应用新闻

编号：**A604**

分光光度分析

利用傅立叶变换红外（FTIR）光谱 ATR 方法测定发动机机油中的烟炱含量

发动机机油是发动机中采用的一种润滑剂。发动机中的零件在高速运转状态下会发生金属与金属间的磨损与热滞（导致气缸或活塞损坏的现象）。使用发动机机油润滑发动机内部零件以减轻上述问题。此外，燃烧与旋转运动会产生各类油泥（污渍、燃烧残渣），从而降低发动机性能并缩短使用寿命。发动机机油对于吸附和分离油泥同样可发挥功用。

燃料不完全燃烧会在发动机中产生烟炱。发动机机油中烟炱含量增加可能会降低其润滑性能，并产生可损坏塑料部件的研磨性物质，因此发动机中的烟炱含量可视作发动机机油更换时机的指标。

ASTM E2412-10 提供了一种利用傅立叶变换红外（FTIR）光谱对润滑油中的烟炱含量状态实施监测的方法。ASTM 标准描述了一种使用液体池实施透射测定的方法，所用光程为 0.1 mm（容许范围：0.08 - 0.12 mm），并通过 2000 cm-1 处的吸光度值测定烟炱含量。该技术的准确性和稳定性极好，但需要一定时间来清洁液体池。

本文中，我们介绍一种使用 ATR 测定附件所实施的烟炱含量测定技术，该技术令清洁样品台工序大大简化，从而实现高效测定。

R. Fuji

■ 所用仪器

该系统由与 IRSpirit™傅立叶变换红外分光光度计所连接的岛津 QATR™-S ATR 测定附件（集成到样品仓）构成。图 1 显示系统外观，图 2 显示 QATR-S 晶体板放大图。

图 1 IRSpirit™+ QATR™-S 外观

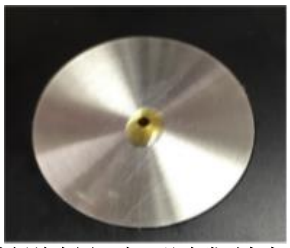

图 2 晶体板放大图（中心处为发动机机油油滴）

图 3 给出 ATR（衰减全反射）方法原理。该技术中，样品与晶体（由可透射红外光的高折射率物质制成）表面紧密接触，并且通过检测样品极浅表面所反射出的光来获取光谱。

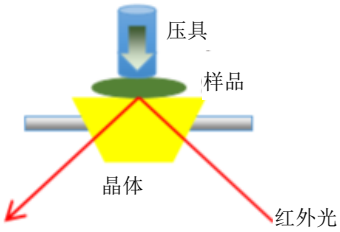

图 3 ATR 方法原理

■ 烟炱测定方法

如表 1 所示，使用已知烟炱浓度的样品预绘制出能够展现烟炱含量[质量%]与吸光度值间关系的校正曲线。表 2 给出测定条件，图 4 给出了红外光谱，图 5 给出预绘制的校准曲线。由于烟炱（积碳）的吸光度覆盖全红外波长范围，因此无法通过红外光谱中的指定峰值来确定是否存在烟炱，而是通过基线的升高得出结论。

在此，使用 1850 cm-1 吸光度值来计算烟炱含量。尽管 ASTM E2412-10 描述了如何使用 2000 cm-1 吸光度值测定烟炱含量，但该方式会与 ATR 金刚石晶体吸收谱带发生重叠，进而对烟炱定量值产生影响。上文中所用的 1850 cm-1 波长可避免此问题

表 1 预绘制校准曲线时使用的已知浓度样品清单

样品	烟炱含量[质量%]
a	7.96
b	1.03
c	0.97
d	0.50
e	0.48
f	0.43
g	0.30
h	0.22
i	0.12
j	0.06
k	0.02

表 2 测定条件

所用仪器	: IRSpirit-T (KBr 窗片)
	QATR-S（宽带金刚石晶体板）
分辨率	: 4 cm^{-1}
累积	: 20 次
切趾函数	:三角平方函数
探测器	: DLATGS

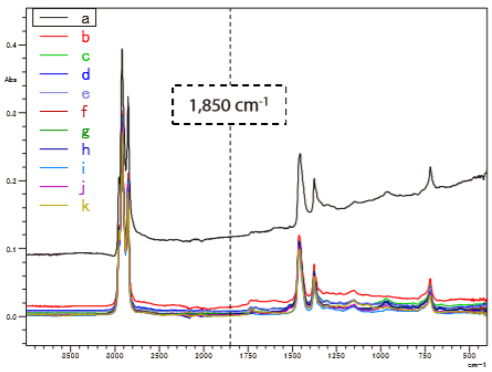

图 4 已知浓度样品的红外光谱

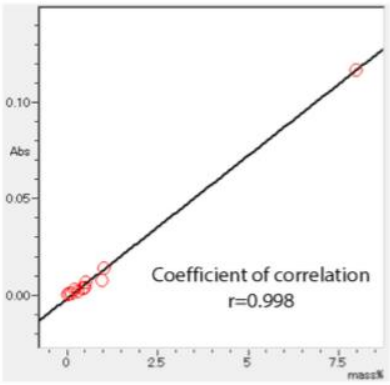

图 5 校准曲线

图 5 中的水平轴和垂直轴分别表示在 1850 cm-1 处的烟炱含量和吸光度值。该校正曲线表明二者具有很高的相关性，其相关系数 r = 0.998。

接下来，使用图 5 所示的校准曲线测定、量化 3 个未知烟炱含量样品。表 3 给出 FTIR 定量分析结果。同时给出使用其他技术所获的参考值，用以确认使用 FTIR 计算得出的烟炱含量是否正确。

样品 X 和样品 Y 所获数值与参考值十分接近。但具有最小烟炱含量的样品 Z 所得数值却与参考值存在出入。由此可认为使用该方法测定烟炱含量较低样品（如：样品 Z）时，由于少量基线噪声同样会对定量值造成很大影响，因此容易出现误差。

表 3 FTIR 定量分析结果

样品	吸光度	定量值[质量%]	参考值[质量%]
X	0.008	0.65	0.60
Y	0.004	0.43	0.45
Z	0.001	0.18	0.02

■ 可重复性

为了确认可重复性，对烟炱含量为 0.20 质量%和 3.93 质量%的样品连续测定 10 次，并计算出在 1850cm-1 波长处的基线变化（吸光度值偏差）。本文中所进行的连续 10 次测定并不意味着每次测定都要更换样品，而是在同一条件下对滴涂在晶体板上的样品实施了 10 次测定。图 6（a）与（b）中显示烟炱含量分别为 0.20 质量%和 3.93 质量%的红外光谱。

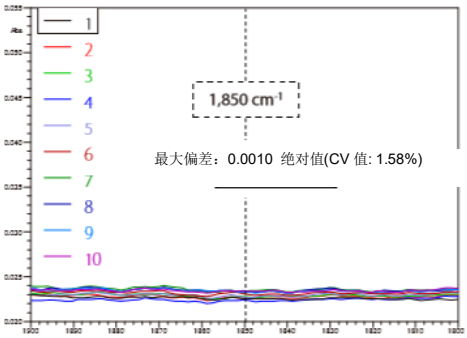

图 6（a）0.20 质量%烟炱含量的红外光谱

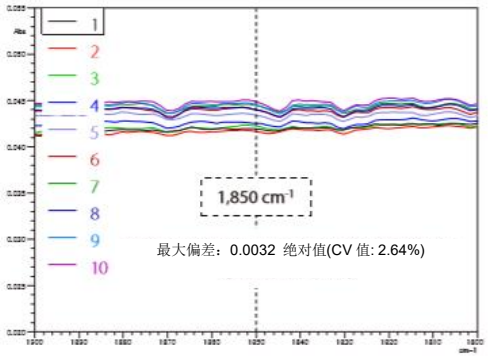

图 6（b）3.93 质量%烟炱含量的红外光谱

对比烟炱含量为 0.20 质量%和 3.93 质量%的样品基线，结果表明，高烟炱含量样品的偏差更大。将该结果归咎于连续测定过程中，烟炱会逐渐在 ATR 晶体周围沉积，且对于高烟炱含量样品这一影响更为明显。此外上述 2 个样品在第 10 次测定的吸光度均高于第 1 次测定的吸光度。由此可推断，通过实施更少的累积测定次数（以缩短测定时间），可提高测定方法的可重复性。

■ 结论

使用 FTIR 的 ATR 方法测定发动机机油中的烟炱含量，可获取具有高相关系数的校准曲线。同时可获得与参考值十分接近的定量值结果。然而对于高烟炱含量样品，吸光度随时间变化较大。对于低烟炱含量样品，即便噪声微小，依然会对其定量值造成明显影响。由此认为通过在相同条件下测定所有样品并研究最佳采样条件来预绘制校准曲线，可提高测定方法的可重复性。

IRSpirit 和 QATR 是岛津公司在日本和/或其他国家的商标。

First Edition: Jun. 2019

SHIMADZU

Shimadzu Corporation
www.shimadzu.com/an/

For Research Use Only. Not for use in diagnostic procedure.
This publication may contain references to products that are not available in your country. Please contact us to check the availability of these products in your country.

The content of this publication shall not be reproduced, altered or sold for any commercial purpose without the written approval of Shimadzu. Shimadzu disclaims any proprietary interest in trademarks and trade names used in this publication other than its own. See http://www.shimadzu.com/about/trademarks/index.html for details.

The information contained herein is provided to you "as is" without warranty of any kind including without limitation warranties as to its accuracy or completeness. Shimadzu does not assume any responsibility or liability for any damage, whether direct or indirect, relating to the use of this publication. This publication is based upon the information available to Shimadzu on or before the date of publication, and subject to change without notice.

© Shimadzu Corporation, 2019