

使用多台分析仪对润滑剂变质进行详细分析

Ryo Kubota¹、Andrew Fornadel²、Ayaka Miyamoto¹、Risa Fuji¹、 Yasushi Suzuki¹、 Tadashi Taniguchi¹
1 岛津公司，日本京都，2 岛津科学仪器，马里兰州哥伦比亚

1. 简介

对于装配有内燃机的车辆、建筑机械、船舶、飞机等机械设备而言，发动机润滑剂在润滑、冷却、清洁和防锈过程中起到十分重要的作用。如润滑剂变质，则会导致润滑性能下降、发动机内部出现磨损，进而缩短发动机使用寿命并引发故障。出于物理因素、高温加热、金属磨损颗粒及燃料污染物等影响，机油成分及其添加剂会分解或产生化学变化，从而导致润滑剂变质。因此，建议使用不同类型的分析仪对润滑剂变质实施分析，确定更换机油时机及应实施何种发动机维护工作。

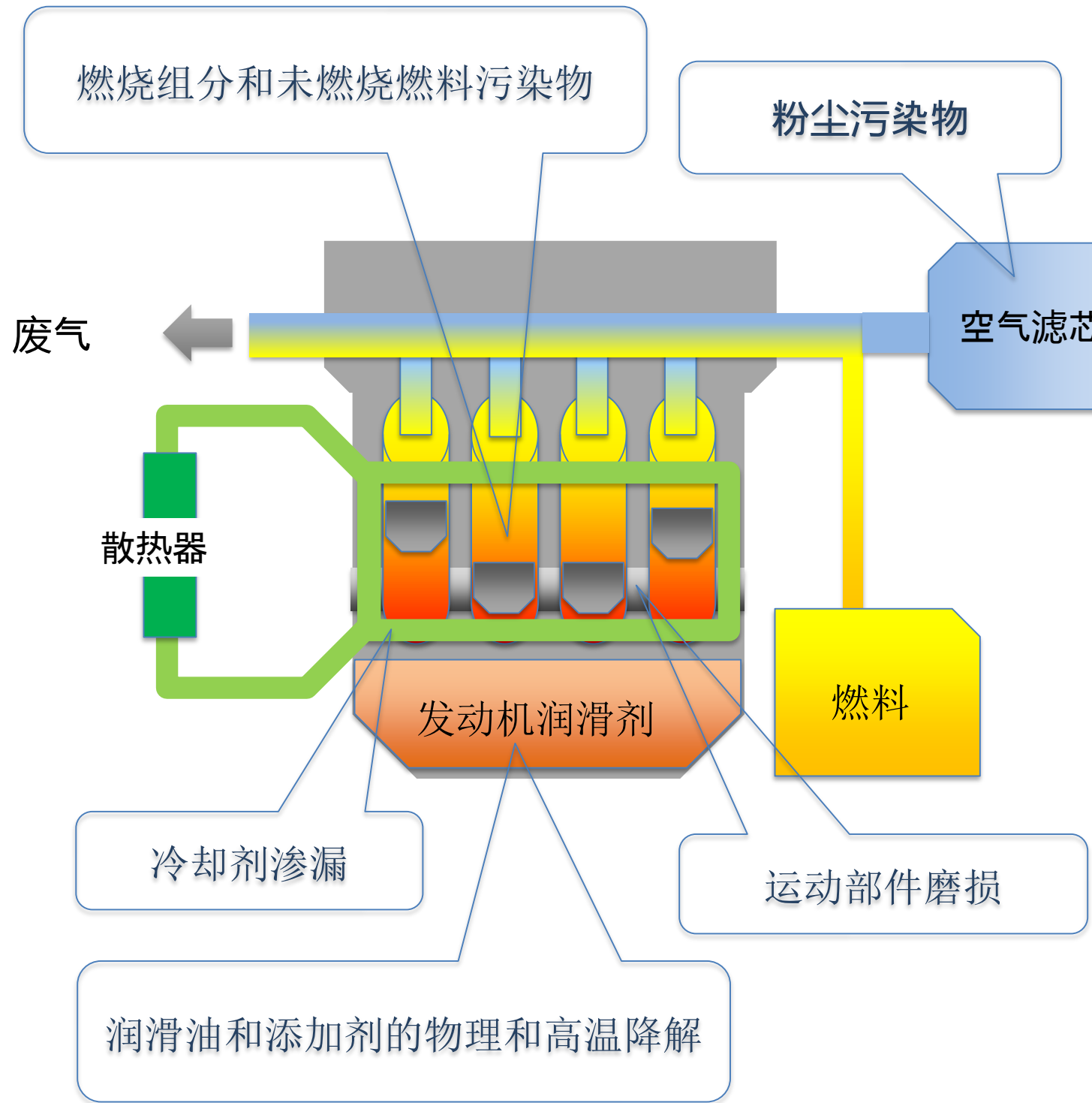


图1 发动机润滑剂变质常见原因

美国ASTM国际标准指定一种通过可变参数来评价润滑剂变质程度的方法。本文中，我们根据ASTM标准中所指定的分析方法，对润滑剂变质、污染物、磨损和添加剂实施了分析与评估，其间使用了傅立叶变换红外光谱仪（FT-IR）、气相色谱仪（GC）和电感耦合等离子体原子发射光谱仪（ICP-AES）等设备。

表1 FT-IR、GC和ICP-AES的润滑剂分析项目示例

分析项目（元素）		所需系统	标准
变质	氧化值	FT-IR	ASTM E2412
	硝化值		
	磺化值		
污染物	水	FT-IR	ASTM E2412
	烟炱	GC	ASTM D3525 ASTM D7593
	汽油		
	柴油	FT-IR	ASTM E2412
		GC	ASTM D3524 ASTM D7593
		FT-IR	ASTM E2412
	冷却剂（B、Na、K）	ICP-AES	ASTM D5185
	防冻剂（Na）	FT-IR	ASTM E2412
添加剂	粉尘（Si）	ICP-AES	ASTM D5185
	密封材料（Si）		
	金属（Al、Fe、Cu、Cr、Ni、Zn等）		
	抗氧化剂（Zn、Cu、B）	ICP-AES	ASTM D5185
		FT-IR	ASTM E2412
	抗磨剂（B、Cu、K、S、Zn等）	ICP-AES	ASTM D4951
		FT-IR	ASTM E2412
		FT-IR	ASTM E2412
磨损	洗涤剂抑制剂（Ba、Mg、Ca等）	ICP-AES	ASTM D4951
	缓蚀剂（Ba、Zn）		
	防锈剂（K、Ba）		
	摩擦改进剂添加剂（Mo）	ICP-AES	ASTM D4951

2. 使用紧凑型FT-IR实施润滑剂变质分析

红外光谱法所提供的数据（光谱）可反映出物质结构。在FT-IR润滑剂分析中，可采集由于磺化、硝化等组成物变化所引起的变质信息，还可以获取由于氧化引起的羰基增量信息。分析同样可提供烟炱和其他物质污染物的相关信息，并可获取由于水分污染而引发的羟基增量信息。此外，如润滑剂包含抗氧化剂或抗磨组分，那么可通过特有峰值来确定是否由于润滑剂变质而导致添加剂减量。此项研究中，我们使用紧凑型、高性能FT-IR和易用液体分析单元对润滑剂变质实施评价。

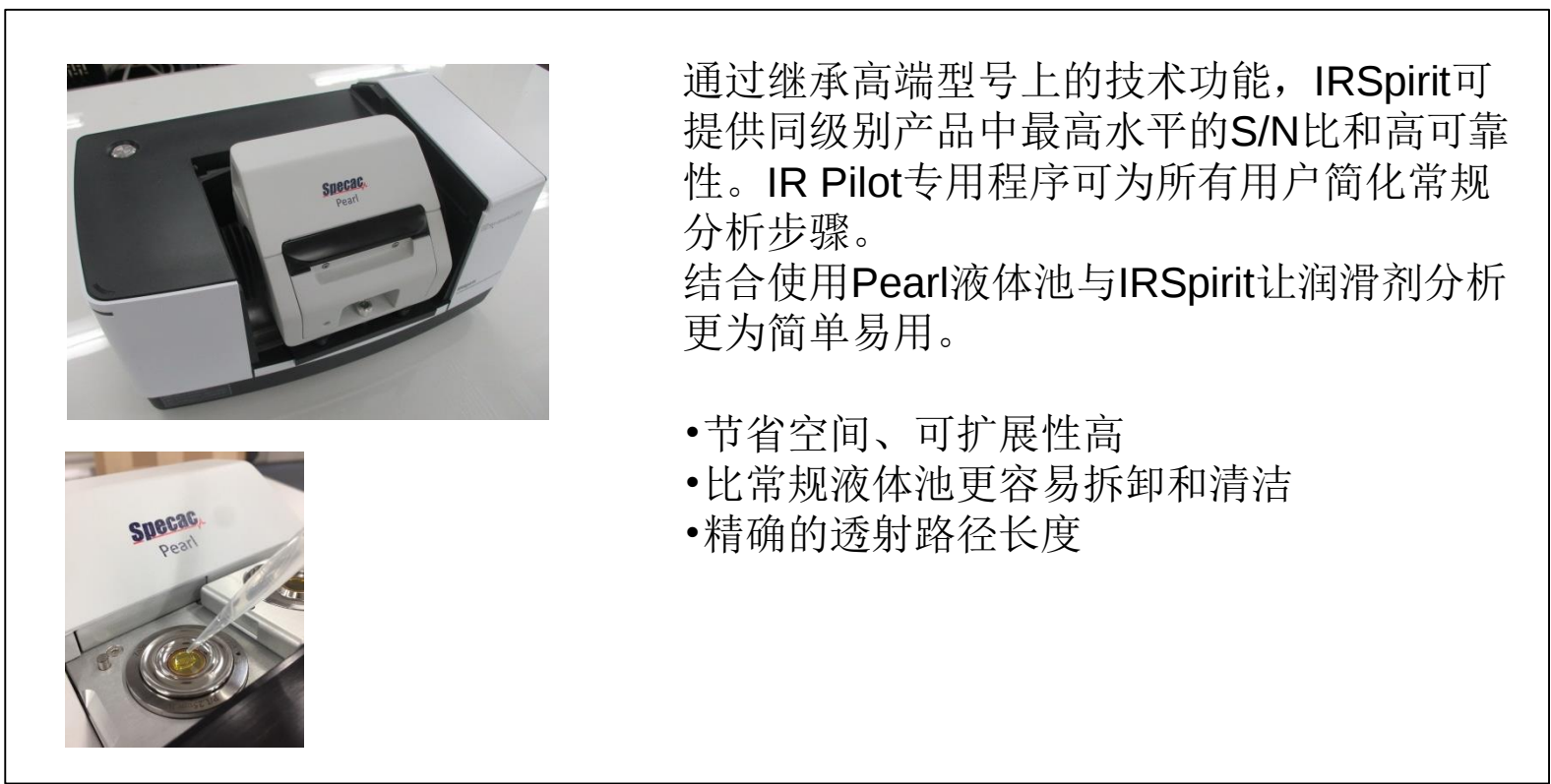


图2 结合使用IR Spirit和Pearl液体池

2-1 方法

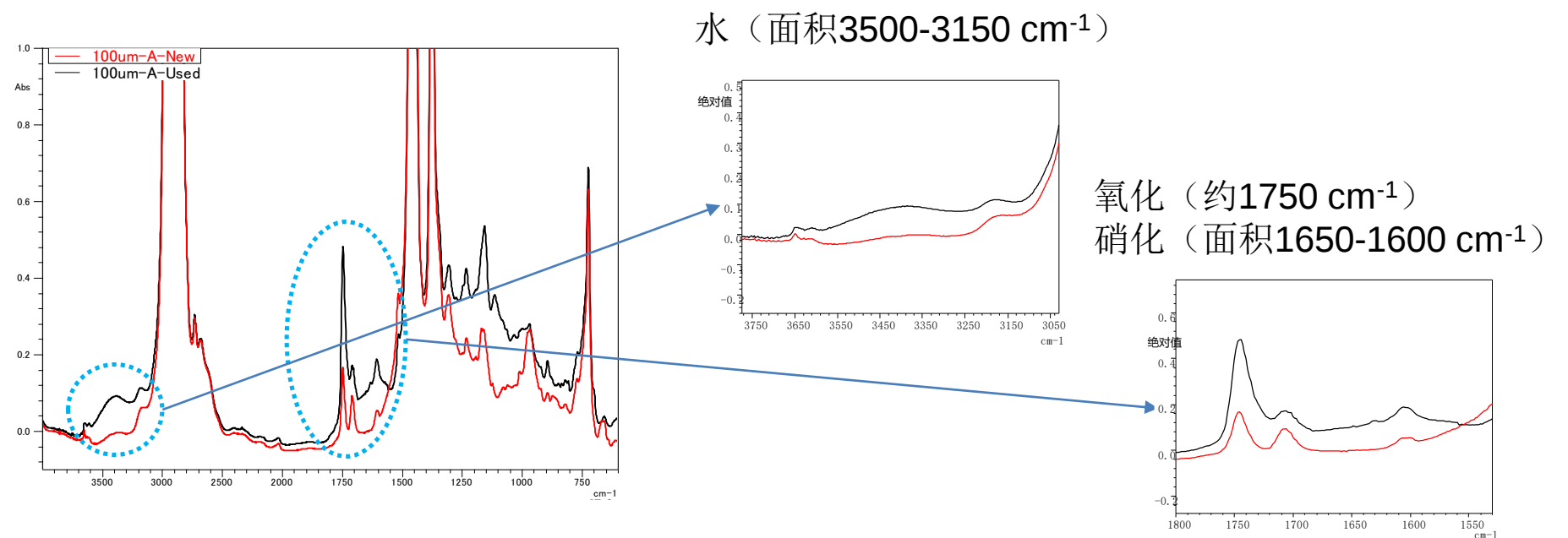
结合使用IR Spirit与Pearl 0.1 mm光程液体池，对样品A和样品B的废旧机油与新机油实施分析。样品A和样品B的详细信息如下。

表2 样品详细信息

样品A	样品B
10W-60 汽油发动机润滑剂 行驶里程3000公里 使用期限：3个月 高转速区间	0W-20 汽油发动机润滑剂 行驶里程5000公里 使用期限：1年 低转速区间

2-2 结果

样品A



样品B

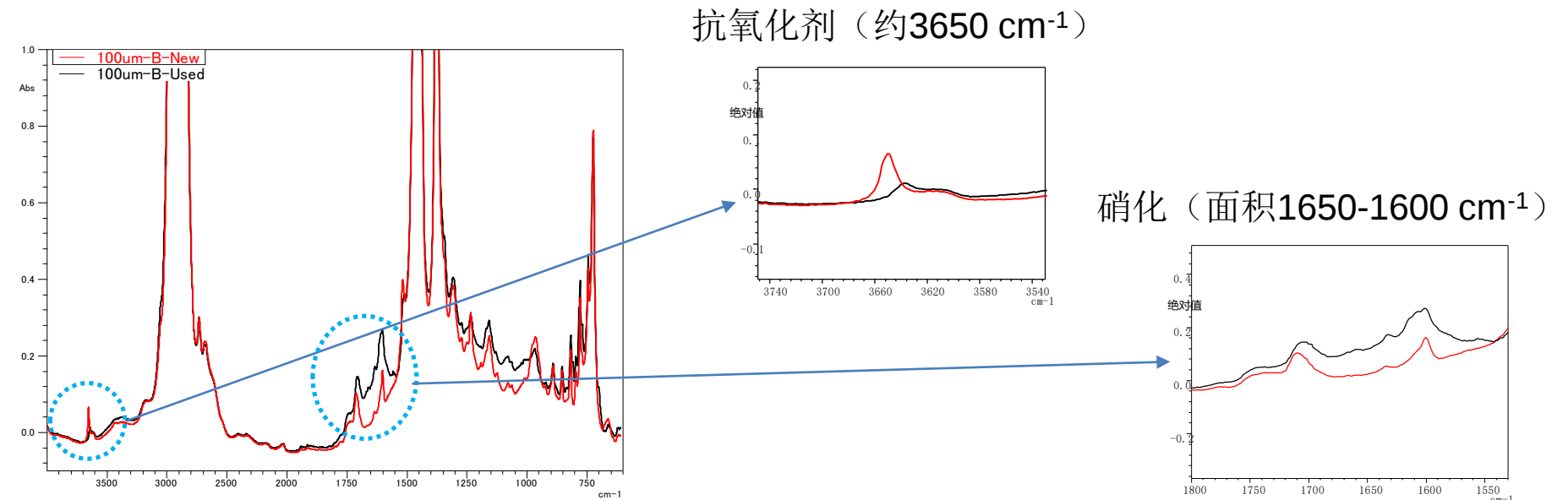


图3 样品A和样品B的光谱

根据FT-IR分析结果，样品A中确认存在水污染及由于氧化和硝化而引起的变质。样品B中，抗氧化剂剂量减少，但并未观察到由于氧化变质引起的光谱变化。因此可假定使用抗氧化剂有效防止了机油氧化。

使用FT-IR，无需实施样品预处理即可实施润滑剂分析，Pearl液体池在每次分析后，能够简单、快捷地实现池体单元清洁工作。此外，由于能够以高精度保持光程长度，因此所获数据在符合ASTM E2412要求的同时，还可以确保高可重复度。然而，由于FT-IR方法灵敏度不高，因此很难区分低浓度污染物（如：燃料和冷却剂）。GC和ICP-AES方法适用于此类详细分析。

3.利用GC快速分析发动机润滑剂中的燃油稀释率

发动机润滑剂中如果混入汽油或柴油等燃料油，那么会导致润滑剂粘度降低、无法发挥其润滑性能。因此，燃油稀释率（含量）通常作为判断机油是否需要更换的一个关键指标。测定发动机润滑剂中的燃油稀释率，一般采用配备氢火焰离子化检测器（FID）的GC法，该方法是最为准确检测方法之一。但是，当分析高沸点化合物样品时，该方法存在的弊端是分析时间较长，分析效率低。ASTM D7593将反吹技术引入气相色谱法，可实现燃油稀释率的快速分析。该系统可应用于发动机润滑剂中汽油、柴油和生物柴油分析。在此项研究中，使用了配备反吹系统的气相色谱法和利用氮气作为载气进行分析，从而节约分析成本。

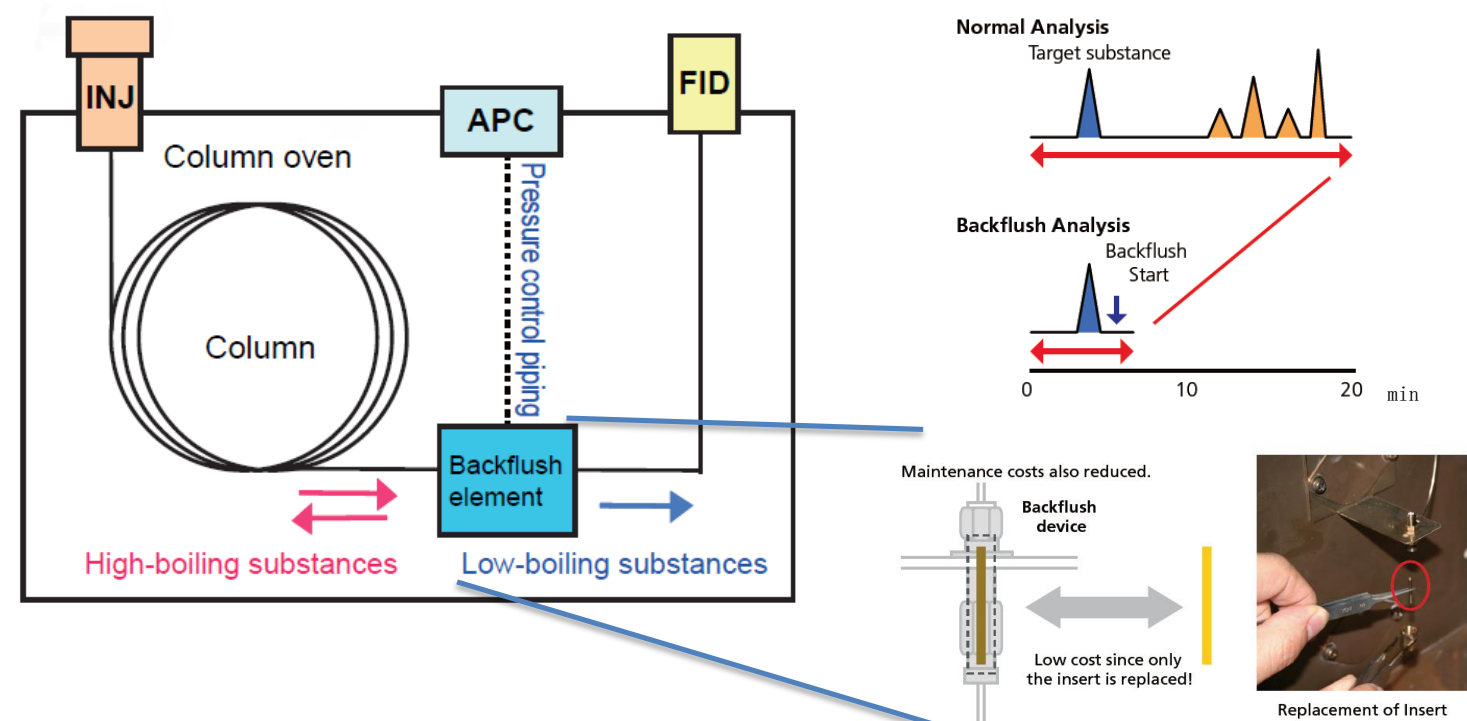


图4 岛津反吹系统

3-1 方法

使用配备有反吹系统的Nexis GC-2030气相色谱仪对发动机润滑剂中的燃油稀释率进行分析。根据汽油n-C12和柴油n-C20的停留时间，设置反吹起始时间。

表3 分析条件

型号：	Nexis™ GC-2030 AF/AOC-20i
色谱柱：	SH-Rxi™-1ms (15 m × 0.25 mm I.D., df = 0.25 μm)
限流器（500 mm×0.15 mm I.D.）	225℃（汽油2分钟、柴油4分钟）
色谱柱温度：	350 °C
进样温度：	350 °C
载气：	N ₂ , 2.3 mL/min 总流速：105.3 mL/min 隔垫吹扫流速：3 mL/min
分流-1.0（分流流速 100 mL/min）	
进样方式：	分流-1.0（分流流速 100 mL/min）
载气控制器：	恒压模式
进样压力：	285.7 kPa（汽油0.74分钟、柴油1.8分钟） – 20.0 kPa
APC压力：	210.0 kPa（汽油0.74分钟、柴油1.8分钟） – 250.0 kPa
检测器：	FID 检测器温度：350 °C
进样体积：	0.1 μL

3-2 结果

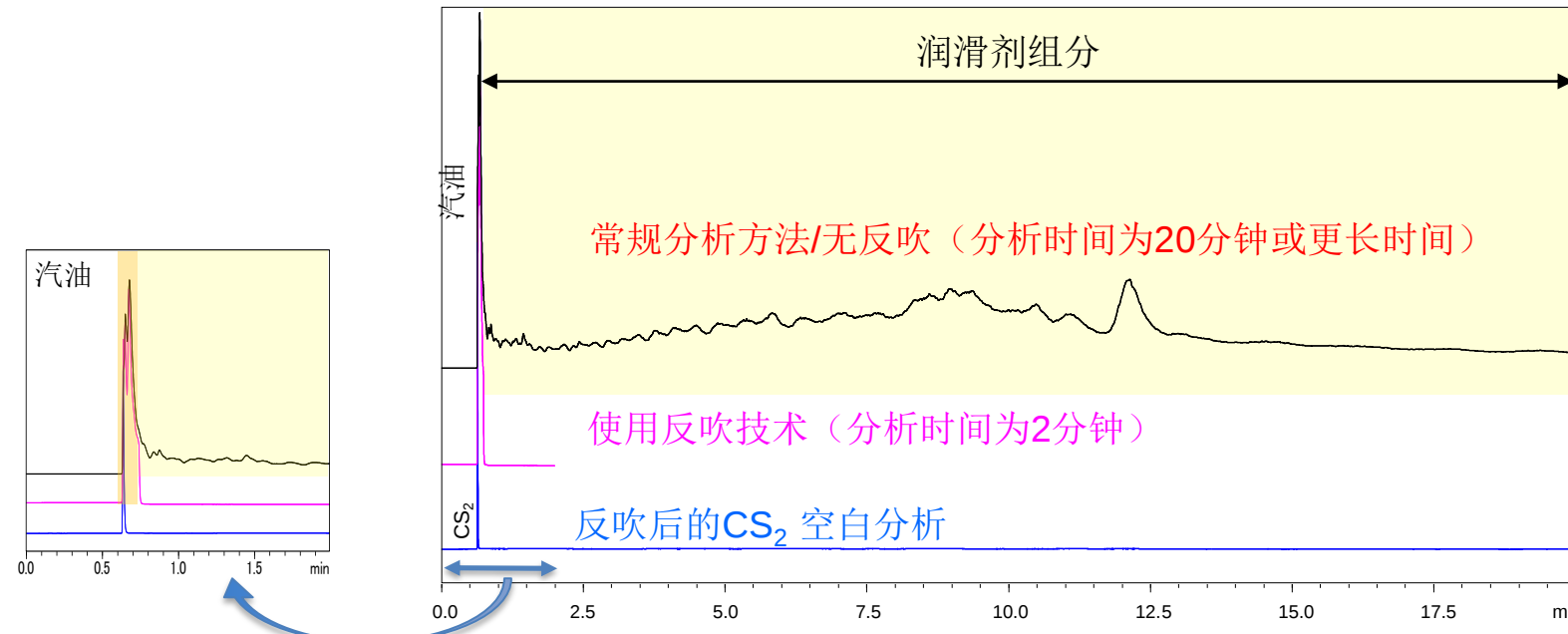


图5 发动机润滑剂中稀释汽油分析色谱图

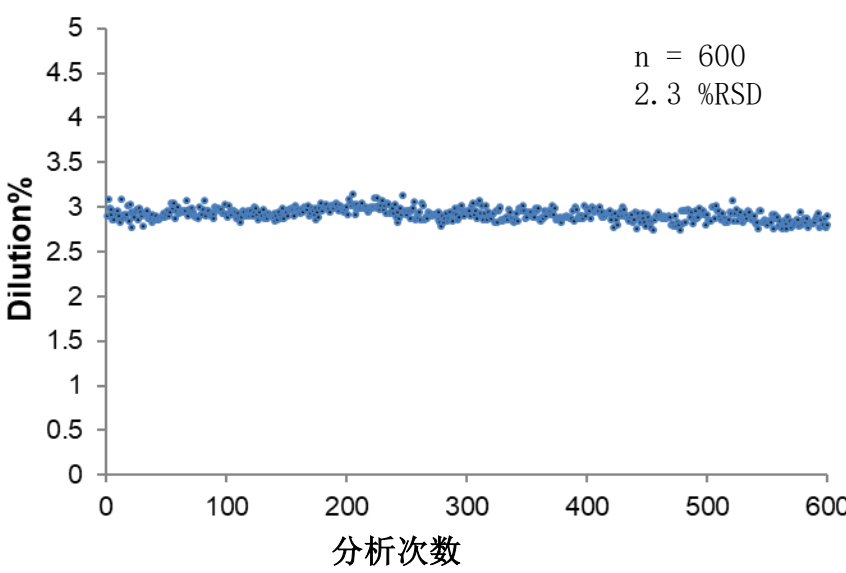


图6 混入柴油的基油样品的长期连续分析

样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
1	2.58	2.97	4.95	1.14
2	2.98	4.95	7.12	8.92
3	2.96	4.80	7.17	8.90
4	2.94	4.85	7.08	8.89
5	3.00	4.94	7.19	8.91
6	2.97	4.81	7.07	8.96
7	3.00	4.75	7.00	8.88
8	3.00	4.78	7.03	8.96
9	2.97	4.85	6.95	8.83
10	2.94	4.89	6.96	8.93
平均值	2.97	4.85	7.06	8.95
%RSD	0.84	1.35	1.15	0.98

表4 稀释汽油分析的重现性（%，n = 10）

样品1	样品2	样品3	样品4	样品5
1	2.94	4.86	7.07	8.93
2	2.98	4.95	7.12	8.92
3	2.96	4.80	7.17	8.90
4	2.94	4.85	7.08	8.89
5	3.00	4.94	7.19	8.91
6	2.97	4.81	7.07	9.06
7	3.00	4.75	7.00	8.88
8	3.00	4.78	7.03	8.96
9	2.97	4.85	6.95	8.83
10	2.94	4.89	6.96	8.93
平均值	2.97	4.85	7.06	8.95
%RSD	0.84	1.35	1.15	0.98

进行一次维护，此处显示出其出色的长期稳定性。特别是对于质量控制部门而言，由于需要进行大量样品的常规分析，因此对于低成本、快速分析的需求十分迫切。本应用中，我们介绍了一种使用配备有反吹系统的Nexis GC-2030气相色谱仪对发动机润滑剂的燃油稀释率进行分析经济、快速的分析方法。

4.使用ICP-AES分析废旧润滑剂中的添加剂元素、磨损金属和污染物

分析润滑剂中的金属磨损可为评估润滑油变质和发动机状态提供有用信息。同时，在润滑剂中添加富含各类有机金属物质的多种添加剂可增强其润滑性能。为保证润滑油质量（实现质量控制），控制添加剂浓度十分重要。根据ASTM D5185和D4951，指定使用有机溶剂稀释的ICP-AES测定废旧润滑剂中所含有的添加剂元素、磨损金属和污染物。本研究中，我们使用岛津ICPE-9820发射光谱仪，根据ASTM D5185中针对废旧润滑剂样品所指定的22种元素（包括ASTM D4951中所述的9种元素）实施分析，并同样对未经使用的润滑油样品实施分析以作参考。样品均使用有机溶剂进行稀释。ICPE-9820采用垂直方向的炬管设计，可有效防止积碳，并在无需加氧的条件下，为有机溶剂样品进行稳定的分析。

4-1 方法

使用岛津ICPE-9820进行测定。测定条件见表6。常规ICP仪器进行有机溶剂样品分析时，通常须将氧气导入等离子体中，以防炬管管口上形成碳沉积。然而，岛津ICPE-9820采用了可抑制碳沉积的炬管，几乎可完全消除由样品和有机溶剂形成的积碳。因此，即使在分析煤油、二甲苯和IMBK等品类的有机溶剂样品时，ICPE-9820依然无需导入氧气来抑制碳沉积。此外，由于岛津ICPE-9820采用真空光室，因此在分析类似硫等波长处于真空紫外区域元素时，无需使用消耗昂贵、高纯度气体的吹扫光室，可节约分析成本。

表6 分析条件

仪器：	ICPE-9820
射频功率：	1.40 kW
等离子体流速：	16.0 L/min
辅助气体流速：	1.40 L/min
载气流速：	0.70 L/min
样品导入：	雾化器，10UES
雾化室：	有机溶剂室
等离子枪：	枪
观察结果：	径向（RD）

废旧汽车润滑剂（行驶里程约4000公里）与仅用于分析样品的新润滑剂。样品预处理包括：各样品称约10 g，然后用100 mL的煤油进行稀释。使用煤油准确稀释SPEX油基21元素混合标准溶液（500μg/g）、SPEX油基单元元素标准溶液（5000μg/g）与重油硫含量标准样品（重量的1.05%）制备标准溶液。此外，用煤油稀释油基Y（钇）单元元素标准溶液（5000μg/g），并作为内标元素添加至所有样品中，从而使所有样品保持固定浓度。为了验证测定值，将上述标准溶液添加至废旧润滑剂中。制备5 mg/L溶液，用作低浓度元素加标回收测试样品。此外，对于高浓度元素，使用煤油将废旧润滑剂稀释50倍以制备稀释测试样品。

4-2 结果

表7给出分析结果。针对废旧润滑剂，高浓度元素稀释测试和低浓度元素的加标回收测试均获得了接近100 %的优异结果。此外，同样列出针对新润滑剂实施分析所获的分析结果，以供参考。使用ICPE-9820，可以稳定地分析废旧润滑剂中的溶解元素，而无需导入氧气。

表7 润滑剂的分析结果

元素	废旧润滑剂（μg/g）	废旧润滑剂低转速区间回收率（%）	废旧润滑剂稀释测试回收率（%）	新润滑剂（μg/g）	检测限（μg/g）
Ag	<	100	-	<	0.02
Al	10	101	-	6.51	0.3
B	65.9	-	98	121	-
Ba	0.123	101	-	<	0.02
Ca	3970	-	98	2250	-
Cr	1.03	101	-	<	0.01
Cu	0.65	100	-	<	0.02
Fe	10.8	101	-	0.43	0.01
K	22.1	99	-	<	0.05
Mg	10.4	100	-	5.48	0.02
Mn	0.618	101	-	0.139	0.002
Mo	184	-	98	183	-
Na	2.5	100	-	<	0.4
Ni	<	102	-	<	0.05
P	756	-	99	731	-
Pb	<	100	-	<	0.5
S	3980	-	100	3810	-
Si	8.96	103	-	5.07	0.03
Sn	<	100	-	<	0.5
Ti	<	100	-	<	0.01
V	<	103	-	<	0.02
Zn	872	-	97	882	-

峰值回收率（%）=（C1-C2）/B×100（C1：加标样品定量值；C2：非加标样品定量值；B：加标浓度）
稀释测试（%）= I/S×100（I：稀释前样品的定量值；S：5倍稀释样品的定量值×5）
检测限：DL = 3×σBL×k（σBL：背景强度的标准偏差；k：浓度/强度）<；小于检测限

5.结论

- 使用FT-IR、GC和ICP-AES可获得关于润滑剂变质分析的有用信息。
- 紧凑型IR Spirit和Pearl可轻松获取符合ASTM E2412要求的数据。
- 使用GC-2030反吹系统可对润滑剂燃料稀释样品实施经济有效的分析。
- 使用ICPE-9820，无需导入氧气即可稳定分析润滑剂中的溶解元素。

6. 参考

ASTM E2412-10、ASTM D7593-14、ASTM D5185-18、ASTM D4951-14