

润滑油中添加剂元素光谱分析研究

魏海军, 于洪亮, 关德林, 孙培廷, 王宏志

大连海事大学轮机工程学院, 辽宁 大连 116026

摘要 以船用内燃机油为研究对象, 利用原子发射光谱对润滑油中的添加剂成分进行量化确定。根据 MOA 原子发射光谱仪的工作原理, 选择校正曲线法定量, 提出对不在测量精度范围内的添加剂元素含量用 $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的空白标油进行稀释测量的方法, 并进行误差计算。试验结果表明, 添加剂各元素钙、磷和锌的测量相对标准偏差分别为 1.6%, 4.8% 和 4.6%, 样品稀释前后的测量误差结果分别为 4.21%, 6.99% 和 5.09%。

主题词 润滑油; 原子发射光谱分析; 添加剂; 误差分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0738-03

引言

为了满足高温、高压和高滑动速度的工作条件, 以及中和燃用重质燃料油中的硫, 常在润滑油中加入含钙、锌、磷、氯等元素的添加剂^[1], 在高温下这些元素与金属表面发生化学反应生成厚度较大的化学反应膜, 膜的熔点高、抗剪强度低, 一般用于高速、重载及高温下的润滑。化学反应膜稳定, 且反应不可逆; 化学反应膜的润滑性能与膜的抗剪强度有关, 抗剪强度低, 则摩擦系数小。

随着发动机和机械设备向高速度、小体积、大功率方向发展以及环保节能的要求, 对机械设备工作条件的要求日益苛刻, 从而对润滑油的性能提出了更高的要求, 这在船用柴油机上表现得尤为突出。目前世界上最大的柴油机单缸功率可达 5 720 kW, 如 MAN B & W K98MC 型船用柴油机, 缸径 980 mm, 额定功率 80 080 kW。随着柴油机单缸功率的提高, 其压缩压力和爆发压力也随之升高, 燃烧室工作温度也相应升高, 缸套润滑油膜的建立也更加困难。因此, 在船用润滑油的研制开发过程中, 必须考虑添加更多、更优的添加剂, 以满足船用柴油机发展的需要。

文献[2]利用光谱分析对机械设备的磨损状况进行预测, 而润滑油的最佳润滑效果与各种添加剂的含量密切相关, 确定在润滑油中各种添加剂成分的最佳量值是决定其润滑效果的关键。因此, 本文以船用内燃机油为研究对象, 利用 MOA 原子发射光谱仪同时测定润滑油中的添加剂成分含量, 该法具有准确度高, 精密度好, 操作简便的特点^[3, 4]。并根据

MOA 原子发射光谱仪的工作原理, 提出测量方法, 并进行误差计算。

1 实验方法

1.1 仪器设备及工作条件

MOA 原子发射光谱仪是交流脉冲电弧直读多通道发射光谱仪, 其工作条件: 光栅刻线为 $1800 \text{ 条} \cdot \text{mm}^{-1}$, 外光路为三透镜系统, 狭缝: $10 \mu\text{m}$, 中间光栏为 4 mm, 光谱范围为 200~800 nm, 光源: 交流脉冲电弧, 激发电流: 15 A, 预燃时间: 30 s, 检测通道数: 30。

1.2 分析谱线

Ca 315.8 nm, Zn 481.0 nm, P 214.9 nm。

1.3 试验标油

建立工作曲线时选用元素含量分别为 0, 10, 30, 100 和 $300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的标准油样。

1.4 标准曲线的建立

依谱线的波长和强度可分别判定润滑油中添加剂元素的成分和含量。MOA 原子发射光谱仪测量的原理基于以下公式

$$c = AI^3 + BI^2 + CI + D \quad (1)$$

式中: A, B, C 和 D 为常数; I 为强度比例; c 为元素含量。

本文采用校正曲线法进行油品添加剂元素含量分析。用不同含量的标油, 根据标油中添加剂元素的含量与谱线强度的关系, 制作校正曲线。然后测定待测油品中添加剂元素的谱线强度, 用校正曲线来确定其含量。

收稿日期: 2005-03-22, 修订日期: 2005-07-21

基金项目: 国家自然科学基金(50276006)资助

作者简介: 魏海军, 1971 年生, 大连海事大学轮机工程学院副教授, 博士

表 1~ 表 3 分别为标油中钙、锌和磷谱线的标准曲线数据, 依据各表中数据及公式 (1), 以谱线强度为横坐标, 待测添加剂元素含量为纵坐标, 绘制的标准曲线如图 1~ 图 3 所示。

Table 1 The data of calcium standard curve					
标样浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0	10	30	100	300
谱线强度	1 621	1 783	2 388	3 483	5 133

Table 2 The data of phosphorus standard curve					
标样浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0	10	30	100	300
谱线强度	915	1 640	1 712	2 609	4 619

Table 3 The data of zincum standard curve					
标样浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	0	10	30	100	300
谱线强度	672	892	1 015	1 523	3 168

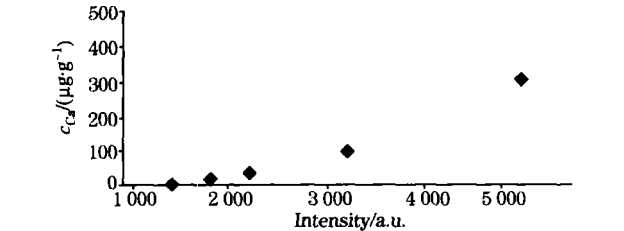


Fig 1 The standard curve of calcium

MOA 原子发射光谱仪的测量精度取决于标油以及根据标油所做的工作曲线的精度, 其精度范围在 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当润滑油中的添加剂含量超过 $0 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 从图 1~ 图 3 的工作曲线中就可以看出, 测量数据将落在工作

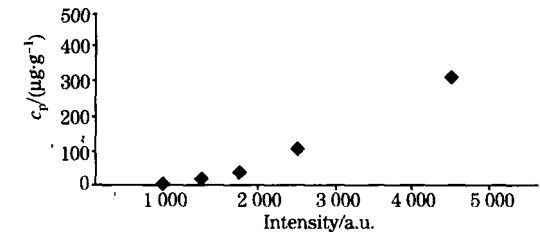


Fig 2 The standard curve of phosphorus

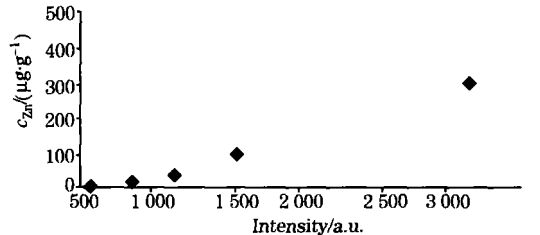


Fig 3 The standard curve of zincum

曲线的误差较大的位置, 从而导致测量误差的增加。而润滑油中各种元素的含量在 $0 \sim 20\,000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。为精确测定各种元素的含量及进行误差分析, 采取用 0 号标油(其元素含量为 $0 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) 稀释的方法来降低超过 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素的含量。在稀释前后, 对油样进行充分振荡, 使其均匀化, 从而确保测量精度。

2 实验结果及分析

2.1 分析方法的重复性考察

对待测油品连续测定五次, 考察分析方法的重复性, 如表 4 所示。

Table 4 Spectral analysis result of oil before disposing($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)							
元素	1	2	3	4	5	平均值	RSD/ %
Ca	11 778.4	11 366.5	1 1901.3	11 567.5	11 708.3	11 664.4	1.6
P	345.6	336.5	376.3	366.4	332.9	351.54	4.8
Zn	188.4	203.1	176.4	184.3	193.2	189.08	4.6

从表 4 可以看出, 相对标准偏差在 $1.6\% \sim 4.8\%$ 之间, 证明本分析方法具有良好的重复性。

2.2 油品稀释前后的误差分析

根据表 4 可知所有元素均超过 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 因此必须对其进行稀释后才能测得其精确含量, 而且根据各种元素含

量不同, 采取不同比例的稀释办法, 其中钙的稀释比例为 1: 110, 锌为 1: 5, 磷为 1: 2, 使它们均稀释到光谱分析仪工作曲线的测量精度范围内。在采取上述措施后, 再次对待测油品进行五次连续光谱分析, 测得元素含量如表 5 所示。

Table 5 Spectral analysis result of oil after disposing($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)								
元素	1	2	3	4	5	平均值	处理前平均值	误差/ %
Ca	11 098.3	11 348.2	11 104.3	11 205.6	11 108.3	11 172.94	11 664.4	4.21
P	319.3	323.5	336.6	332.5	332.9	326.96	351.54	6.99
Zn	189.4	194.4	172.1	168.3	173.1	179.46	189.08	5.09

由表 4、表 5 可知, 油样在处理前后所测得的含量存在很大的误差, 钙、锌、磷的误差结果分别为 4.21%, 6.99% 和 5.09%。而这一误差结果对润滑油的各种性能将造成很大的影响, 直接影响到润滑油的品质, 造成润滑效果下降或润滑失效, 最终可能导致机械设备的故障。所以在润滑油的研制开发和生产过程中, 必须对各种添加剂元素的含量进行精确测量。

3 结 论

采用 MOA 直读发射光谱建立的润滑油添加剂元素含量

分析方法, 具有操作方便、速度快和效率高等优点。

通过试验, 优化建立了钙、磷、锌元素发射直读光谱分析回归曲线。实验研究表明, 利用本实验方法可精确测定润滑油中各添加剂元素含量, 这对润滑油的研制开发和生产有着极其重要的影响, 同时表明采用不同的测量方法, 光谱分析数据存在明显差异, 从而证实了在使用发射光谱进行润滑油光谱分析时, 采用正确实验方法的重要性。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Cuifeng, GONG Guangyin(张翠凤, 龚光寅). Mechanism Equipment and Lubrication Technology(机械设备润滑技术). Guangzhou: Guangzhou Higher Education Press(广州: 广州高等教育出版社), 2001.
- [2] GAN Minliang, ZUO Hongfu, YANG Zhong, JIANG Yong(干敏梁, 左洪福, 杨忠, 江涌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(1): 64.
- [3] LI Huizhi, YANG Chunxia, ZHAI Diantang(李慧芝, 杨春霞, 翟殿棠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 283.
- [4] LI Tingjun(李廷钧). Atomic Emission Spectrometry Analysis(发射光谱分析). Beijing: Atomic Energy Press(北京: 原子能出版社), 1983.

MOA Spectral Analysis of Additive Element Contents in Lube Oil

WEI Haijun, YU Hongliang, GUAN Delin, SUN Peiting, WANG Hongzhi
Marine Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

Abstract The determination of the additive contents of marine lubrication oil by using atomic emission spectrometry is described. A new measuring method is suggested in accordance with the working principle of MOA atomic emission spectral instrument. The additive element contents, if not within the precision limits of MOA atomic emission spectra, are to be measured by being diluted with a standard oil. Error analysis is conducted and the calibration curve method is used. The testing result indicates that the RSD of Ca, P and Zn is 1.6%, 4.8% and 4.6% respectively, and the error result of oil sample before and after diluting is 4.21%, 6.99% and 5.09% respectively.

Keywords Lube oil; Atomic emission spectral analysis; Additive; Error analysis

(Received Mar. 22, 2005; accepted Jul. 21, 2005)