

Monitoraggio di ammine e fenoli negli oli lubrificanti tramite DPV: velocità, ripetibilità e automazione

16 aprile 2026
c/o Innovhub SSI
Via Giuseppe Colombo, 83 Milano



Obiettivo e struttura

- Perché monitorare gli oli in servizio e gli antiossidanti?
- Analiti: ammine aromatiche e fenoli ingombrati
- Principio della determinazione voltammetrica (DPV)
- Norme ASTM
- Workflow modulabile:
 1. Rapido → determinazione ammine
 2. Combinato → determinazione ammine + fenoli
- Automazione: throughput ↑, tempo ↓



Perché analizzare gli oli lubrificanti?

- Durante l'esercizio i lubrificanti si ossidano formando prodotti di degradazione indesiderati
- Gli antiossidanti rallentano l'ossidazione: monitorarne il residuo supporta decisioni di manutenzione
- La voltammetria permette di determinare la concentrazione di antiossidanti e stimare la "vita utile residua"

Le ammine e i fenoli sono additivi fondamentali negli oli lubrificanti, impiegati come antiossidanti per rallentare i processi di degradazione termo-ossidativa dell'olio.

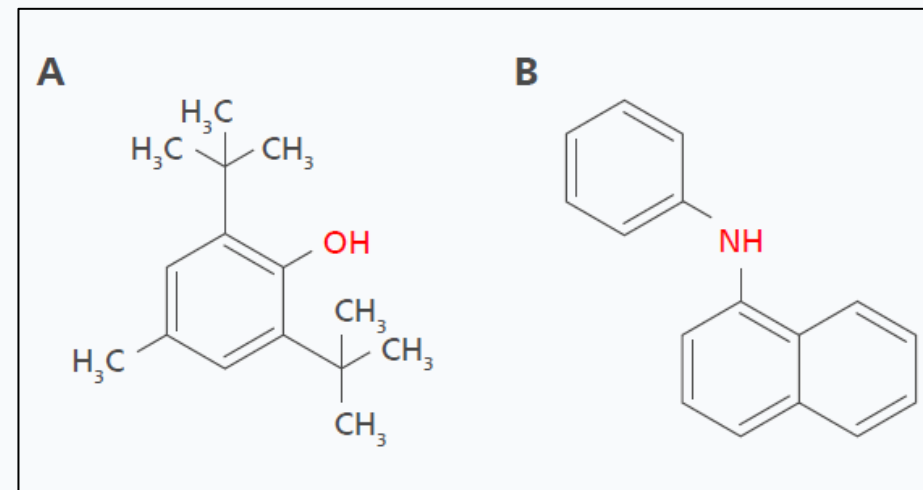
Il monitoraggio della loro concentrazione è essenziale per valutare lo **stato di invecchiamento del lubrificante**, la sua **vita residua** e le **prestazioni operative del sistema**.



Determinazione degli antiossidanti: fenoli e ammine

- Agiscono interrompendo la reazione a catena radicalica di ossidazione
- La determinazione tramite DPV (Differential Pulse Voltammetry) misura i gruppi funzionali ossidabili
- Risultato tipico: % di antiossidante residuo rispetto a un olio fresco di riferimento

$$\text{Vita residua \%} = \frac{\text{segnale campione} - \text{segnale bianco}}{\text{segnale riferimento} - \text{segnale bianco}} \times 100$$



I **fenoli ingombrati (A)** e le **ammine aromatiche (B)**, sono tipicamente **antiossidanti primari**. Essi donano un atomo di idrogeno ai radicali perossilici, neutralizzandoli in modo molto efficace nelle fasi iniziali dell'ossidazione. Grazie alla loro struttura **stericamente ingombrata**, questi composti garantiscono una **buona stabilità** e un'azione protettiva prolungata.

Gli **antiossidanti secondari** invece, pur potendo reagire con radicali, agiscono principalmente decomponendo o **stabilizzando gli idroperossidi**, prevenendo la formazione di nuovi radicali.

Set-up analitico

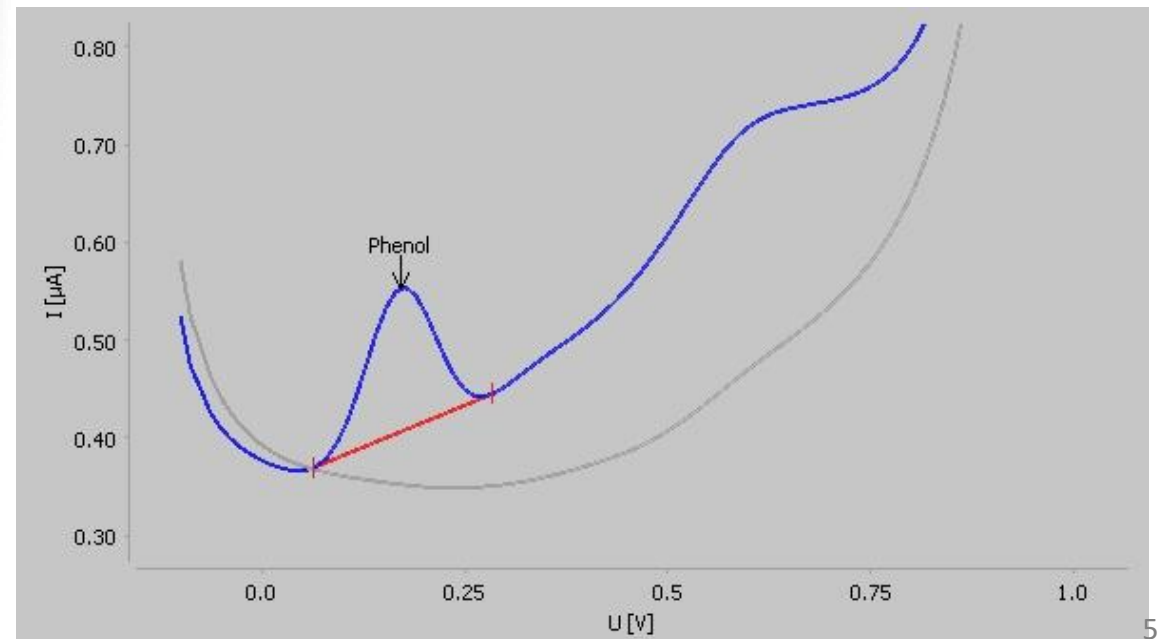
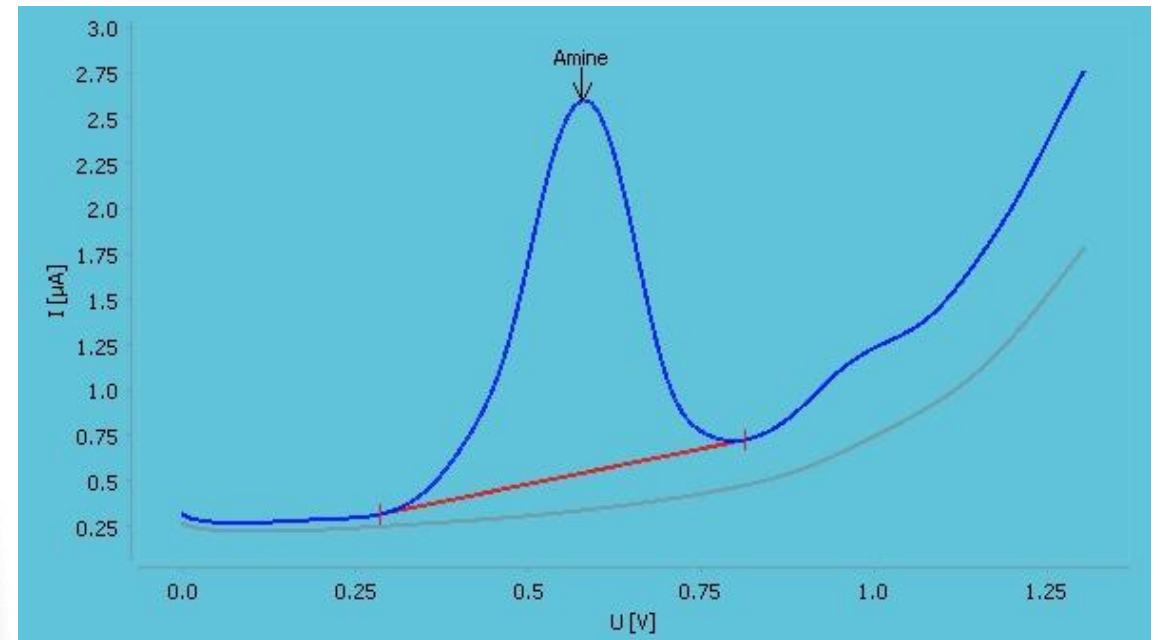
Elettrodi:

- WE → elettrodo di carbonio vetroso
- RE → elettrodo di Platino (Pt)
- CE → elettrodo di Platino (Pt)

Elettroliti:

Neutro → Acetone/H₂O (90:10), LiClO₄ 0.1 M → **Ammine**

Alcalino → Etanolo/ H₂O (90:10), KOH 0.06 M → **Fenoli**

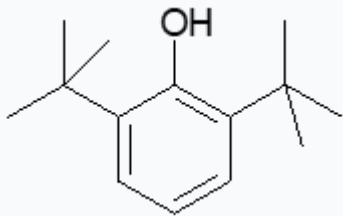


Norme ASTM e campo applicativo

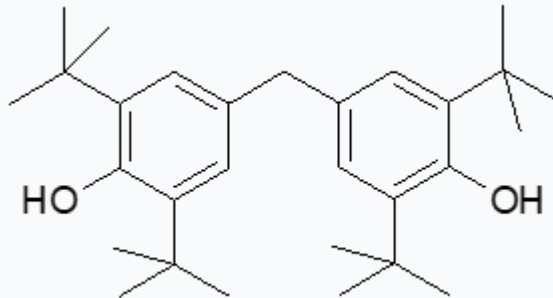
ASTM D6971: antiossidanti fenolici + ammine in oli turbine non-zinc, in elettrolita neutro

ASTM D6810: fenoli ingombrati in elettrolita alcalino

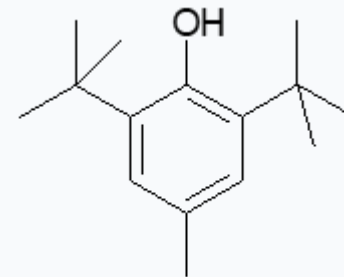
ASTM D7590: estende l'approccio ad altri oli in servizio (compressori, ingranaggi, sistemi idraulici, ecc.)



2,6-Di-*tert*-butylphenol

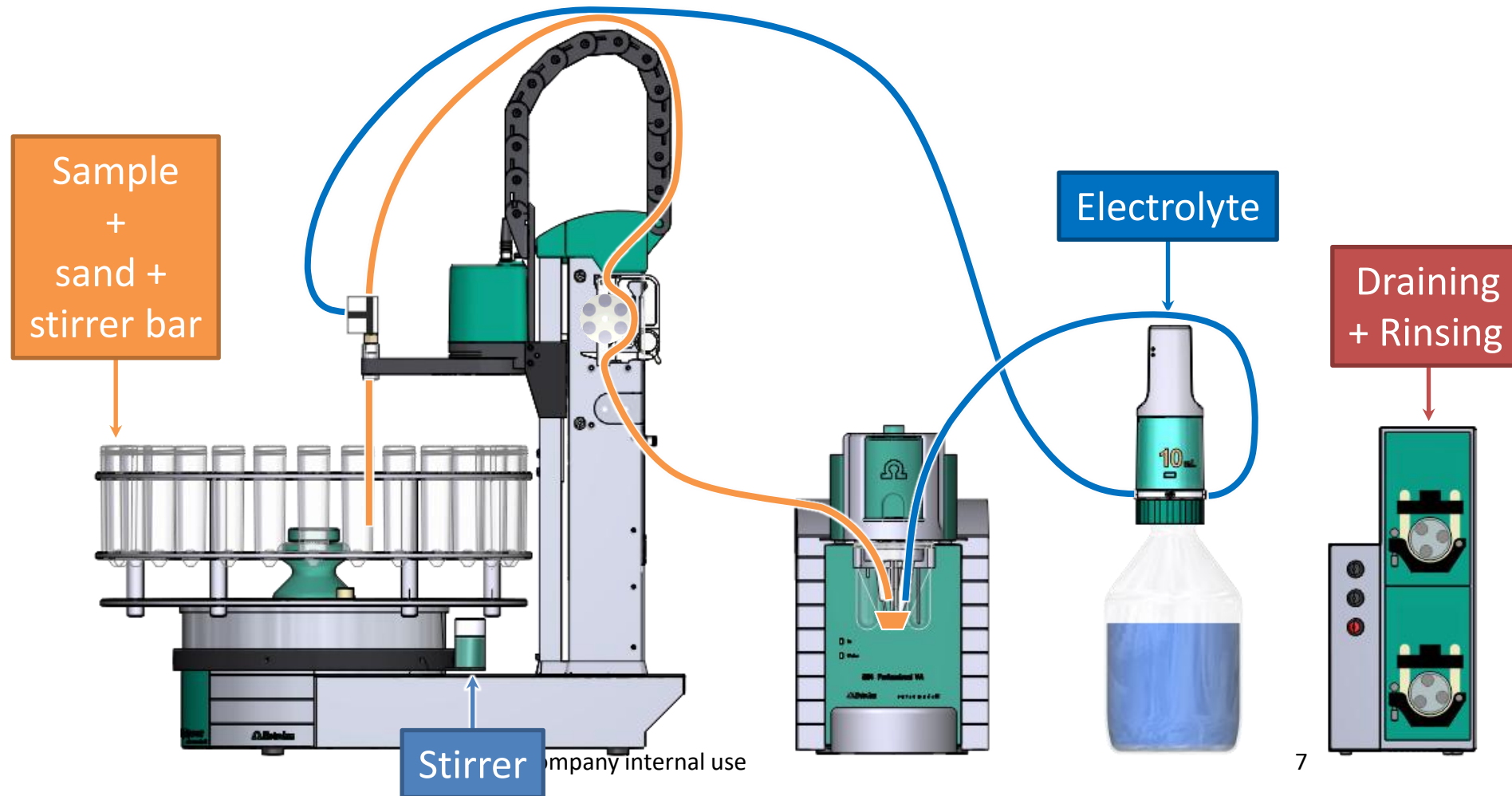


2,6-Di-*tert*-butyl
-4-methylphenol (BHT)



4,4'-Methylenebis
(2,6-di-*tert*-butylphenol)

Principio di funzionamento dell'automazione



Livelli di automazione differenti

- **Funzionamento manuale**
 - Dosaggio del campione in una fiala
- **Fasi automatiche del Sample Processor**
 - Aggiunta dell'elettrolita al campione
 - Miscelazione del campione con l'elettrolita
- **Fasi automatiche dell'884 Professional VA**
 - Aggiunta dell'elettrolita per la misura del bianco
 - Registrazione del bianco
 - Trasferimento del campione nella cella di misura
 - Determinazione del campione inclusa la valutazione automatica
 - Svuotamento e risciacquo della cella di misura (pompe esterne)



Principio della voltammetria per antiossidanti

Il potenziale viene fatto variare da un punto iniziale ad uno finale e si misura la corrente in funzione del potenziale applicato

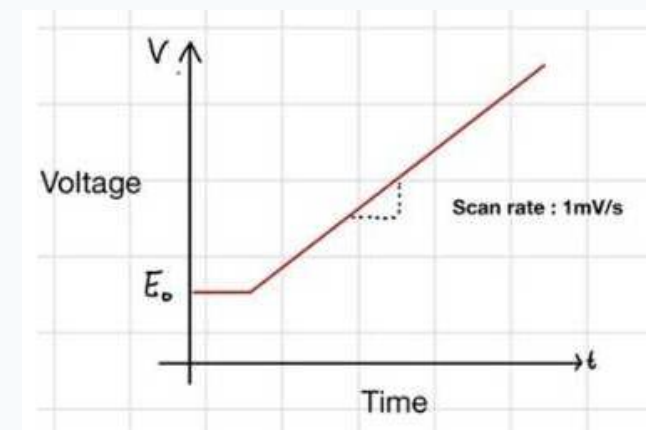
L'ossidazione del gruppo funzionale produce un picco caratteristico la cui intensità è direttamente proporzionale alla concentrazione

Le ammine e i fenoli si distinguono per il potenziale relativo al picco di ossidazione

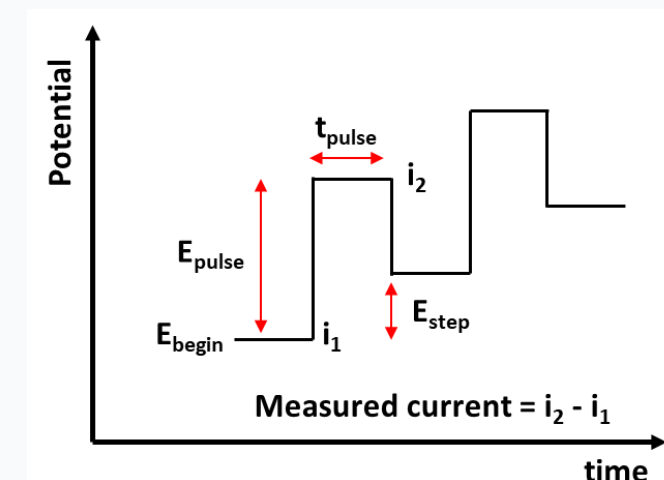
Perché DPV è più accurata e robusta in routine

- DPV genera picchi più stretti e meglio separati dal fondo rispetto a LSV, quindi maggiore risoluzione
- Valutazione più affidabile e sensibile → migliore riproducibilità
- Algoritmo avanzato di valutazione: elimina la regolazione manuale delle baseline

LSV (linear Scan Voltammetry)



DPV (Differential Pulse Voltammetry)

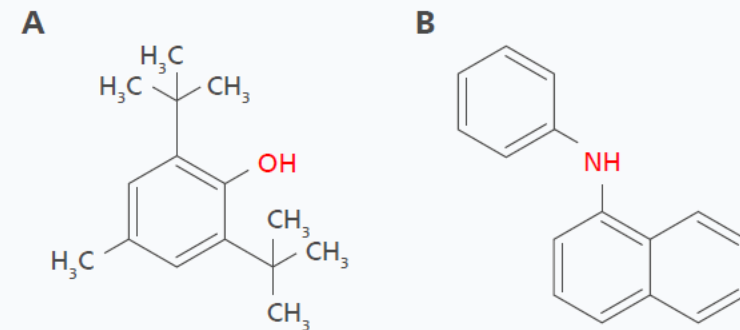


Determinazione delle ammine (DPV, elettrolita neutro)

Misura in aliquota della soluzione di elettrolita neutro

Sequenza tipica: blank → condizionamento → 2 repliche (valutate)

Potenziale caratteristico ammine: ~0,6 V



1) Preparazione vial

2) Miscelazione

3) Blank +
condizionamento

4) Misura ammine

5) Risultato & report

Una sola dissoluzione → ammine + fenoli (opzione)

- ☐ Dopo la misura delle ammine in neutro, si aggiunge una soluzione alcalina, il segnale cade a 0.25V
- ☐ In condizioni alcaline la misura dei fenoli è meno soggetta a interferenze rispetto all'elettrolita neutro
- ☐ Vantaggi: una sola preparazione campione, meno reagenti
- ☐ Compatibile con diversi oli: turbine, idraulici, compressori, motore, ingranaggi, machining

Da manuale ad automatizzato

Sistema manuale: preparazione, trasferimenti e lavaggi della cella eseguiti dall'operatore

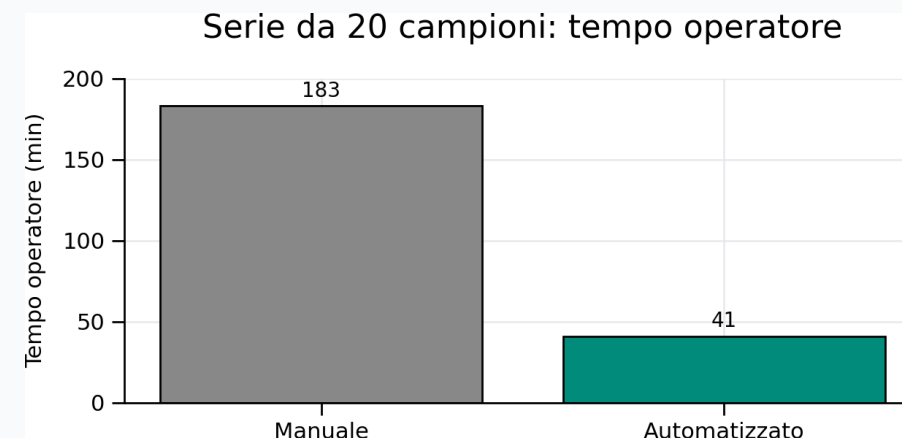
Sistema automatizzato: l'operatore prepara solo le vials e avvia la serie; l'analisi non è presidiata (anche overnight)

Analisi veloci: dove si risparmia tempo

La misura voltammetrica è rapida; il collo di bottiglia è spesso la preparazione

Automazione riduce drasticamente il tempo in cui l'operatore è occupato

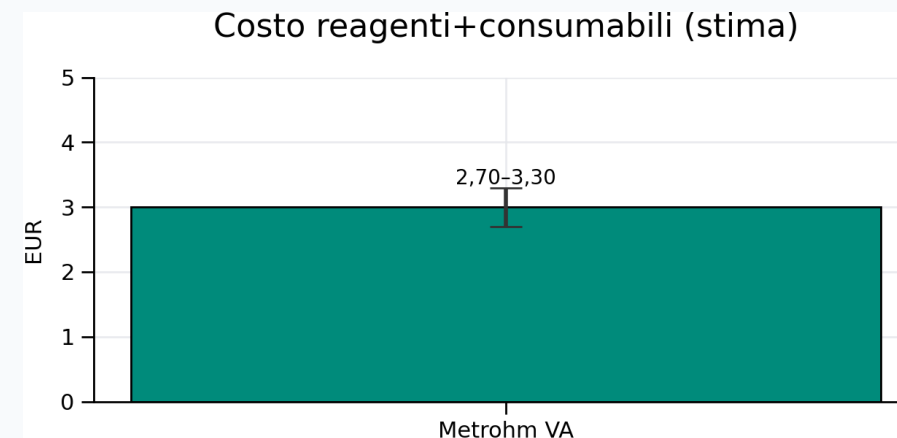
Esempio (20 campioni): 183 min manuale vs 41 min automatizzato (~78% risparmio)



Costo per analisi: reagenti e consumabili

Elettroliti preparabili in laboratorio: non servono kit proprietari

La riduzione del tempo impiegato dall'operatore incide fortemente sul costo totale di laboratorio



La soluzione Metrohm

- **Valutazione automatica affidabile dei picchi e calcolo dei risultati**
 - Rende superflui gli aggiustamenti manuali della linea di base
 - Migliora l'affidabilità dei risultati per ammine aromatiche e fenoli ingombrati
 - Grazie alla tecnica di misura DPV
 - Grazie a un algoritmo di valutazione sofisticato
- **Non sono necessarie soluzioni di test proprietarie costose**
- **Combinazione dei metodi ASTM D6971 e ASTM D6810 in un'unica determinazione**
 - In un unico pretrattamento del campione– due determinazioni
 - Migliora l'affidabilità dei risultati per i fenoli ingombrati
- **Analisi completa, inclusa la preparazione del campione, completamente automatizzabile**
- **Il sistema manuale può essere aggiornato in qualsiasi momento**
- **Risultati ripetibili e riproducibili**

Domande?

Per qualsiasi informazione potete contattare:

riccardo.brandiele@metrohm.it

daniele.fumagalli@metrohm.it

support-ec@metrohm.it



Metrohm

Italiana S. R. L.