

УДК 543.429.23; 621.892

## Радиоспектроскопическое исследование отработанных судовых моторных масел

Н.Я. Синявский<sup>1</sup>, И.Г. Мершиев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Калининградский государственный технический университет,  
Советский проспект, д. 1, г. Калининград 236022, Россия

<sup>2</sup>Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,  
ул. Александра Невского, 14, г. Калининград 236041, Россия

Поступила в редакцию 17.01.2024.

После доработки 12.04.2024.

Принята к публикации 17.04.2024.

Исследована деградация углеводородов и истощение противоизносной присадки диалкилдитиофосфата цинка (ZDDP) в отработанных судовых моторных маслах методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения. Показано, что в процессе работы двигателя изменяется ряд характеристик моторного масла: степень ароматичности, соотношение метил/метиленовых групп, содержание фосфоросодержащих присадок. Показана возможность определения масла по линиям ЯМР спектра противоизносных присадок. Установлено, что для противоизносных присадок, содержащих фосфор, таких как ZDDP и молибден диалкилдитиофосфат (MoDDP), метод ЯМР <sup>31</sup>P позволяет определить как скорость истощения, так и механизм износа присадок. Показана высокая эффективность применения метода ЯМР спектроскопии в высоком поле для исследований свежих и деградации отработанных судовых моторных масел. Проведенные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и <sup>31</sup>P исследования показывают наличие изменений в моторном масле, вызванных накоплением продуктов его разложения, деградации и разложения присадок в процессе работы двигателя. Анализируется возможность метода радиоспектроскопии ЯМР отслеживать истощение присадок, что является, по-видимому, одной из самых сложных задач анализа отработанного масла. Характерной особенностью спектров ЯМР всех отработанных масел является уширение линий, вызванное наличием металлических частиц износа. Характерно, что уширение линий ЯМР <sup>13</sup>C для отработанных масел проявляется существенно меньше, чем линий в спектрах ЯМР протонов. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C отработанного масла наблюдается увеличение интенсивности линии от ароматических углеводородов, то есть с увеличением степени деградации масел содержание ароматических соединений увеличивается. Полученные результаты могут быть использованы для создания системы контроля качества моторных масел, для диагностики неисправностей двигателя по отработанному маслу.

**Ключевые слова:** судовые моторные масла, противоизносные присадки, износ, диагностика, ЯМР спектроскопия высокого разрешения.

**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

**Адрес для переписки:**

Н.Я. Синявский  
Калининградский государственный технический университет,  
Советский проспект, д. 1, г. Калининград 236022, Россия  
e-mail: nikolaj.sinyavskij@klgtu.ru

**Для цитирования:**

Н.Я. Синявский, И.Г. Мершиев.  
Радиоспектроскопическое исследование отработанных судовых  
моторных масел.  
Трение и износ.  
2024. — Т. 45, № 2. — С. 118–128.  
**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

**Address for correspondence:**

N.Ya. Sinyavsky  
Kaliningrad State Technical University,  
Sovetsky Prospekt, 1, Kaliningrad 236022, Russia  
e-mail: nikolaj.sinyavskij@klgtu.ru

**For citation:**

N.Ya. Sinyavsky and I.G. Mershev.  
[Radiospectroscopic Study of Used Marine Oils].  
Trenie i Iznos.  
2024, vol. 45, no. 2, pp. 118–128 (in Russian).  
**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

# Radiospectroscopic Study of Used Marine Oils

N.Ya. Sinyavsky<sup>1</sup> and I.G. Mershev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kaliningrad State Technical University,  
Sovetsky Prospekt, 1, Kaliningrad 236022, Russia

<sup>2</sup>Immanuel Kant Baltic Federal University,  
Alexandr Nevsky St., 14, Kaliningrad 236041, Russia

Received 17.01.2024.

Revised 12.04.2024.

Accepted 17.04.2024.

## Abstract

This work investigated the hydrocarbon degradation and depletion of the anti-wear additive zinc dialkyl-dithiophosphate (ZDDP) in several used marine motor oils using high-resolution nuclear magnetic resonance (NMR). The article presents research results showing that during engine operation a number of characteristics of motor oil change: degree of aromaticity, ratio of methyl/methylene groups, and composition of phosphorus-containing additives. The possibility of determining oil using the NMR spectrum lines of antiwear additives has been demonstrated. For anti-wear additives containing phosphorus, such as ZDDP and molybdenum dialkylidithiophosphate (MoDDP), <sup>31</sup>P NMR has been found to provide both depletion rates and insight into the wear mechanism of the additives. The high efficiency of using the high-field NMR spectroscopy method for studying fresh and destruction of used marine motor oils has been demonstrated. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR studies show the presence of changes in motor oil caused by the accumulation of products of its decomposition, degradation and decomposition of additives during engine operation. The ability of the NMR radiospectroscopy method to monitor additive depletion is analyzed, which is apparently one of the most difficult problems in used oil analysis. A characteristic feature of the NMR spectra of all used oils is line broadening caused by the presence of metal wear particles. It is characteristic that the broadening of the <sup>13</sup>C NMR lines for waste oils is significantly less than the lines broadening in the NMR spectra of protons. In the <sup>13</sup>C NMR spectrum of used oil, an increase in the intensity of the line from aromatic hydrocarbons is observed, i.e. as the degree of oil degradation increases, the content of aromatic compounds increases. The results of the study of fresh and used motor oils obtained in this work are new. They can be used to create a system for monitoring the quality of motor oils and for diagnosing engine malfunctions using used oil.

**Keywords:** marine motor oils, anti-wear additives, wear, diagnostics, high-resolution NMR spectroscopy.

**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

---

### Адрес для переписки:

Н.Я. Синявский  
Калининградский государственный технический университет,  
Советский проспект, д. 1, г. Калининград 236022, Россия  
e-mail: nikolaj.sinyavskij@klgtu.ru

### Для цитирования:

Н.Я. Синявский, И.Г. Мершиев.  
Радиоспектроскопическое исследование отработанных судовых  
моторных масел.  
Трение и износ.  
2024. – Т. 45, № 2. – С. 118–128.  
**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

---

### Address for correspondence:

N.Ya. Sinyavsky  
Kaliningrad State Technical University,  
Sovetsky Prospekt, 1, Kaliningrad 236022, Russia  
e-mail: nikolaj.sinyavskij@klgtu.ru

### For citation:

N.Ya. Sinyavsky and I.G. Mershev.  
[Radiospectroscopic Study of Used Marine Oils].  
Trenie i Iznos.  
2024, vol. 45, no. 2, pp. 118–128 (in Russian).  
**DOI:** 10.32864/0202-4977-2024-45-2-118-128

## Список использованных источников

1. **Edwards J.** Applications of NMR Spectroscopy in Petroleum Chemistry // A Review of Applications of NMR Spectroscopy in the Petroleum Industry, Chapter 16 in “Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants”. — ASTM International. — 2011
2. **Barnes A.M., Bartle K.D., and Thibon V.R.A.** A Review of Zinc Dialkyldithiophosphates (ZDDPS): Characterisation and Role in the Lubricating Oil // Tribology International. — 2001 (34), 389—395
3. **Hosonuma K., Yoshida K., and Matsunaga A.** The Decomposition Products of Zinc Dialkyldithiophosphate in an Engine and Their Interaction with Diesel Soot // Wear. — 1985 (103), 297—309
4. **Fuentes F., Heidema J., Ramasamy S., and Williams S.** <sup>31</sup>P NMR Analysis of Thermal Decomposition of Tributylmethylphosphonium Dimethylphosphate // Journal of Undergraduate Chemistry Research. — 2022 (21), no. 3, 81—83
5. **Kiw Y.M., Schaeffer P., Adam P., etc.** Ligand Exchange Processes between Molybdenum and Zinc Additives in Lubricants: Evidence from NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) and HPLC-MS Analysis // RSC Adv. — 2020 (10), 37962—37973
6. **Greenall A., Neville A., Morina A., and Sutton M.** Investigation of the Interactions between a Novel, Organic Anti-Wear Additive, ZDDP and Overbased Calcium Sulphonate // Tribology International. — 2012 (46), 52—61
7. **Li Y.-R., Pereira G., Kasrai M., and Norton P.R.** Studies on ZDDP Anti-Wear Films Formed Under Different Conditions by XANES Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and <sup>31</sup>P NMR // Tribol. Lett. — 2007 (28), 319—328
8. **Корякина В.В., Шиц Е.Ю., Седалищев И.И.** Экспериментальный анализ ресурса срабатывания моторных масел дизельных двигателей методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения // Химия в интересах устойчивого развития. — 2014, № 5, 469—475
9. **Ferguson S., Johnson J., Gonzales D., etc.** Analysis of ZDDP Content and Thermal Decomposition in Motor Oils Using NAA and NMR // Physics Procedia. — 2015 (66), 439—444
10. **Sarpal A.S., Christopher J., Mukherjee S., etc.** Study of Additive-Additive Interactions in a Lubricant System by NMR, ESCA, and Thermal Techniques // Lubrication Science. — 2005 (17), 319—345
11. **Parekh K., Chen X., and Aswath P.B.** Synthesis of Fluorinated ZDDP Compounds // Tribol. Lett. — 2009 (34), 141—153
12. **Sinyavsky N. and Mershiey I.** NMR Relaxometry Used Ship Oils // Journal of Eta Maritime Science. — 2022 (10), no. 3, 195—201
13. **Wooton D.** Using Nuclear Magnetic Resonance to Track Additive Depletion, Wooton Consulting; Dave Wooton, Noria Corporation,

<https://www.machinerylubrication.com/Read/764/nuclear-magnetic-resonance-additive>

14. **Marshall G.L.** Characterization of Lubricants Using <sup>31</sup>P Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Applied Spectroscopy. — 1984 (38), no. 4, 522—526
15. **Wolak A., Molenda J., Zajac G., and Janocha P.** Identifying and Modelling Changes in Chemical Properties of Engine Oils by Use of Infrared Spectroscopy // Measurement. — 2021 (186), 110141

## References

1. **Edwards J.** Applications of NMR Spectroscopy in Petroleum Chemistry // A Review of Applications of NMR Spectroscopy in the Petroleum Industry, Chapter 16 in “Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants”. — ASTM International. — 2011
2. **Barnes A.M., Bartle K.D., and Thibon V.R.A.** A Review of Zinc Dialkyldithiophosphates (ZDDPS): Characterisation and Role in the Lubricating Oil // Tribology International. — 2001 (34), 389—395
3. **Hosonuma K., Yoshida K., and Matsunaga A.** The Decomposition Products of Zinc Dialkyldithiophosphate in an Engine and Their Interaction with Diesel Soot // Wear. — 1985 (103), 297—309
4. **Fuentes F., Heidema J., Ramasamy S., and Williams S.** <sup>31</sup>P NMR Analysis of Thermal Decomposition of Tributylmethylphosphonium Dimethylphosphate // Journal of Undergraduate Chemistry Research. — 2022 (21), no. 3, 81—83
5. **Kiw Y.M., Schaeffer P., Adam P., etc.** Ligand Exchange Processes between Molybdenum and Zinc Additives in Lubricants: Evidence from NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) and HPLC-MS Analysis // RSC Adv. — 2020 (10), 37962—37973
6. **Greenall A., Neville A., Morina A., and Sutton M.** Investigation of the Interactions between a Novel, Organic Anti-Wear Additive, ZDDP and Overbased Calcium Sulphonate // Tribology International. — 2012 (46), 52—61
7. **Li Y.-R., Pereira G., Kasrai M., and Norton P.R.** Studies on ZDDP Anti-Wear Films Formed Under Different Conditions by XANES Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and <sup>31</sup>P NMR // Tribol. Lett. — 2007 (28), 319—328
8. **Koryakina B.B., Shits E.Yu., Sedalishchev I.I.** Eksperimental'nyj analiz resursa srabatyvaniya motornykh masel dizel'nykh dvigateley metodom NMR-spektroskopii vysokogo razresheniya // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. — 2014, no. 5, 469—475 (in Russian)
9. **Ferguson S., Johnson J., Gonzales D., etc.** Analysis of ZDDP Content and Thermal Decomposition in Motor Oils Using NAA and NMR // Physics Procedia. — 2015 (66), 439—444
10. **Sarpal A.S., Christopher J., Mukherjee S., etc.**

- Study of Additive-Additive Interactions in a Lubricant System by NMR, ESCA, and Thermal Techniques // *Lubrication Science*. — 2005 (17), 319—345
11. **Parekh K., Chen X., and Aswath P.B.** Synthesis of Fluorinated ZDDP Compounds // *Tribol. Lett.* — 2009 (34), 141—153
  12. **Sinyavsky N. and Mershev I.** NMR Relaxometry Used Ship Oils // *Journal of Eta Maritime Science*. — 2022 (10), no. 3, 195—201
  13. **Wooton D.** Using Nuclear Magnetic Resonance to Track Additive Depletion, Wooton Consulting; Dave Wooton, Noria Corporation, <https://www.machinerylubrication.com/Read/764/nuclear-magnetic-resonance-additive>
  14. **Marshall G.L.** Characterization of Lubricants Using  $^{31}\text{P}$  Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // *Applied Spectroscopy*. — 1984 (38), no. 4, 522—526
  15. **Wolak A., Molenda J., Zajac G., and Janocha P.** Identifying and Modelling Changes in Chemical Properties of Engine Oils by Use of Infrared Spectroscopy // *Measurement*. — 2021 (186), 110141

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в редакцию журнала.  
Адрес редакции: 246050, ул. Кирова 32а, г. Гомель, Беларусь. Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11  
*Full text of articles can be purchased from the editorial office.*  
Address: 32a Kirov Street, Gomel, Belarus, 246050. Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11  
E-mail: [FWJ@tut.by](mailto:FWJ@tut.by)