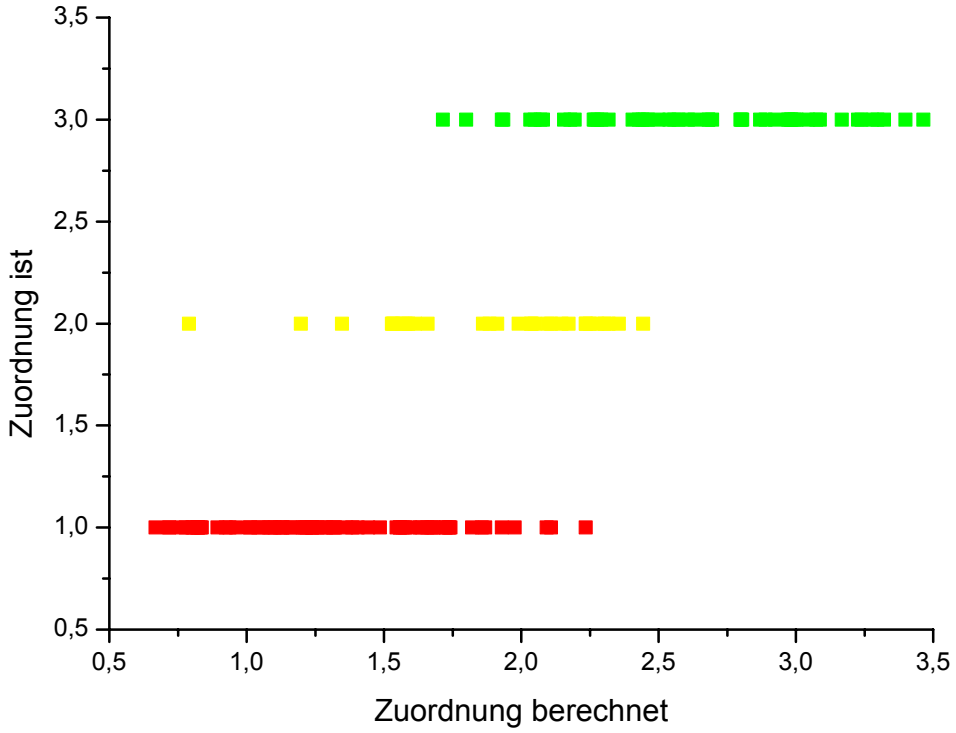

Abb. 5.17 PLS Klassifikation der 26 Altölproben aus den IR-Spektren unter ausschließlicher Verwendung des Finger-Printbereichs zwischen 610 – 1100 cm^{-1} (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

Eine Klassifikation der Altölproben mit der Methode der Partial Least Square Diskriminanz-analyse (PLS-DA) anhand der IR-Spektren erscheint als wenig aussichtsreich, da wie bei den Impedanzspektren die Merkmale der Altöle im Hauptkomponentenraum fließend ineinander übergehen (vgl. Kapitel 3.7) und eine „quasianaloge" Zuordnung zu mehreren Kategorien erfolgversprechender ist.

5.3 Cyclo-Voltammetrie

Da die Cyclo-Voltammetrie in Form der Ruler-Technik mittlerweile ein etabliertes Verfahren zur Beurteilung des Alterungszustandes von Schmierölprodukten ist, wurde in der vorliegenden Studie untersucht, ob diese Methode auch zur Charakterisierung von Altölen herangezogen werden kann. Ausgehend von der Annahme, dass die Leitfähigkeit von kontaminierten Altölen so hoch ist, dass auf einen zusätzlichen Probenvorbereitungsschritt verzichtet werden kann, wurden allen 26 Altölproben cyclo-voltammetrisch, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, vermessen.

Nur bei vier der 26 Altöle („Altöl Chlorhaltig“, „Bremsflüssigkeit“, „Kühlerfrostschutz“ und „Kühlschmieremulsion“) konnte ein Cyclo-Voltagramm aufgenommen werden. Die anderen 22 Altöle lieferten kein auswertbares Messsignal. Die Cyclo-Voltagramme von „Altöl Chlorhaltig“ und „Kühlschmieremulsion“ sind beispielhaft in den Abb. 5.18a und 5.18b dargestellt. Die Messungen zeigen, dass entgegen der Annahme, die Leitfähigkeit der meisten Altöle so gering ist, dass cyclo-voltammetrische Messungen direkt in der Altölprobe nicht durchführbar sind. Ebenso wie bei der Ermittlung des Alterungszustandes von Schmierölprodukten mit der Ruler-Technik ist es auch bei der cyclo-voltammetrischen Untersuchung von Altölen unumgänglich die Probe in einem Lösungsmittel zu lösen und die Leitfähigkeit durch Zusatz eines Leitsalzes zu erhöhen (Standardmessmethode bei isolierenden Fluiden).

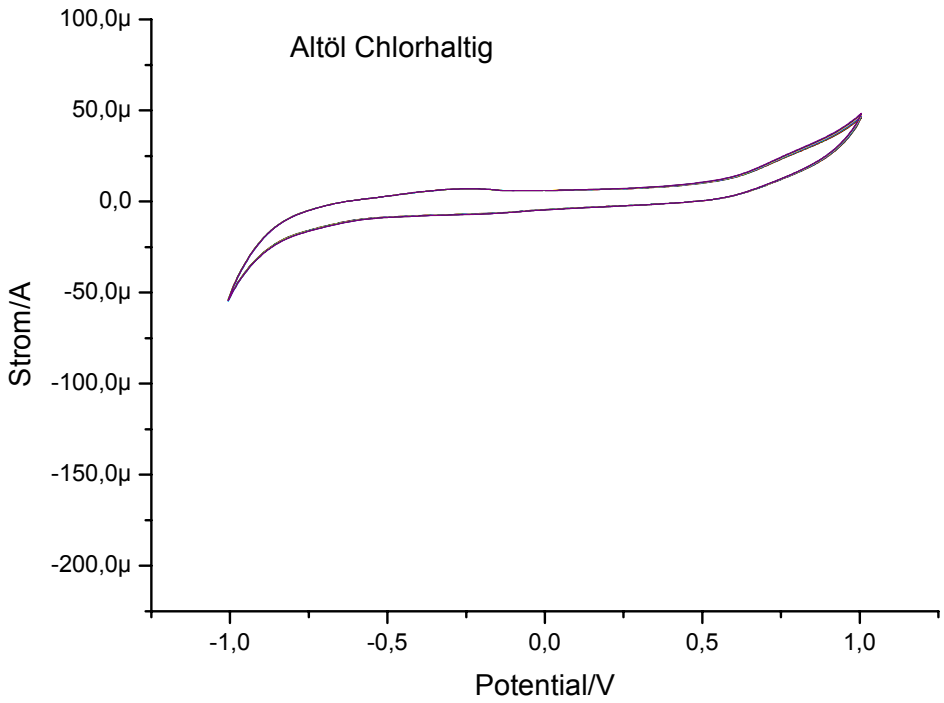

Abb. 5.18a Cyclo-Voltagramm von „Altöl Chlorhaltig“

Wegen der zu geringen Anzahl an Messdaten war eine Auswertung mit multivariater Signalverarbeitung nicht möglich. Eine klassische Analyse der Messkurven schied aus, da kein direkter Zusammenhang zwischen der Aufarbeitungsfähigkeit einer Altölprobe und ihrem Gehalt an redoxaktiven Substanzen besteht.

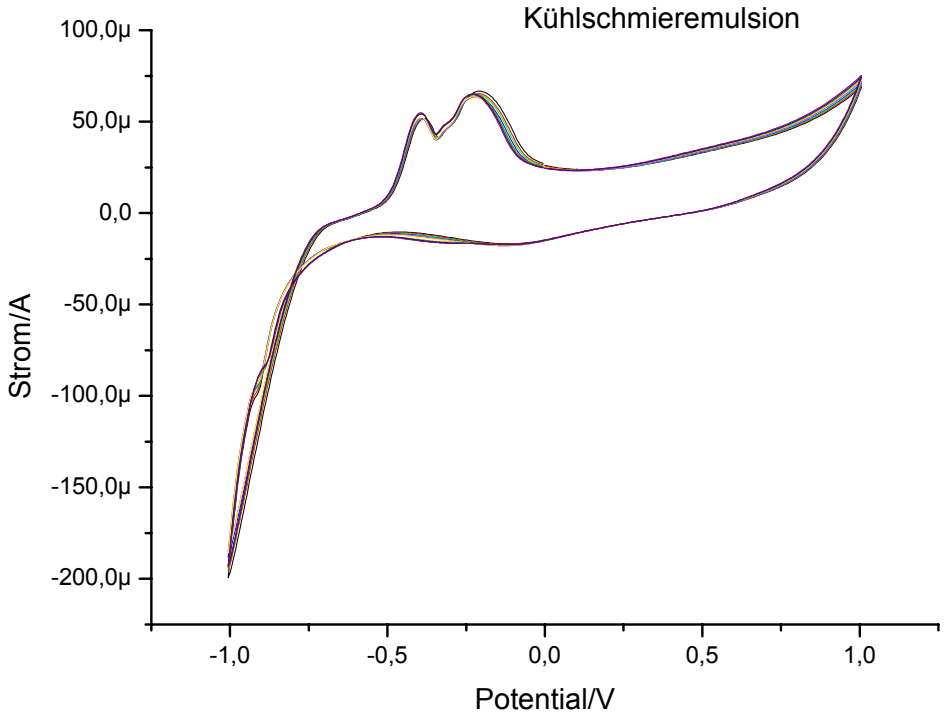

Abb. 5.18b Cyclo-Voltagramm von „Kühlschmieremulsion"

Messungen mit einer Lösung der Ölproben in einem leitfähigen Lösemittel sowie mit unterschiedlichen Modifikationen der Elektroden wurden nicht durchgeführt, da mit dieser Messmethode kein Eintauchsensor für den vor Ort-Einsatz realisiert werden kann. Ob sich aus cyclo-voltammetrischen Daten an entsprechend präparierten Ölproben mit multivariater Signalverarbeitung überhaupt relevante Informationen über die Aufarbeitungsfähigkeit von Altölproben ermitteln lassen, ist daher noch offen.

5.4 Visuelle Merkmale

In Tabelle 5.3 sind eine Reihe visueller Beobachtungen, die an den 26 Altölproben durchgeführt wurden, zusammengefasst.

Um derartige Kriterien in einer Hauptkomponentenanalyse verarbeiten zu können, müssen diese Daten erst in numerische Werte umgesetzt werden. Ein erster Versuch zur Numerisierung der Daten aus Tabelle 5.3 ist in Tabelle 5.4 gezeigt.

Tabelle 5.3: Visuelle Beobachtungen an Altölen

Nummer	Farbe	Besonderheiten	Viskosität	Besonderheiten
Öl 1	schwarz			
Öl 2	schwarz			
Öl 3	schwarz			
Öl 4	dunkelgrauschwarz		sehr dünnflüssig	Phasentrennung oben schwarz unten graubraun
Öl 5	grauschwarz		dünnflüssig	Inhomogene Mischung
Öl 6	schwarz			Originalbehälter aufgebläht schlechter Geruch
Öl 7	schwarz		zähflüssig	
Öl 8	schwarz		dünnflüssig	schwarze Schlieren an der Gefäß-wand
Öl 9	schwarz		dünnflüssig	Phasentrennung oben dünnflüssig unten zähflüssig, Behälter eingedellt durch Luftverlust
Öl 10	grün	durchsichtig	dünnflüssig	
Öl 11	gelbbraun	durchsichtig	dünnflüssig	schwarze Schlieren setzen sich ab
Öl 12	hellbraunschwarz			schwarze Schlieren setzen sich ab
Öl 13	schwarz			
Öl 14	schwarz			
Öl 15	schwarz			
Öl 16	schwarz			
Öl 17	hellbraunschwarz			Phasentrennung oben schwarz unten graubraun
Öl 18	schwarz			
Öl 19	schwarz			
Öl 20	grauschwarz			Originalbehälter eingedellt durch Luftverlust
Öl 21	schwarz			
Öl 22	gelbbraun	durchsichtig		schwarze Schlieren setzen sich ab
Öl 23	schwarz			
Öl 24	schwarz			
Öl 25	schwarz			
Öl 26	dunkelrotbraun			

Tabelle 5.4: Numerische Umsetzung der visuellen Beobachtungen an den Altölen

Nummer	Schwärze	Farbe	Phasentrennung
Öl 1	0	0	0
Öl 2	0	0	0
Öl 3	0	0	0
Öl 4	1	0	2
Öl 5	2	0	2
Öl 6	0	0	0
Öl 7	0	0	0
Öl 8	0	0	1
Öl 9	0	0	2
Öl 10	5	3	0
Öl 11	4	0	1
Öl 12	3	0	1
Öl 13	0	0	0
Öl 14	0	0	0
Öl 15	0	0	0
Öl 16	0	0	0
Öl 17	3	0	2
Öl 18	0	0	0
Öl 19	0	0	0
Öl 20	2	0	0
Öl 21	0	0	0
Öl 22	0	0	1
Öl 23	4	0	0
Öl 24	0	0	0
Öl 25	0	0	0
Öl 26	2	-2	0
	schwarz =0 dunkelgrauschwarz=1 grauschwarz=2 hellbraunschwarz =3 gelbbraun=4 durchsichtig=5	Für die Auswertung wurde ein einfacher Farb-kreis verwen-det.	keine Tr. = 0 Schlieren = 1 Phasentrennung = 2

Neben den visuellen Merkmalen Schwärze, Farbe und Phasentrennung flossen noch zusätzlich die Mittelwerte der Frequenz- und Dämpfungsmessungen sowie deren Streuung als Maß für die „Phasentrennung“ in die Hauptkomponentenanalyse mit ein. Mit insgesamt zwei Hauptkomponenten werden über 99% der Varianz aller Messdaten beschrieben. Die Projektion der ersten beiden Hauptkomponenten in eine Ebene ergibt das in Abb. 5.19 gezeigte Bild.

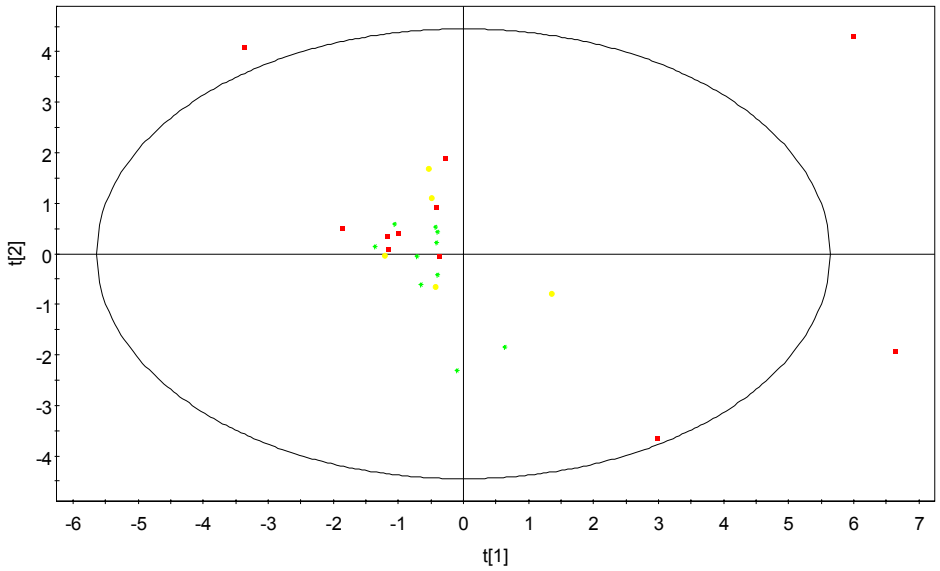

Abb. 5.19 Graphische Darstellung von zwei Hauptkomponenten (visuelle Merkmale, OFW-Signale) aller 26 Altölproben (grün: aufarbeitungsfähige Altöle, gelb: bedingt aufarbeitungsfähige Altöle, rot: nicht aufarbeitungsfähige Altöle)

In Abb. 5.19 ist keine Tendenz zur Clusterbildung zu erkennen. Eine Trennung der Altölproben in aufarbeitungsfähige, bedingt aufarbeitungsfähige und nicht aufarbeitungsfähige Altöle ist daher nicht möglich. Allerdings sind 26 Beobachtungen mit jeweils 5 Werten (Variablen) statistisch gesehen bei weitem nicht ausreichend, um zu einem zuverlässigen Ergebnis zu kommen. Daher kann die Abbildung in der Hauptkomponentenebene nur als erster Versuch angesehen werden, die Altöle mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse anhand ihrer visuellen Eigenschaften zu klassifizieren.

5.5 Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurden eine Reihe von physikalisch-chemischen, sensorbasierten Messmethoden bzw. Analyseverfahren auf ihre Verwertbarkeit für ein vor Ort Testsystem zur Bewertung von Ölproben, insbesondere Altölproben untersucht. Im einzelnen waren dies:

1. OFW-Sensor
2. Impedanzspektroskopie
3. IR-Spektroskopie
4. Cyclo-Voltammetrie
5. Erfassung visueller Merkmale

Dazu wurden Messreihen an insgesamt 9 unterschiedlichen Schmierölprodukten und 26 Altölproben unterschiedlicher Herkunft durchgeführt. Die Auswertung der OFW-Sensorsignale und der Cyclo-Voltagramme erfolgte graphisch durch die Auftragung der Messwerte in einem xy-Diagramm. Auch die Impedanzspektren wurden zunächst auf diese Weise ausgewertet. Zusätzlich wurden die Impedanzspektren, ebenso wie die IR-Spektren mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung analysiert. Ferner wurde mittels multivariater Signalverarbeitung untersucht, ob die OFW-Messwerte zusammen mit visuellen Merkmalen eine Klassifizierung der Altölproben erlauben.

Die Messreihen zeigen, dass weder in den OFW-Sensordaten noch in den Impedanzspektren genügend Informationen stecken, um unterschiedliche Schmierölprodukte voneinander unterscheiden zu können bzw. um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit oder im Sinne ihrer stofflichen Zusammensetzung klassifizieren zu können. Die Cyclo-Voltammetrie ist aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Ölproben nicht ohne einen zusätzlichen Probenvorbereitungsschritt einsetzbar und scheidet damit ebenfalls zur Charakterisierung von Altölen aus. Auch die ausgewählten visuellen Merkmale der Altölproben bergen zu wenig Information als dass sie, in Verknüpfung mit den OFW-Sensordaten, zur Klassifizierung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit ausreichen.

Bei der Auswertung der IR-Spektren mit einem PLS-Verfahren zeigen sich Anhaltspunkte, dass mit der IR-Spektroskopie eine quasianaloge Zuordnung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit möglich ist. Dieser Befund ist plausibel da IR-Spektren wesentlich mehr Informationen über die stoffliche Zusammensetzung einer Probe bergen, als z. B. Impedanzspektren. Allerdings muss vermerkt werden, dass der empirisch gefundene Zusammenhang angesichts der Komplexität der Fragestellung, der begrenzten Zahl an untersuchten Altölproben und der begrenzten Zahl an Messungen pro Altölprobe zwar einen Hinweis auf die Richtung einer Problemlösung gibt, aber noch keineswegs als gesicherter Zusammenhang zu werten ist. Dieser müsste in einer entsprechenden Validierungsphase erst bestätigt werden. Ferner könnten in einer solchen Validierungsphase mit der multivariaten Statistik Hinweise erhalten werden, welche Absorptionsbanden für die Aufarbeitungsfähigkeit einer Altölprobe nun tatsächlich relevant sind.

In Tabelle 5.5 sind noch einmal tabellarisch die untersuchten Messverfahren zusammengestellt und bezüglich ihrer Eignung zur Klassifikation von Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bewertet.

Tabelle 5.5: Übersicht über die Messverfahren und Bewertung der Anwendbarkeit auf Altölproben

	OFW	IDK	IR	CV	visuelle Merkmale
Eindimensionales Verfahren	X	X	X	X	X
Mehrdimensionales Verfahren		X	X	X	
Bewertung	–	–	+	?	–

5.6 Verknüpfung der Ergebnisse unterschiedlicher Messmethoden

Vor dem Hintergrund, dass eine der in der vorliegenden Studie untersuchten Messmethoden (bis eventuell auf die IR-Spektroskopie) für sich alleine genommen keine Klassifizierung der Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit zulässt, stellt sich die Frage, ob mit einer Verknüpfung der Informationen aus allen Messmethoden nicht vielleicht ein besseres Ergebnis erreicht werden kann. Prinzipiell kann mit Hilfe der multivariaten Statistik eine solche Verknüpfung technisch realisiert werden, indem z. B. eine zweite Stufe der Hauptkomponentenanalyse eingeführt wird. Bei der praktischen Realisierung treten eine Reihe

methodischer Probleme auf, die die Durchführung sehr erschweren. Ein wesentliches Problem ist die statistische Gewichtung der einzelnen Anteile (Variablen) bei der Verknüpfung von eindimensionalen Informationen (z. B. OFW-Sensor) mit mehrdimensionalen Informationen (z. B. Spektren), da statistisch gesehen, jede Frequenz bzw. jede Wellenlänge des Spektrums dasselbe Gewicht wie z. B. das OFW-Sensorsignal hat.

Betrachtet man nur die Spektren einer Messmethode für sich alleine, so ist das Problem recht einfach zu lösen, da man a priori annimmt, dass jeder Anteil (z. B. jede Frequenz) genauso viel Information wie jeder andere enthält. Bei einer Abstufung der Hauptkomponententransformation in zwei Stufen ist die Frage deutlich schwieriger. So ist z. B. bei einer Verknüpfung der Ergebnisse aus der IR-Spektroskopie mit den Ergebnissen aus der Impedanzspektroskopie offen, wie viele Hauptkomponenten von IR- und Impedanz-Spektroskopie einen gemeinsamen Eingangsvektor für die nächste Stufe der Hauptkomponentenanalyse liefern. Ebenfalls muss die Frage nach einer möglichen Gewichtung der Hauptkomponenten und deren Kriterien geklärt werden. Besonders schwierig wird dieses Problem, wenn noch eindimensionale Variablen wie z. B. visuelle Merkmale oder OFW-Sensorsignale zusätzlich in die Auswertung mit einfließen sollen.

Aus diesen Gründen konnte im Rahmen der vorliegenden Studie nur ein erster Versuch unternommen werden, die Informationen aus den IR-Spektren und den Impedanzspektren miteinander zu verknüpfen. Die Kombination der Hauptkomponenten von IR- und Impedanzspektren aus der ersten Hauptkomponententransformation ergaben ein eher schlechtes Ergebnis. Dies ist dadurch plausibel, dass durch die gleichgewichtete Kombination Rauschanteile und sonstige Störgrößen verstärkt in das Ergebnis mit einfliesen.

6 Konzept für ein vor Ort Testsystem

6.1 Zukünftige Entwicklung des Schmierölmarktes

Ein tragfähiges Konzept für ein vor Ort einsetzbares Testsystem zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen, muss der zukünftige Entwicklung des Schmierölmarktes Rechnung tragen. Bei der Entwicklung des Schmierölmarktes lassen sich folgende Tendenzen verzeichnen [31]:

- Die Wartungsintervalle werden sowohl im PKW- als auch im Nutzfahrzeugbereich immer länger, so dass bei PKWs nur noch alle 20 000 – 50 000 km und bei LKW alle 60 000 – 120 000 km ein Ölwechsel stattfinden wird. Getriebeöl wird beim PKW überhaupt nicht mehr (fill for life) und beim LKW bei Fahrleistungen > 1 Mio km gewechselt. Diese Entwicklung zieht nach sich, dass der Ölwechsel an Tankstellen und im Do-it-yourself Verfahren stark zurückgehen und sich in Zukunft verstärkt auf die Fachwerkstätten konzentrieren wird.

- Die Anforderungen an die Qualität der Schmierölprodukte steigen weiter an. Schmieröle auf Mineralölbasis werden immer mehr durch hochwertige, schwefelfreie Syntheseöle verdrängt. Ein deutlicher Trend ist in Richtung maßgeschneiderter Schmieröle zu erkennen. Das heute noch übliche „rundum"-Öl wird immer mehr von Schmierölen verdrängt, die speziell auf den spezifischen Einsatzbereich/-ort zugeschnitten sind.

- Der Gehalt an Schwefel-, Phosphor-, und aschebildenden Additiven wird in Motorölen immer weiter abnehmen.

Für den Altölraffineur bedeuten diese Entwicklungen, dass in Zukunft bei einer tendenziell rückläufigen Gesamtaltölmenge die Menge an qualitativ hochwertigen Altölen eher ansteigen wird. Hintergrund ist eine Konzentrierung der Altölanfallstellen auf Fachwerkstätten mit gut ausgebildetem Personal, die eine sorgfältigere Trennung der Altöle gewährleisten.

6.2 Anforderungen

Damit ein vor Ort Testsystem zur Klassifizierung von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit Eingang in den Markt findet und vom Altölsammler akzeptiert wird, muss es eine Reihe von Anforderungen erfüllen [32]:

- einfachste Handhabung unter allen Bedingungen
- Einsatztemperatur: - 20° C – + 80° C
- Messdauer: < 3 min
- Abmessungen: Außendurchmesser < 25 mm; Länge: 1 – 2,5 m ausziehbar
- wasserabweisendes, schmutzunempfindliches und benutzerfreundliches Display
- Preis: < 200 Euro

6.3 Gerätekonzept

Fasst man die Ergebnisse der Literaturrecherche und der durchgeführten praktischen Messungen mit verschiedenen sensorbasierten Messmethoden bzw. Analyseverfahren zusammen, so zeigt sich, dass die IR-Spektroskopie die wohl aussichtsreichste Methode ist, um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifizieren zu können. Obwohl ausschließlich mit temperierten Proben gearbeitet wurde, konnte aus den Sensorsignalen des OFW-/IDK-Kombisensors kein Zusammenhang zu den gewünschten Klassifikationszielen gefunden werden. Da zudem die Sensorsignale des OFW-/IDK-Kombisensors, wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, stark von der Temperatur der Ölprobe beeinflusst werden und das vor Ort Testgerät bei sehr unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden muss und eine rechnerische Temperaturkompensation nicht einfach ist, scheidet dieser relativ preiswerte Kombisensor aus unserer Sicht als technische Basis zur Realisierung eines vor Ort Testgerätes zur Klassifizierung von Altölproben aus. Denkbar ist höchstens die Realisierung eines einfachen und preiswerten OFW-Eintauchsensors, der quasi wie eine Vorprobe auf Verunreinigungen mit hoher Dielektrizitätszahl oder hoher Leitfähigkeit anzusehen ist. Hintergrund ist der in Kapitel 5.1.3.1 diskutierte, aber noch nicht validierte Zusammenhang, dass alle Altöle, die kein auswertbares OFW-Sensorsignal lieferten, als nicht aufarbeitungsfähig

klassifiziert waren (Altöle, die ein auswertbares OFW-Sensorsignal lieferten, waren nicht zwangsläufig aufarbeitungsfähig). Ob ein solcher Zusammenhang wirklich besteht und ob es aus ökonomischer Sicht Sinn macht, ein OFW-Sensorelement gegebenenfalls als Screeningmethode für bestimmte Verunreinigungen einzusetzen, muss noch genauer untersucht werden.

Mit der IR-Spektroskopie wurde bei den untersuchten 26 Altölproben der beste Zusammenhang zu den gewünschten Klassifizierungszielen erreicht. Dies ist sicherlich damit zu begründen, dass die IR-Spektroskopie im Vergleich mit den anderen Methoden direkt Informationen über die stoffliche Zusammensetzung der Altölprobe liefert. Ferner findet sich die bei dem OFW-/IDK-Kombisensor aus thermodynamischen Gründen vorhandene starke Temperaturabhängigkeit der Messwerte bei der IR-Spektroskopie nicht, da die innermolekularen IR-Absorptionsbanden erst in 2ter Ordnung temperaturabhängig sind. Dies lässt a priori einen weiten Temperaturmessbereich für die IR Spektroskopie erwarten.

Bei der Auswertung der IR-Spektren mit der multivariaten Signalverarbeitung zeigte sich, dass mit einer einfachen IR-Durchflussmesszelle, die nur bei einigen charakteristischen Wellenzahlen misst, die gewonnenen Informationen nicht ausreichen, um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifizieren zu können. Damit scheidet eine einfache IR-Messzelle, die aus kostengünstigen Bauteilen aus dem Bereich der Consumer-Elektronik besteht, als technische Basis für ein vor Ort Testgerät aus. Aus technischer Sicht kann aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Studie das Problem daher am ehesten mit einem kleinen mobilen IR-Spektrometer in Kombination mit einer ATR-Messsonde und integrierter Signalverarbeitung gelöst werden.

Ein Beispiel, wie die technische Realisierung eines solchen Geräts aussehen könnte, wäre das NIR LIGA-Spektrometer (Abb. 6.1) der Firma Steag microparts, Deutschland verbunden mit einer robusten Eintauchsonde nach dem Reflexionsprinzip (z. B. ATR Sonde) und kombiniert mit einer Auswertesoftware, die auf der multivariaten Statistik basiert. Der Wellenzahlbereich dieses Gerätes (Einzelpreis bei 1 000 Stück 2760 € zzgl. ATR Sonde) liegt allerdings mit 5700 – 9090 cm^{-1} außerhalb des hier untersuchten Wellenlängenbereichs im mittleren IR, so dass es als technische Basis für ein vor Ort Testgerät, das auf den Ergebnissen dieser Studie aufbaut, nicht in Frage kommt. Ein ähnlich kleines Gerät, das im Wellen-

zahlenbereich zwischen 600 und 4000 cm^{-1} arbeitet, wird unseres Wissens nach zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht kommerziell angeboten.

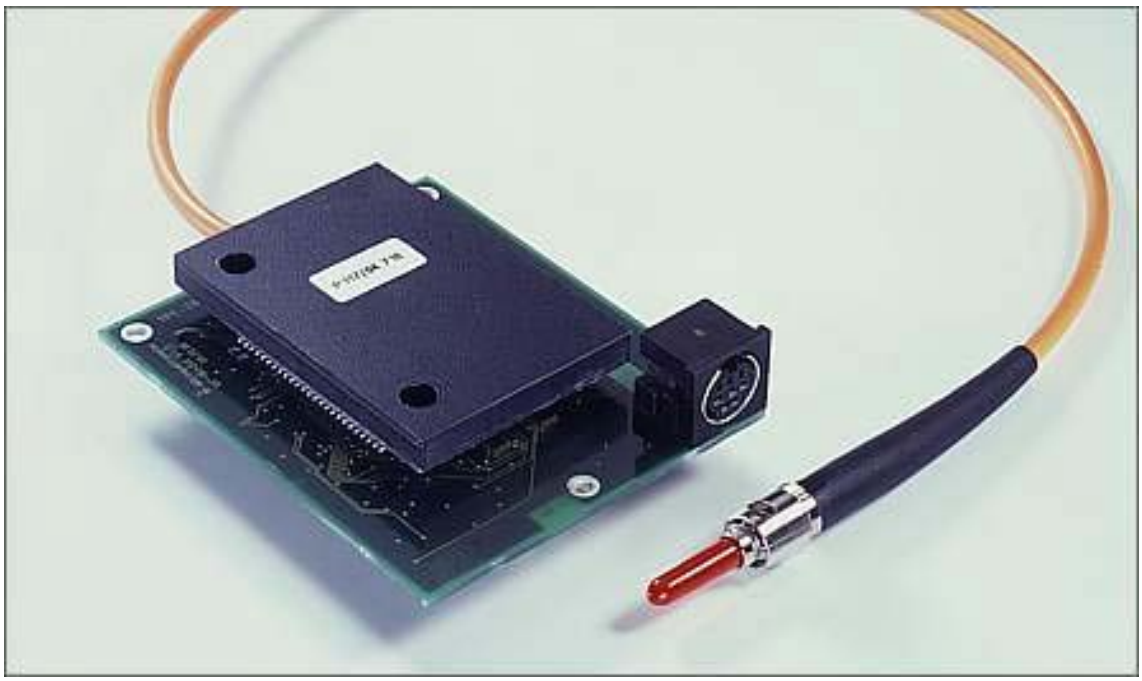

Abb. 6.1 OEM LIGA Spektrometer (STEAG microparts) für den Wellenzahlenbereich zwischen 5700 -9090 cm^{-1} mit 16 Bit µ-Controller für Signalverarbeitung und LWL Stecker

In der hier durchgeführten Studie konnte aufgrund methodischer Schwierigkeiten mit einer zweistufigen Hauptkomponentenanalyse nicht geklärt werden, ob durch eine Verknüpfung der Messdaten aus den verschiedenen Messmethoden nicht doch eine Klassifizierung der Altölproben möglich ist. Daher sollte vor der Realisierung eines mobilen IR-Spektrometers in jedem Fall untersucht werden, ob durch das Heranziehen einer anderen Klassifizierungsstrategie, z. B. mit einem Fuzzy-Klassifikator oder künstlichen neuronalen Netzen eine Klassifikation der Altöle mittels Sensorik nicht doch möglich ist. Allerdings schätzen wir den Erfolg einer solchen Vorgehensweise nicht besonders hoch ein, da die mit den verschiedenen Messmethoden in der Studie ermittelten Daten nur wenig Informationen bezüglich der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen enthalten.

Zusammenfassend kann das folgende Resümee aus den Ergebnissen der Literaturrecherche und den praktischen Messungen gezogen werden: Es existieren deutliche Hinweise, dass mit Hilfe der IR-Spektroskopie Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifi-

ziert werden können. Beim heutigen Stand der Technik ist es prinzipiell möglich, ein die technischen Anforderungen erfüllendes portables IR-Spektrometer für den vor Ort-Einsatz zu entwickeln. Jedoch sind die in Kapitel 6.2 definierten wirtschaftlichen Anforderungen für ein vor Ort Testsystem mit einer solchen Lösung nicht zu erfüllen.

Fasst man die Realisierung eines portablen IR-Spektrometers für vor Ort Messungen an Altölen ins Auge, müssen die in der vorliegenden Studie gefundenen Ergebnisse bezüglich der Klassifizierungsfähigkeit der IR-Spektroskopie in jedem Fall noch statistisch abgesichert werden. Ferner ist es sinnvoll, im Vorfeld Untersuchungen zur Eingrenzung der benötigten IR-Wellenlängen durchzuführen. Angesichts der Komplexität der Fragestellung ist die bisher untersuchte Zahl an Altölproben und die Zahl der an diesen Altölproben durchgeführten IR-Messungen zu gering, so dass die gefundenen Ergebnisse nicht ausreichend validiert sind und deshalb nur als Hinweis angesehen werden dürfen, wie das Problem der vor Ort Klassifikation von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit gelöst werden könnte.

7 Kurzfassung

Nach einem Urteil des Europäischen Gerichtshofes vom 09.09.1999 muss in Zukunft in Deutschland die stoffliche Aufarbeitung von Altölen Vorrang vor der energetischen Verwertung haben. Vor diesem Hintergrund wurde in der vorliegenden Studie untersucht, ob es möglich ist, Altöle vor Ort, d. h. beim Altölerzeuger im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit zu klassifizieren und darauf aufbauend ein Konzept für ein einfaches vor Ort Testsystem zu entwickeln. Als Basis wurde ein modernes Aufarbeitungsverfahren ohne Säurebehandlung des Altöls mit mehrstufiger Destillation, Totalverdampfung und Bleicherderaffination bzw. Extraktion oder Hydrierung als Endbehandlung herangezogen. Zunächst wurde in einer Literatur- und Patentrecherche untersucht, welche Methoden zur Beurteilung der Aufarbeitungsfähigkeit von Altölen bekannt sind und welche sensorbasierten Methoden heute zur Erfassung der Motorölqualität in Fahrzeugen eingesetzt bzw. diskutiert werden. Anschließend wurden verschiedene sensorbasierte Messmethoden bzw. Analyseverfahren, die in der Ölanalytik eingesetzt werden, hinsichtlich ihrer Eignung zur Ermittlung der Qualität von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bzw. ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht. Dazu wurden Messreihen an 9 Schmierölprodukten und 26 unterschiedlichen Altölen durchgeführt und ausgewertet, z. T. unter Hinzuziehung moderner Methoden der Signalverarbeitung.

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich zahlreiche Veröffentlichungen und Patente, die sich mit der Untersuchung bzw. der Analyse von Altölen beschäftigen. Dabei stehen vor allem Fragen zur Beurteilung der Ölqualität im Vordergrund. Auch die Analyse spezieller Schad-/Störstoffe im Öl wird ausführlich beschrieben. Vor allem die Bestimmung des Gehaltes an PAH und PCB sowie der Halogengehalt und der Gehalt an Metallpartikeln sind Schwerpunktthemen in der Ölanalytik. Zur sensorbasierten Überwachung der Motorölqualität in Fahrzeugen findet sich eine Reihe von Ansätzen. Die meisten Sensoren bzw. Sensorsysteme arbeiten kapazitiv und nutzen die sich ändernden elektrischen Eigenschaften der Öle zur Analyse des Ölzustandes aus. Ansätze und Methoden zur Klassifizierung von Altölen im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit werden dagegen in der Literatur nicht diskutiert. Die Literaturrecherche zeigt weiterhin, dass mit den im praktischen Teil der Studie untersuchten Messmethoden und Analyseverfahren alle wesentliche Verfahren, die heute in der Ölanalytik diskutiert werden, erfasst sind.

Mit Hilfe von Messreihen an Realproben wurde im zweiten Teil der Studie zunächst untersucht, ob es möglich ist, Öle anhand der physikalischen Kenndaten Viskosität, Dichte, viskoelastische Eigenschaften, Leitfähigkeit und Dielektrizitätszahl im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit bzw. ihrer stofflichen Eigenschaften zu klassifizieren. Diese physikalischen Kenndaten werden mit einem am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration, München entwickelten OFW-/IDK-Kombi-Eintauchsensor erfasst. Während mit dem IDK-Sensor komplette Impedanzspektren aufgenommen werden können, die vor allem Informationen über die elektrischen Eigenschaften der Probe enthalten, liefert der OFW-Sensor nur eindimensionale Messgrößen in Form des Frequenz- und Dämpfungssignals, die beide im wesentlichen mit den mechanischen Eigenschaften der Probe korreliert sind. Da die Viskosität und damit auch das OFW-Sensorsignal stark von der Temperatur abhängig ist, wurden die Proben vor jeder Messreihe temperiert. Die Funktionsfähigkeit des Sensorelements wurde durch regelmäßige Kontrollmessungen mit Toluol sichergestellt.

Die IR-Spektroskopie und die Cyclo-Voltammetrie sind wichtige Methoden in der Ölanalytik und wurden daher auf ihre Eignung zur Klassifizierung von Altölproben untersucht. IR-Spektren zu allen untersuchten Altölproben wurden von der Mineralölraffinerie Dollbergen bereitgestellt. Alle cyclovoltammetrischen Messungen wurden mit einer einfachen Platinelektrode und einem geeigneten Potentiostaten durchgeführt. Da visuelle Merkmale von Altölen wie Farbe, Zahl der Phasen etc. vor Ort leicht zu erfassen sind, wurde untersucht, ob sich solche Merkmale ebenfalls zur Klassifizierung heranziehen lassen.

Die Auswertung der OFW-Sensorsignale und der Cyclo-Voltagramme erfolgte graphisch durch die Auftragung der Messwerte in einem xy-Diagramm. Auch die Impedanzspektren wurden zunächst auf diese Weise ausgewertet. Zusätzlich wurden die Impedanzspektren, ebenso wie die IR-Spektren mit Hilfe der multivariaten Signalverarbeitung analysiert. Ferner wurde mittels multivariater Signalverarbeitung untersucht, ob die OFW-Messwerte zusammen mit visuellen Merkmalen eine Klassifizierung der Altölproben erlauben.

Die Messreihen zeigen, dass weder in den OFW-Sensordaten noch in den Impedanzspektren genügend Informationen stecken, um unterschiedliche Schmierölprodukte voneinander zu unterscheiden bzw. um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit oder im Sinne ihrer stofflichen Zusammensetzung klassifizieren zu können. Die Cyclo-Voltammetrie ist aufgrund der geringen Leitfähigkeit der Ölproben nicht ohne einen zusätzlichen Proben-

vorbereitungsschritt einsetzbar und scheidet damit ebenfalls zur Charakterisierung von Altölen vor Ort aus. Auch die visuellen Merkmale der Altölproben bergen zu wenig Informationen als dass sie, in Verknüpfung mit den OFW-Sensordaten, zur Klassifizierung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit ausreichen.

Bei der Auswertung der IR-Spektren mit einem Verfahren der multivariaten Signalverarbeitung (PLS-Verfahren) zeigen sich Anhaltspunkte, dass mit der IR-Spektroskopie eine quasi-analoge Zuordnung der Altölproben im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit möglich ist. Dieser Befund ist plausibel, da IR-Spektren wesentlich mehr Informationen über die stoffliche Zusammensetzung einer Probe beinhalten als z. B. Impedanzspektren. Allerdings muss vermerkt werden, dass der empirisch gefundene Zusammenhang angesichts der Komplexität der Fragestellung, der begrenzten Zahl an untersuchten Altölproben und der begrenzten Zahl an Messungen pro Altölprobe zwar einen Hinweis auf die Richtung einer Problemlösung gibt, aber noch keineswegs als gesicherter Zusammenhang zu werten ist.

Die Auswertung der IR-Spektren zeigt weiter, dass mit einer einfachen IR-Durchflussmesszelle, die nur bei einigen charakteristischen Wellenzahlen misst, die gewonnenen Informationen nicht ausreichen, um Altöle im Sinne ihrer Aufarbeitungsfähigkeit klassifizieren zu können. Damit scheidet eine einfache IR-Messzelle, die aus kostengünstigen Bauteilen aus dem Bereich der Consumer-Elektronik besteht, als technische Basis für ein vor Ort Testgerät aus. Aus technischer Sicht kann, aufbauend auf den Ergebnissen der vorliegenden Studie, das Problem daher am ehesten mit einem kleinen mobilen IR-Spektrometer in Kombination mit einer ATR-Messsonde und integrierter Signalverarbeitung gelöst werden. Die definierten wirtschaftlichen Anforderungen für ein vor Ort Testsystem (Preis < 200 Euro) sind mit einer solchen Lösung nicht zu erfüllen. Fasst man die Realisierung eines solchen Gerätes ins Auge, müssen die in der vorliegenden Studie gefundenen Ergebnisse bezüglich der Klassifizierungsfähigkeit der IR-Spektroskopie in jedem Fall noch statistisch abgesichert werden. Ferner ist es sinnvoll, im Vorfeld weitere Untersuchungen zur Eingrenzung der benötigten IR-Wellenlängen durchzuführen.

8 Literatur

[1] Urteil des Europäischen Gerichtshofes vom 09.09.1999 in der Rechtssache C-102/97; http://www.curia.eu.int./common/recdoc/indexaz/en/c2.htm

[2] Altölverordnung (AltölV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 16.04.2002 BGBl I S. 1368

[3] http://www.fiz-karlsruhe.de/stn.html

[4] Broschüre „STN International, Datenbanken aus Wissenschaft und Technik, Vom Literaturhinweis direkt zum Volltext", Fachinformationszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 2001

[5] H. Karl, „Mobile Labor- und Servicestationen – Durchführung von Analysen und Ölpflegemaßnahmen vor Ort", Tribologie + Schmierungstechnik, 2001, 26

[6] Jefferies, J. Ameye, „RULER and used engine oil analysis programms", presented as a Society of Tribologists and Lubrication Engineers paper at the World Tribology Congress in London, UK, September 8-12, 1997

[7] http://www.fluitec.com/

[8] R. E. Kauffman, „Method for evaluating the remaining useful life of a lubricant", US 4,744,870, 1988

[9] R. E. Kauffman, „Complete oil analysis technique", US 5,071,527, 1991

[10] P. W. H. Wamsbeck, „Monitoring apparatus", EP 0435623, 1990

[11] N. R. Gomm, „Portable oil change analyzer", US 5,377,531, 1995

[12] G. Zeschke, „Altöl-Prüf-Detektor", DE 19858500, 1998

[13] M. Lukas, D. P. Anderson, „Laboratory used oil analysis methods", Lubrication Engineering, 1998, 19

[14] J. Dong, F. R. Van de Voort, A. A. Ismail, D. Pinchuk, „A continuous oil analysis and treatment (COAT) system for the monitoring of oil quality and performance of additives", Lubrication Engineering, 1997, 13

[15] D. W. Brinkman, J. R. Dickson, „Contaminants in used lubricating oils and their fate during distillation/hydrotreatment re-refining", Environmental Science & Technology, 1995, 81

[16] W. D. Stofey, „Oil Analysis – a guide to choosing the proper recycling method for quench fluids", Proceedings of International Heat Treating Conference: Equipment and Processes, Schaumburg, Illinois, 18-20 April, 1994, 323

[17] P. J. McGinnis, „Monitoring fluid condition through an aperture", EP 1098197, 2000

[18] G. A. Marszalek, „Method and system for determining oil quality", US 6,278,282, 1999

[19] G. A. Marszalek, „Method and system for determining oil quality", US 6,278,737, 1999

[20] C. J. Collister, „Electrical measurement of oil quality", WO98/50790, 1998

[21] J. Niebuhr, G. Lindner, Physikalische Messtechnik mit Sensoren, R. Oldenburg Verlag München Wien, 1996

[22] Leidl, Oberflächenwellenbauelemente als Sensoren für Flüssigkeiten und Beschichtungen, Dissertation an der Universität der Bundeswehr München, Fakultät für Elektrotechnik, 1998

[23] H.-E. Endres, S. Drost, F. Hutter, „Impedance spectroscopy on dielectric gas sensors", Sensors and Actuators B 22, 1994, 7

[24] J. R. Macdonald, „Impedance spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1987

[25] www.uni-muenster.de/Chemie/PC/Eckert/mg/anleitung.pdf

[26] S. H. Kägler, Neue Mineralölanalyse, Band 1: Spektroskopie, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg,1987

[27] C. H. Hamann, W. Vielstich, Elektrochemie, Wiley-VCH, Weinheim 1998

[28] RULERTM, Produktinformation

[29] K. R, Beebe, R. J. Pell, M. B. Seosholtz, Chemometrics - A Practical Guide, J. Wiley, 1998

[30] C. Krantz-Rülcker, M. Stenberg, F. Winquist, I. Lundström, "Electronic tongues for environmental monitoring based on sensor arrays and pattern recognition: a review", Analytica Chimica Acta 426 (2001), 217-226

[31] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Martin Völtz, BP Schmierstoff GmbH, Neuhöfer Brückenstr. 127-152, 21081 Hamburg

[32] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Detlev Bruhnke, Mineraloel-Raffinerie Dollbergen GmbH, Bahnhofstr. 82, 31311 Dollbergen-Uetze

9 Anhang 1: Verzeichnis der Ölproben

Schmierölprodukte

Nummer	Bezeichnung
Öl 1	Getriebeöl SAE 90
Öl 2	Universal Motoröl SAE 10W-40
Öl 3	Mineralisches Grundöl
Öl 4	Bio-Hydraulik (synthetisch)
Öl 5	Bio-Hydraulik (pflanzlich)
Öl 6	Synthetisches PAO-Grundöl
Öl 7	Synthetisches Ester-Grundöl
Öl-8	Synthetisches HC-Grundöl
Öl-9	Hydrauliköl

Altölcharge 1

Nummer	Bezeichnung
Öl 1	Altöl Kat.1 Durchschnitt aus Vorlagetank
Öl 2	Motorenöl Mineralölbasis
Öl 3	Motorenöl Syntheseölbasis PAO
Öl 4	Maschinen Industriealtöl
Öl 5	Kühlschmieremulsion
Öl 6	Spaltöl mittlerer Wasseranteil
Öl 7	Spaltöl geringer Wasseranteil
Öl-8	Altöl chlorhaltig
Öl-9	Ölabscheideinhalte Textilreinigung
Öl-10	Kühlerfrostschutz gebraucht
Öl-11	Bremsflüssigkeit gebraucht

Altölcharge 2

Nummer	Altölqualität
Öl 12	nicht aufarbeitungsfähig
Öl 13	aufarbeitungsfähig
Öl 14	aufarbeitungsfähig
Öl 15	aufarbeitungsfähig
Öl 16	aufarbeitungsfähig
Öl 17	bedingt aufarbeitungsfähig
Öl 18	bedingt aufarbeitungsfähig
Öl-19	bedingt aufarbeitungsfähig
Öl-20	nicht aufarbeitungsfähig
Öl-21	nicht aufarbeitungsfähig
Öl-22	nicht aufarbeitungsfähig
Öl-23	aufarbeitungsfähig
Öl-24	aufarbeitungsfähig
Öl-25	bedingt aufarbeitungsfähig
Öl-26	nicht aufarbeitungsfähig