

Zastosowanie metody spektroskopii impedancyjnej do szacowania bardzo małych zawartości wody w oleju mineralnym typu 20-70

Streszczenie. W pracy podjęto próbę oceny możliwości stosowania metody spektroskopii impedancyjnej do szacowania bardzo małych zawartości wody (do 0,02% V/V) w oleju mineralnym o oznaczeniu 20-70. Wcześniejsze badania olejów napędowych potwierdzały taką możliwość, jednak brak możliwości szerszego porównania otrzymywanych wyników skłonił autorów do zbadania innego oleju w ten sam sposób. Przedstawione wyniki pozwalają stwierdzić, że obrana metodologia daje pozytywne rezultaty także w przypadku badanego oleju mineralnego.

Abstract. In the paper an attempt was made to experimentally verify the possibility of using impedance spectroscopy method for 20-70 type mineral oil moisture assessment. Previous tests' findings showed that this method can be successfully used with diesel fuel. However, the lack of possibility to compare the obtained results, prompted the authors to investigate another oil in the same way. Tests presented in the paper show that even water quantities below 0,02% V/V can change electrical properties of mineral oil in a way that can be detected with the use of proposed methodology. (*The Use of Impedance Spectroscopy Method in the 20-70 Type Mineral Oil Moisture Assessment*).

Słowa kluczowe: spektroskopia impedancyjna, olej, obwód zastępczy, emulsja.

Keywords: impedance spectroscopy, oil, equivalent circuit, emulsion.

Wstęp

Olej mineralny charakteryzuje się dużą stabilnością chemiczną, umiarkowaną stabilnością termiczną i oksydacyjną, a także przystępną ceną. Stosuje się go najczęściej jako środek smarny np. dla implantów kostnych [1]. Otrzymywany jest w procesie destylacji frakcji ropy naftowej, po jej uprzednim bardzo dokładnym oczyszczeniu. Olej mineralny jest bezbarwną cieczą, nieposiadającą smaku ani zapachu. Bardzo dobre właściwości natłuszczające powodują, że olej mineralny jest szeroko wykorzystywany w kosmetyce (balsamy, kremy, kosmetyki dla niemowląt).

Emulsje są termodynamicznie niestabilnymi układami składającymi się z dwóch niemieszających się faz – polarnej (woda) i niepolarniej (olej). W celu zapewnienia trwałości emulsji stosuje się różnego rodzaju emulgatory, które zapewniają powstanie mocnej warstwy międzyfazowej na granicy wody i oleju. Emulgatorami są głównie środki powierzchniowo czynne, polimery i cząstki stałe. Do najpopularniejszych należą Spany i Tweeny [2-4]. Istnieją różne sposoby wytwarzania emulsji. Do najpopularniejszych należą: mieszanie mechaniczne w mieszalniku, wytrząsanie, wytwarzanie emulsji w rozpylaczach, otrzymywanie emulsji z wykorzystaniem młynów koloidalnych, homogenizacja, otrzymywanie emulsji za pomocą ultradźwięków, naładowanie elektryczne do wysokiego potencjału, metody wykorzystujące membrany czy metody kombinowane [3].

Ze względu na charakter wyróżnia się emulsje pojedyncze, podwójne i wielokrotne. Wśród emulsji pojedynczych dominują emulsje typu olej w wodzie (O/W) oraz emulsje typu woda w oleju (W/O). Emulsje typu W/O, czyli układy, w których dominującą fazą jest olej, są mniej popularne niż emulsje typu O/W. Odgrywają jednak ważną rolę w przemyśle, głównie w kosmetyce, medycynie, syntezowaniu proszków nieorganicznych, przemyśle spożywczym i petrochemicznym. Do emulsji typu W/O zalicza się m.in. płyny wiertnicze na bazie oleju [2]. Zawartość wody w układzie emulsyjnym typu W/O ma znaczący wpływ na stabilność koloidalną i stabilność oksydacyjną emulsji [4].

Występowanie wody w produktach naftowych powszechnie traktowane jest jako zanieczyszczenie, które

może stanowić duże utrudnienie dla eksploatacji. Obecność wody skutkuje obniżeniem jakości oleju, obniżeniem szybkości wytwarzania końcowych produktów naftowych, korozją układu transportowego, a także zwiększeniem spadku ciśnienia, co w rezultacie prowadzi do zwiększenia kosztów operacyjnych [4]. W procesach spalania obecność wody pogarsza stabilność silnika, sam proces spalania oraz ogrzewanie oleju [5]. Zawartość wody w dowolnym paliwie powoduje dramatyczny spadek temperatury spalin i szybkości uwalniania ciepła, może powodować problemy z zapłonem i spalaniem, co wpłynie na osiągi silnika, czy zmniejszenie momentu obrotowego silnika [6]. Obecność wody w produktach naftowych może wynikać z niewłaściwego magazynowania, transportu czy dystrybucji lub kondensacji pary wodnej z powietrza i jest częstym zjawiskiem występującym w przemyśle naftowym czy gazowym [4]. Stopień szkodliwości wody zawartej w produkcie zależy od rodzaju oleju i warunków, w jakich jest stosowany, wrażliwości smarowanego układu oraz samej postaci wody (kropelki tworzące zawiesinę, lód, wolna woda tworząca odrębną fazę).

Znanych jest kilka metod oznaczania zawartości wody w olejach. Chemiczne metody pozwalają na wykrywanie zawartości wody w paliwie od kilku do kilkudziesięciu ppm. W praktyce oznaczanie zawartości wody wykorzystywane jest w przypadku paliw lotniczych. Dopuszczalny poziom zawartości wody w paliwie dostarczonym do samolotu wynosi od 15 do 30 ppm. Do ilościowego oznaczania zawartości wody w produktach naftowych wykorzystuje się następujące metody: Karla Fischera, wirówkową, destylacji oraz spektrofotometryczną. Metoda Karla Fischera pozwala na oznaczenie zawartości wody od 0,0005% do 0,5% przy wykorzystaniu potencjometrycznego miareczkowania wydzielonej wody odczynnikami Fischera [7]. W kulometrycznym miareczkowaniu Karla Fischera jod jest podczas miareczkowania generowany elektrochemicznie. Generowanie jodu odbywa się na elektrodzie generującej w szklanej celi miareczkowej. Elektroda generująca znajduje się w pobliżu elektrody pomiarowej, dwuigłowej elektrody platynowej, której zadaniem jest monitorowanie potencjału roztworu próbki techniką woltametryczną w trakcie trwającego miareczkowania kulometrycznego. Pomiędzy elektrodami umieszczona jest membrana

jonoprzepuszczalna. W komorze anody znajduje się anolit, to jest elektrolit Karla Fischera, umożliwiający zajście procesu utlenienia. W komorze katody znajduje się katolit, to jest odczynnik umożliwiający zajście całej reakcji elektrochemicznej. W metodzie wirówkowej oznacza się łączną zawartość zanieczyszczeń i wody w produktach naftowych. Metoda spektrofotometryczna polega na określaniu zawartości wody na podstawie widm absorpcyjnych próbek (woda daje charakterystyczne pasmo o długości fali 3600 nm) [8].

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ang. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) jest prostą, szybką i nowoczesną metodą analizy różnych substancji. Pomiar może się cechować wysoką czułością, precyzją i dokładnością. Metoda opiera się na badaniu impedancji na przykład oleju napędowego, która zmienia swoje wartości w zależności od temperatury [9] lub zawartości wody [10,11]. W celu uzyskania dokładnego pomiaru analitycznego, w niektórych przypadkach na początku badania stosuje się obróbkę wstępną, opartą na prostym rozcieńczeniu acetonitrylem [10]. Często jednak wstępne przygotowanie próbek nie jest konieczne [9,11], co sprawia, że metoda ta może być stosowana poza laboratorium, *in situ*. W badaniu oleju wykorzystywane są dwie identyczne elektrody platynowe [10] lub złożone [9,11], znajdujące się w celce pomiarowej wypełnionej badanym olejem. Uzyskana analityczna liniowa krzywa kalibracyjna między ilością wody i wartością elementu obwodu zastępczego może być podstawą analizy zawartości wody w paliwie [10,11].

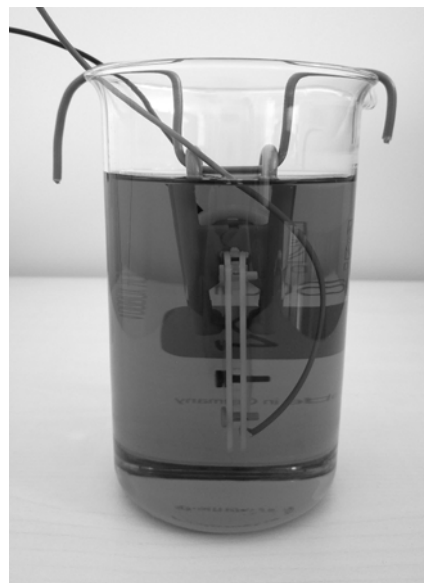
Przedstawione w artykule badania miały charakter wstępnych, mających na celu określenie możliwości zastosowania spektroskopii impedancyjnej w analizie bardzo małych zawartości wody (do 0,02% objętości) w oleju mineralnym. W tym celu podjęto próbę wyznaczenia wartości elementów elektrycznego obwodu zastępczego próbek olejów domieszkowanych znanymi ilościami wody, na podstawie pomiarów ich impedancji w dziedzinie częstotliwości.

Material badawczy

Material do badań stanowił olej mineralny o oznaczeniu 20-70, o lepkości $59,9 \cdot 10^{-3}$ Pa·s i gęstości 865 kg/m^3 [12] wyprodukowany przez Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy w Krakowie. Dokładny skład chemiczny oleju 20-70 jest tajemnicą producenta, który jednak zapewnia, że nie używa związków organicznych do jego produkcji. Brak zauważalnej zmiany widma impedancyjnego oleju, mierzonego w odstępie dziesięciu miesięcy w zakresie od 0,01 Hz do 100 kHz, zdaje się potwierdzać brak substancji organicznych. Dla porównania, każdy rodzaj dostępnego komercyjnie oleju napędowego w Polsce zawiera w sobie 7% estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) i po upływie trzech miesięcy może nie spełniać wszystkich parametrów jakościowych, określonych w normie PN-EN 590. Z elektrycznego punktu widzenia badany olej może być postrzegany jako dielektryk, którego własności dielektryczne powinny ulegać pogorszeniu pod wpływem domieszkowania wodą, co normalnie mogłoby być uznane za zanieczyszczenie.

Próbki oleju o objętości 500 ml w szklanych zlewkach (rys. 1) były domieszkowane wodą destylowaną w ilościach: 0, 20, 40, 60, 80 i 100 μl , co odpowiada stężeniom objętościowym dodanej wody kolejno 0%, 0,004%, 0,008%, 0,012%, 0,016% oraz 0,02% (V/V); lub 0, 46, 92, 139, 185 i 231 ppm masy mieszaniny. Podane ilości wody były odmierzane za pomocą pipety automatycznej HT Optipette 20–200 μl . Próbki były następnie mieszane przy użyciu mieszadła magnetycznego przez 2 godziny przed rozpoczęciem oraz w trakcie pomiarów. Taki sposób

mieszania miał zapewnić różnorodną wielkość kropeł wody w oleju, zbliżając próbki do sytuacji zastanych, w których będący w ruchu olej został zanieczyszczony wodą w nieznaczącej ilości.

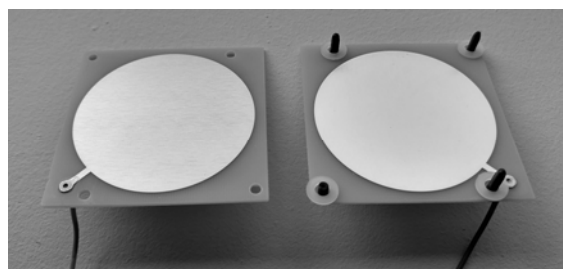


Rys.1. Próbka oleju z zanurzonymi elektrodami

Temperatura próbek, czyli czynnik znacząco wpływający na właściwości dielektryczne próbek, w trakcie pomiarów była niemal stała ($\pm 0,1$ °C) i wynosiła 30 °C.

Elektrody

Zanurzone w trakcie pomiarów w zlewce dwie symetryczne elektrody, oddalone od siebie o 0,8 mm, zostały wykonane z jednostronnego złożonego laminatu miedzianego o grubości warstwy miedzi 35 μm , w kształcie kół o polu powierzchni 25 cm^2 (rys. 2) Tego typu laminat jest powszechnie używany do tworzenia elektronicznych jedno- lub dwustronnych obwodów drukowanych.



Rys.2. Elektrody użyte do badań

Istnieją lepsze materiały, z których mogą być wykonane elektrody, jak na przykład platyna. Niemniej użycie w niniejszej pracy wielokrotnie tańszej alternatywy było celowe i miało za zadanie potwierdzić tezę, iż metodologia oparta na zastosowaniu spektroskopii impedancyjnej do badań olejów może być stosunkowo niedroga w implementacji. Elektrody po każdym pomiarze były czyszczone wodą oraz izopropanolem, a następnie suszone przed kolejnym użyciem.

System pomiarowy

Wartości impedancji próbek mierzono przy użyciu systemu do elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej firmy Princeton Applied Research (EG&G), w skład którego wchodził potencjostat-galwanostat 263A, detektor fazoczuły

typu lock-in amplifier 5210 oraz oprogramowanie komputerowe PowerSINE. Pomiary wykonywano przy 19 nastawach częstotliwości w przedziale 0,01–100 Hz, przy czym każde badanie rozpoczynało się od najwyższej częstotliwości. Powyższa sekwencja pomiarowa trwała około 20 minut z uwagi na zastosowanie uśredniania z 3 pomiarów dla każdej częstotliwości pomiarowej. Przeprowadzone wcześniej badania impedancji w szerszym zakresie częstotliwości (od 1 mHz do 100 kHz) nie potwierdziły potrzeby stosowania szerszego przedziału i pozwoliły go zawęzić do wyżej przedstawionego. Zmierzone wartości impedancji próbek zostały następnie użyte do dopasowania wartości elementów elektrycznego obwodu zastępczego za pomocą programu EIS Spectrum Analyser.

Spektroskopia impedancyjna

W wyniku pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej otrzymywane jest widmo impedancyjne próbki, prezentowane z podziałem na część rzeczywistą i urojoną (1)

$$(1) \quad \underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$$

Do modelowania impedancji oleju (traktowanego jako dielektryk) może być użyty obwód zastępczy w postaci równoległe połączonego rezystora z elementem stałofazowym (ang. constant phase element, CPE) [13]. Impedancja takiego obwodu ma postać (2)

$$(2) \quad \underline{Z}(\omega) = \frac{R}{1 + QR(j\omega)^n}$$

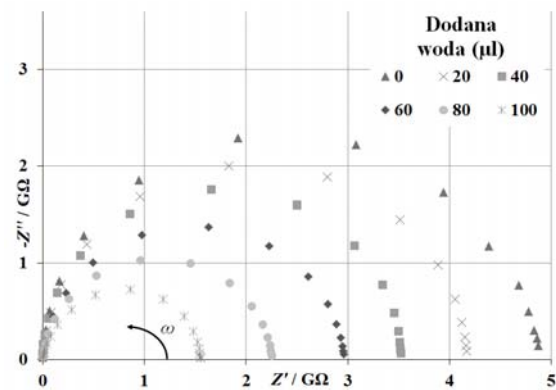
gdzie: Q – wartość admitancji $1/|Z|$ elementu CPE przy $\omega = 1 \text{ rad/s}$, n – ułamek zawierający się w przedziale $0 \leq n \leq 1$, przy czym dla $n = 1$ element CPE jest tożsamy z idealnym kondensatorem.

Wyniki pomiarów i dyskusja

Wszystkie próbki oleju mineralnego były badane w taki sam sposób, czyli w trakcie mieszania mieszadłem magnetycznym. W przygotowanych mieszaninach zachodziły skomplikowane zjawiska elektrochemiczne, które nie mogą być przedstawione w analityczny sposób z powodu braku znajomości dokładnego składu badanego oleju. Skład ten, nawet gdyby był znany dla badanej partii oleju, nie musiałby być w pełni powtarzalny. Analityczny opis zjawisk znajduje się zatem poza obszarem niniejszego artykułu i należy do działu elektrochemii zwanego ITIES (ang. *interface between two immiscible electrolyte solutions*). Pomiary wykonywano wielokrotnie dla każdej z próbek, a obserwowane odchylenia między uzyskanymi wynikami nie wykraczały poza błąd pomiarowy systemu użytego do badań.

Zmierzoną impedancję próbek przedstawiono w postaci wykresu Nyquista na rysunku 3. Widoczne są znaczne różnice między wartościami zarówno części rzeczywistych jak i urojonych impedancji próbek. Część rzeczywista impedancji próbek Z' zawierała się w zakresie od około 1,65 G Ω przy 0,01 Hz dla próbki z największą ilością dodanej wody (100 μl , to jest 0,02% V/V) do 4,87 G Ω dla próbki niedomieszkowanej wodą. Zmierzone wartości impedancji tworzą widoczne na wykresie pojedyncze półokręgi. Oznacza to, że elektryczny obwód zastępczy modelujący taki przebieg musiałby mieć jedną stałą czasową, a co za tym idzie równoległe połączone para rezystora i kondensatora (lub elementu CPE) może być użyta do odtworzenia takiego kształtu. Środki półokręgów są obniżone względem osi wartości rzeczywistych impedancji, co sugeruje otrzymanie mniejszych wartości

błędów modelowania w przypadku wyboru elementu stałofazowego zamiast idealnego kondensatora w obwodzie zastępczym.



Rys.3. Wykres Nyquista impedancji badanych próbek oleju

Widoczne na rysunku 3 znaczne różnice długości średnic półokręgów, w funkcji ilości dodanej wody do badanego oleju, świadczą o spodziewanym zróżnicowaniu wartości rezystancji w elektrycznym obwodzie zastępczym. W tabeli 1 przedstawiono wartości rezystancji R , parametrów Q i n elementu CPE oraz błąd modelowania χ^2 , wyznaczone za pomocą programu EIS Spectrum Analyser.

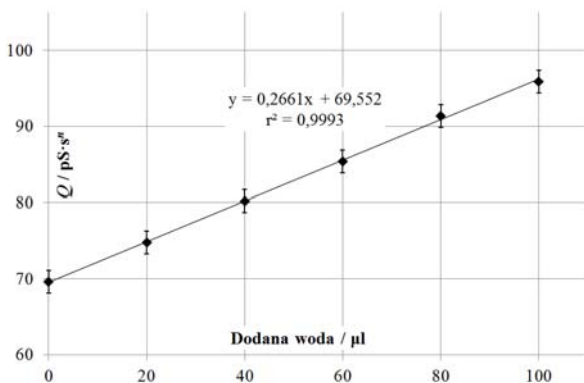
Tabela 1. Obliczone wartości elementów obwodu zastępczego oraz odpowiadające im wartości błędów modelowania

Ilość dodanej wody / μl	$R / \text{G}\Omega$	$Q / \text{pS}\cdot\text{s}^n$	n	Błąd modelowania χ^2
0	4,8177	69,59	0,9852	0,000416
20	3,9148	74,75	0,9764	0,000650
40	3,0702	80,21	0,9667	0,000884
60	2,4919	85,37	0,9548	0,001118
80	2,0352	91,33	0,9470	0,001352
100	1,6930	95,87	0,9367	0,001586

Największa zmiana widoczna jest w wartości równoległej rezystancji w obwodzie zastępczym, to jest zmniejszenie wartości o niemal 65% w próbce z dodaną wodą w ilości 100 μl (1,69 G Ω) wobec niedomieszkowanej próbki (4,82 G Ω). Wartość parametru Q zwiększa się przy tym o niespełna 38% (z 69,6 do 95,9 pS \cdot s n). Parametr n zmniejsza swoją wartość, oddalając się od 1 (idealny kondensator), co stanowi dowód na spodziewane pogarszanie się dielektrycznych własności badanego oleju mineralnego wraz ze wzrostem zawartości wody. Zauważalny jest także wzrost wartości błędu modelowania χ^2 , który jednak pozostaje na w pełni akceptowalnym poziomie poniżej 0,0016 dla najbardziej domieszkowanej próbki. Tak niskie wartości błędów nie byłyby możliwe do uzyskania przy obwodzie zastępczym składającym się z równoległego połączenia rezystora z idealnym kondensatorem. Błędy dopasowania wartości poszczególnych elementów nie przekraczały w żadnym z przedstawianych przypadków 3,5%, co także jest bardzo dobrym rezultatem.

Związane z domieszkowaniem wodą zmiany wartości rezystancji w zaproponowanym elektrycznym obwodzie zastępczym były największe, jednak nie miały liniowego charakteru. Z tego względu autorzy zdecydowali o wyznaczeniu krzywej kalibracyjnej w oparciu o obliczoną wartość parametru Q elementu stałofazowego, co pozwoliło na przybranie przez krzywą postaci linii prostej dla badanego zakresu zawartości wody. Tak powstała prosta kalibracyjna została przedstawiona na rysunku 4. W innych

badaniach autorów, w których były domieszkowane wodą oleje zawierające związki organiczne, tak wyraźne zmiany parametrów elementu CPE nie były odnotowywane [14, 15].



Rys.4. Krzywa kalibracyjna oparta na wartości parametru Q

Możliwe jest zatem, że tak niewielkie ilości wody zmieniają właściwości oleju w różny sposób, w zależności od rodzaju i ilości wody, która już się w nim znajduje (woda związana). Próba wyjaśnienia zjawisk zachodzących w tak powstałych „słabych” emulsjach powinna być kolejnym krokiem w badaniu możliwości wykrycia nieznaczących ilości wody w olejach za pomocą metody spektroskopii impedancyjnej. Niezbędne do tego będzie wykonanie szeregu badań z użyciem innych metod, takich jak spektrometria mas czy spektrofotometria UV-VIS. Wówczas byłoby możliwe potwierdzenie lub obalenie tezy, że za pomocą spektroskopii impedancyjnej możliwe jest określenie nie tylko zawartości wody w oleju – na podstawie zakresu zmian wartości rezystancji, ale i jej rodzaju na podstawie zakresu zmian wartości parametru Q elementu stałofazowego. W dalszych pracach nad pomiarem niewielkich ilości wody w olejach mocno wskazane będzie wykonanie badań porównawczych z wykorzystaniem spektrometru Ramana, stosowanego z powodzeniem do wykrywania śladowych ilości substancji.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono szeroki zakres zastosowań olejów mineralnych oraz emulsji, a także obecnie stosowane metody pomiaru zawartości wody w olejach. Zaproponowano metodologię, która była w przeszłości stosowana w pomiarach dużo większych stężeń. Przedstawiono wyniki pomiarów, które potwierdzają możliwość wykrycia zmian impedancji oleju mineralnego wynikających z domieszkowania nawet bardzo małymi ilościami wody. Co istotne, w badaniach nie poddawano próbek jakiegokolwiek wstępnej obróbce. Wykonywane mieszanie próbek miało jedynie zapewnić powtarzalność wyników pomiarów, jako że otrzymywana emulsja mogła nie cechować się wystarczającą stabilnością.

Przedstawione w artykule wyniki pomiarów potwierdzają założenie, że proponowana metodologia badania zawartości wody w olejach z użyciem spektroskopii impedancyjnej umożliwi wykrycie znaczących zmian w parametrach elektrycznych oleju mineralnego o oznaczeniu 20-70 w funkcji zawartości wody. Dalsze badania powinny wskazać, który sposób szacowania ilości wody byłby lepszy: czy przez obliczenie wartości elementów obwodu zastępczego, czy przez kalkulację przenikalności elektrycznej próbek. W obu przypadkach użyty do tego celu system pomiarowy mógłby być taki sam. Dzięki dostępnym dziś możliwościom technicznym w postaci na przykład scalonych przetworników impedancji, system taki może być

opracowany jako zasilane bateryjnie, przenośne urządzenie służące do wykonywania wstępnych pomiarów w już istniejącym systemie.

Autorzy: mgr inż. Łukasz Macioszek, Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Metrologii, Elektroniki i Informatyki, ul. prof. Z. Szafrana 2, 65-516 Zielona Góra, E-mail: L.Macioszek@imej.uz.zgora.pl; dr inż. Magdalena Matuszak¹, mgr inż. Patrycja Wagner², dr inż. Sylwia Włodarczak³, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, E-mail: Magdalena.Matuszak@put.poznan.pl (1), Patrycja.A.Komorowska@doctorate.put.poznan.pl (2), Sylwia.Wlodarczak@put.poznan.pl (3).

LITERATURA

- [1] Razak D. M., Syahrullail S., Yahya A., Mahmud N., Hashim N. L. S., Nugroho K., Lubrication on the curve surface structure using palm oil and mineral oil, *Procedia Engineering*, 68 (2013), 607-612
- [2] Jiang J., Mei Z., Xu J., Sun D., Effect of inorganic electrolytes on the formation and the stability of water-in-oil (W/O) emulsions, *Colloid Surface A*, 429 (2013), 82-92
- [3] Ochowiak M., Włodarczak S., Matuszak M., Jesionowski T., Formation of oil/water emulsions inside the pressure-swirl atomizer, *Chem. Eng. Proc.*, 116 (2017), 105-113
- [4] Wong S. F., Dol S. S., Wee S. K., Chua H. B., Miri light crude water-in-oil emulsions characterization – Rheological behaviour, stability and amount of emulsions formed, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 165 (2018), 58-66
- [5] Yi J., Zhu Z., McClements D. J., Decker E. A., Influence of aqueous phase emulsifiers on lipid oxidation in water-in-walnut oil emulsions, *J. Agric. Food Chem.*, 62 (2014), n 9, 2104-2111
- [6] Awad O. I., Mamat R., Ibrahim T. K., Ali O. M., Kadrigama K., Leman A. M., Performance and combustion characteristics of an SI engine fueled with fusel oil-gasoline at different water content, *Appl. Thermal Eng.*, 123 (2017), 1374-1385
- [7] Awad O. I., Mamat R., Ali O. M., Azmi W. H., Kadrigama K., Yusri I. M., Lemand A. M., Yusaf T., Response surface methodology (RSM) based multi-objective optimization of fusel oil -gasoline blends at different water content in SI engine, *Energy Convers. Manage.*, 150 (2017), 222-241
- [8] Lehtinen O-P., Nugroho R. W. N., Lehtimaa T., Vierros S., Hiikkataipale P., Ruokolainen J., Sammalkorpi M., Österberg M., Effect of temperature, water content and free fatty acid on reversemicelle formation of phospholipids in vegetable oil, *Colloid Surface B*, 160 (2017), 355-363
- [9] Macioszek Ł., Temperature influence on parameters of summer diesel fuel measured with the use of impedance spectroscopy, *Przegląd Elektrotechniczny*, 92 (2016), nr 12, 213-216
- [10] Delfino J. R., Pereira T. C., Costa Viegas H. D., Marques E. P., Pupim Ferreira A. A., Zhang L., Zhang J., Brandes Marques A. L., A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy, *Talanta* 179 (2018), 753-759
- [11] Macioszek Ł., Rybski R., Low-frequency dielectric spectroscopy approach to water content in winter premium diesel fuel assessment, W: *Progress reports on impedance spectroscopy: measurements, modeling, and application*, ed. Kanoun O., De Gruyter, 2016, 73-80
- [12] Broniarz-Press L., Ochowiak M., Różański J., Wozniowski Sz., Analiza procesu napowietrzania emulsji podczas rozpylania pneumatycznego, *Inż. Ap. Chem.*, 48 (2009), nr 4, 22-23
- [13] De Souza J.E., Scherer M.D., Cáceres J.A.S., Caires A.R.L., M'Peko J.-C., A close dielectric spectroscopic analysis of diesel/biodiesel blends and potential dielectric approaches for biodiesel content assessment, *Fuel*, 105 (2013), nr 3, 705-710
- [14] Macioszek Ł., Rybski R., Weryfikacja metody spektroskopii impedancyjnej na przykładzie szacowania zawartości wody w oleju rzepakowym, *Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej: Materiały Konferencyjne*, Politechnika Poznańska, Poznań, (2017), 88-90
- [15] Macioszek Ł., Rybski R., Verification of the impedance spectroscopy method used in olive oil water content assessment, *10th International Workshop on Impedance Spectroscopy: abstract book*, Technische Universität Chemnitz, (2017), 52-53