

# 基底辅助激光诱导击穿光谱技术检测润滑油中的金属元素

郑培超\*\*, 谭癸宁, 王金梅\*, 赵怀冬, 刘冉宁

重庆邮电大学光电工程学院, 光电信息感测与传输技术重庆市重点实验室, 重庆 400065

**摘要** 采用基底辅助激光诱导击穿光谱技术,以标准油中的 Mg、Ti、Ni 与 Cr 为目标元素进行定量分析。选定 Mg II 279.55 nm、Ti I 334.94 nm、Ni I 352.45 nm 与 Cr I 425.44 nm 为目标元素的定量分析谱线进行分析。考察样品预处理静置时间、样品油膜平均厚度、探测延时和激光脉冲能量对 Mg、Ti、Ni 与 Cr 元素光谱信号强度与信背比的影响。在最优的实验条件下,利用 6 个标准油样品建立了标准曲线定标模型,得出 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的检出限分别为 3.10、8.17、18.79、6.10  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于定标曲线,预测了另外 5 个标准油样品中 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的质量比,相对误差分别为 7.43%、8.91%、13.66% 与 10.40%。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 润滑油磨损金属; 定标曲线

中图分类号 O433.4; TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0711002

## Detection of Metallic Elements in Lubricating Oil by Substrate-Assisted Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Zheng Peichao\*\*, Tan Guining, Wang Jinmei\*, Zhao Huaidong, Liu Ranning

Chongqing Key Laboratory of Photoelectronic Information Sensing and Transmitting Technology,

College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China

**Abstract** Quantitative analysis of target elements Mg, Ti, Ni, and Cr in standard oil was performed using substrate-assisted laser-induced breakdown spectroscopy. Mg II 279.55 nm, Ti I 334.94 nm, Ni I 352.45 nm, and Cr I 425.44 nm were selected as the spectral lines of the target elements in the quantitative analysis. The effects of sample pretreatment time, average sample oil film thickness, detection delay, and energy of laser pulse on the spectral signal intensity and signal-to-background ratio of Mg, Ti, Ni, and Cr were investigated. Under the optimal experimental conditions, the standard curve calibration model was established using six standard oil samples. The limits of detection of Mg, Ti, Ni, and Cr were 3.10, 8.17, 18.79, and 6.10  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. The mass ratios of Mg, Ti, Ni, and Cr in other five standard oil samples were predicted by the calibration curve, and the relative errors were 7.43%, 8.91%, 13.66%, and 10.40%, respectively.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; wear metallic elements in lubricating oil; calibration curve

**OCIS codes** 140.3440; 300.6365; 350.5400

## 1 引 言

发动机被喻为汽车的心脏,其重要性不言而喻。为提升发动机运行的品质与可靠性,减小震动与摩擦,人们通常采取两种措施:在气缸内壁制备涂层,

如 FeCrBSi、NiCrBSi 等合金涂层<sup>[1-2]</sup>以及  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr、TiC-CrNiMo 等陶瓷涂层<sup>[3]</sup>;在润滑油生产过程中加入添加剂,以起到防腐蚀、抗摩擦、清洁分散等作用<sup>[4]</sup>。这些添加剂一般含有钙、钡、镁磺酸盐,钙、镁烷基水杨酸盐<sup>[4]</sup>,以及多层状双氢氧化物,如

收稿日期: 2019-03-04; 修回日期: 2019-03-20; 录用日期: 2019-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(61805030)、重庆市留学人员回国创业创新支持计划(cx2017126)、重庆市留学人员回国创业创新支持计划(cx2018127)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目一般项目(cstc2016jcyjA0389)

\* E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn; \*\* E-mail: zhengpc@cqupt.edu.cn

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  等<sup>[5-6]</sup>。发动机运行时,物理摩擦产生的大小不等的金属颗粒会混入润滑油中,同时,化学腐蚀产生的可溶性金属有机物也会混入润滑油中,润滑油中的添加剂含量也会因发生化学反应而衰减,润滑油中的元素成分将发生变化<sup>[7]</sup>。因此,对润滑油中磨损金属元素进行检测,能为诊断发动机的运行状况提供有价值的信息,如 Ni、Ti 或 Cr 浓度的突然上升说明发动机气缸、轴承、阀门与活塞腐蚀严重, Mg 浓度的下降则说明润滑油中添加剂含量下降<sup>[7]</sup>。润滑油成分复杂、黏稠度高等特点使得对其成分进行检测存在许多难点。

目前,常采用光谱法对润滑油中金属元素的成分进行检测,如原子吸收光谱(AAS)法<sup>[8]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法<sup>[9]</sup>、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法<sup>[10-11]</sup>等。但这些光谱方法需要对润滑油进行乳化、萃取等复杂步骤<sup>[12]</sup>,实验操作复杂,设备昂贵,且不可实时在线检测等。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术通过将高能激光脉冲作用于样品来产生高温等离子体,采集等离子体发射光谱就可以完成对样品的定性与定量分析。LIBS技术具有无需复杂的样品预处理、快速、可现场实时检测等优点<sup>[13-17]</sup>,已被广泛应用于润滑油中磨损金属元素的检测<sup>[18-21]</sup>。Yaroshchuk 等<sup>[19]</sup>采用单、双脉冲 LIBS 技术对润滑油中的磨损金属元素进行了检测,并对比了液体喷流检测、液体表面直接检测与滤纸基底辅助检测等方法的不同,结果发现,滤纸基底辅助方法的检测性能最佳。Xiu 等<sup>[20-21]</sup>将机油均匀涂抹在铝靶基底表面,采用铝靶基底辅助间接烧蚀 LIBS(LA-LIBS)技术对基底进行激光烧蚀来产生铝的高温等离子体,并进一步对表面的油膜进行烧蚀来产生混合等离子体,研究了等离子体的时空演化特性,对比了不同油种之间的基体效应。此方法克服了 LIBS 技术直接检测液体样品时存在的液面抖动、液体飞溅、信号强度不稳定、实验可重复性差等问题。但不同的实验参数对定量分析结果的影响较大<sup>[22-24]</sup>,如样品预处理过程中的静置时间、油膜的平均厚度、激光能量等,目前还缺乏此方面的相关研究。

本文采用金属基底辅助 LIBS 技术,定量分析了润滑油中的 Mg、Ti、Ni 与 Cr 元素。通过制定样品预处理的标准流程,分析油膜平均厚度、探测延时及激光能量等重要实验参数对定量分析结果的影响,优化出最佳的实验条件。在最优实验条件下,对标准油中 Mg、Ti、Ni、Cr 元素的质量比进行了定量

分析。

## 2 实验装置与样品制备

### 2.1 实验装置

LIBS 实验装置如图 1 所示,本实验采用 Nd:YAG 脉冲激光器(Ultra 100, Quantel, 法国)输出的高能脉冲激光来烧蚀实验样本,其最大输出能量为 100 mJ,输出波长为 1064 nm,脉冲宽度为 5.82 ns,最大频率为 20 Hz。扩束镜系统由平凹透镜 L1(焦距为 150 mm)与平凸透镜 L2(焦距为 100 mm)组成,改变两者之间的距离就可以调节脉冲激光束的直径。通过扩束镜系统后的脉冲激光被低损耗反射镜(10QM20HB, Newport, 美国)反射,之后通过平凸透镜 L5(焦距为 100 mm)聚焦到待测样品表面以下 2 mm 处,产生高温等离子体。等离子体发射光由平凸透镜 L3(焦距为 60 mm)与 L4(焦距为 60 mm)组成的傍轴 45°收光系统耦合进多模光纤,然后由光谱仪(Model SR-750-A, Andor, UK)分光,再由增强型电荷耦合器件 ICCD 探测器(DH340T-18U-03, Andor, 英国)对信号进行放大并完成光电转换,最终在计算机(PC)终端采集等离子体的辐射光谱图,完成 LIBS 分析。为保证每束脉冲激光不重复烧蚀一个位置,获得可靠的、重复率高的数据,样品被安置于一个三维可调平台上,该平台由一个电控箱(SC300-2A, Zolix, 北京)控制的二维步进电机移动平台(TSA50-C, Zolix, 北京)与一个手动高度调节平台(LV-639-1, Chou Seiki, 日本)组成。

### 2.2 样品制备

实验采用的润滑油为多元素标准油(Multi-Element Standard S-12:  $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ , CONOSTAN, 美国),其由基础油(Base oil 75cSt, CONOSTAN, 美国)与 12 种金属元素组成,这 12 种金属元素分别为 Ag、Al、Cr、Cu、Fe、Mg、Na、Ni、Pb、Si、Sn 和 Ti,所含金属元素与标准油的质量比均为  $500 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对配制标准油的基础油进行稀释,可以配制出一系列低质量比的标准油(450, 400, 350, 300, 250, 200, 150, 100, 50,  $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),用于定性与定量分析。

图 2 所示为实验样品标准预处理流程示意图。使用移液枪(最大量程为  $100 \mu\text{L}$ )取适量标准油,将标准油分散地滴于直径为 3 inch (1 inch = 2.54 cm)、纯度为 99.99% 的纯铝(Aluminum Target, Kurt J. Lesker, 美国)基底表面;使用移液

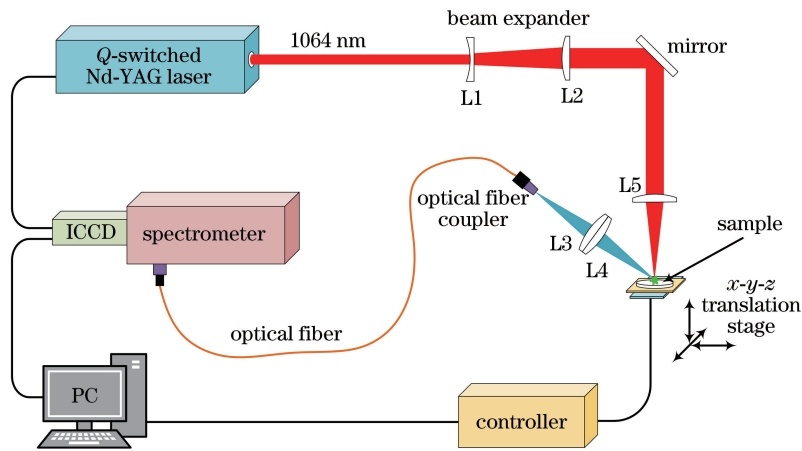


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental setup

枪吸头引导标准油,使其在重力作用下自动分散于纯铝基底表面,然后排空移液枪吸头中残留的油样;将涂好油膜的纯铝静置于水平平台,待油膜分布均匀,将命名为标准油样品。采用移液枪取基础油,采

用相同的样品预处理过程制作基础油样品。通过取样体积与纯铝基底的直径,可以计算油膜的平均厚度。根据实验现象可知静置时间会影响油膜的均匀性。

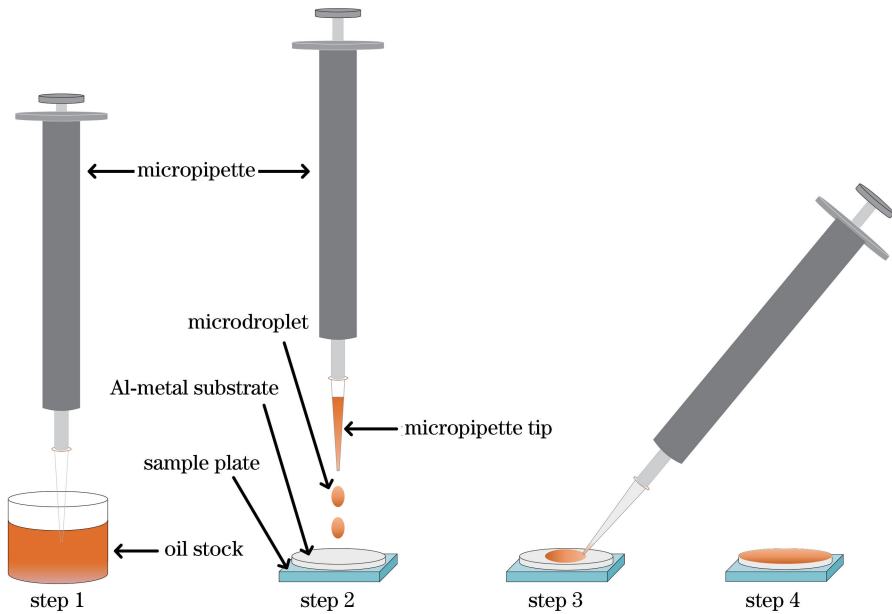


图 2 样品预处理流程示意图

Fig. 2 Schematic of sample pretreatment procedure

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 分析谱线的选择

采用金属基底辅助 LIBS 方法分析润滑油中的 Mg、Ti、Ni 与 Cr。由于激光诱导产生的铝等离子体的高温特性有助于进一步烧蚀油膜,因此选取纯铝为金属基底。图 3 为在每束脉冲激光能量为 60 mJ、ICCD 延时为 3  $\mu$ s、门宽为 3  $\mu$ s 的实验参数下,由 20 个脉冲激光累积的纯铝基底的光谱图。从

图 3 中可以看出:Al 的特征谱线数量最多,且信号强度最高,如 Al I 308.2 nm、Al I 309.26 nm、Al I 394.4 nm、Al I 396.14 nm 等;纯铝基底中痕量元素产生的特征谱线的信号强度较弱,如 Fe I 239.56 nm、Cu I 324.74 nm、Cu I 327.40 nm、Si I 288.17 nm、Ag I 328.08 nm、Ag I 338.31 nm 与 H I 656.28 nm 等,来自空气中 O 的特征谱线的信号强度也比较弱;此外,还有一些尚未确定的谱线,如 513.77、515.2、530.52、616.6 nm 等。将纯铝基底光

谱中的谱线与标准油样品中目标元素 Mg、Ti、Ni、Cr 在 NIST 数据库中的谱线参数进行对比,结果表明,这些谱线都不是 Mg、Ti、Ni、Cr 的特征谱线。因此,纯铝基底中的元素不会对标准油样品中 Mg、Ti、Ni、Cr 的定量分析造成干扰。

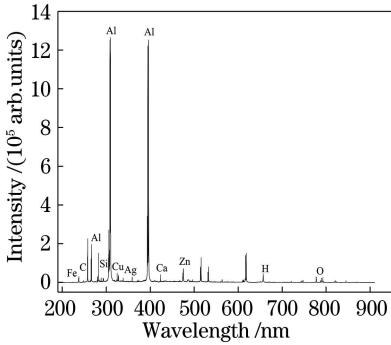


图 3 纯度为 99.99% 的铝基底的光谱图

Fig. 3 Spectrum of Aluminum substrate with purity of 99.99%

选取合适的分析谱线能够得到优良的定量分析效果<sup>[20-21]</sup>。为得到最佳的定量分析效果,需要对 Mg、Ti、Ni、Cr 这 4 种元素的特征发射谱线进行选择。取 300  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的标准油 300  $\mu\text{L}$ , 将其均匀地涂于纯铝基底表面, 静置 10 min 后, 油膜的平均厚度

为 65.8  $\mu\text{m}$ , 在每束脉冲激光能量为 60 mJ、ICCD 延时为 3  $\mu\text{s}$ 、门宽为 3  $\mu\text{s}$  的实验参数下, 采集由 20 个脉冲激光累积的标准油样品在不同波段的光谱图, 如图 4 所示。为了对照, 在相同的实验条件下也采集了基础油样品的光谱图。由图 4(a) 可见: 在 275~286 nm 范围内, Mg 的三根谱线分别是信号强度与信背比(SBR)都较高的 Mg II 279.55 nm、Mg II 280.27 nm, 以及相对较弱的 Mg I 285.21 nm; 此外, 标准油样品与基础油样品中均出现了很强的 Al II 281.62 nm, 这是因为激光烧蚀的纯铝基底与标准油均含 Al 元素。由图 4(b) 可见: 在 330~338 nm 内出现了 Ti 的几根谱线, 其中 Ti II 334.94 nm 的光谱线具有最佳的信号强度与信背比。图 4(c) 中的标准油样品与基础油样品中均出现了很强的 CN 分子谱线, 而只有标准油样品中出现了 Ni I 352.45 nm、Cr I 357.86 nm、Cr I 359.34 nm 与 Cr I 360.52 nm, 此处 Cr 的三根谱线均受到 CN 分子的干扰, 这些 CN 分子谱线可能来自于油的 C 链和空气中氮的反应。由图 4(d) 可以看出, Cr I 425.44 nm、Cr I 427.48 nm 与 Cr I 428.97 nm 这三根谱线信号强度依次减弱, 但均有较高的信背比。

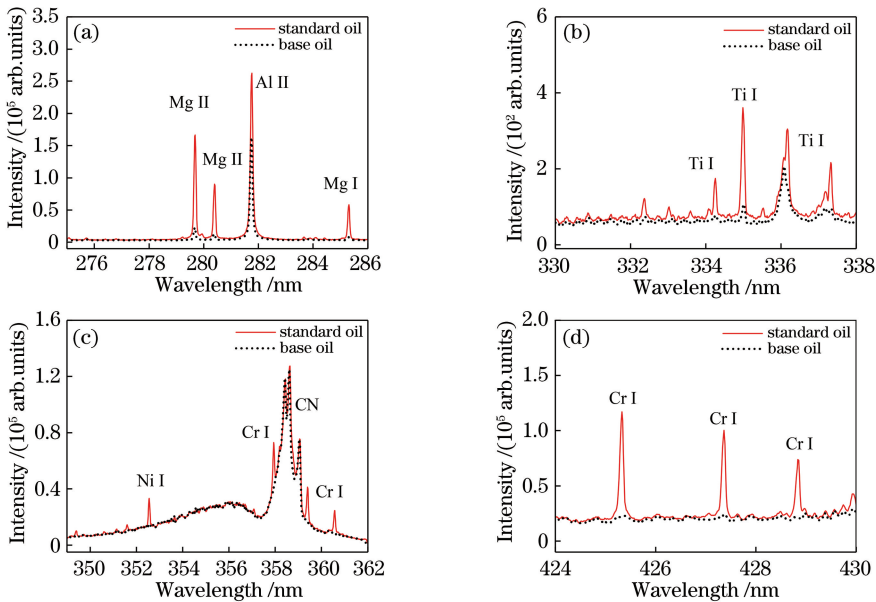


图 4 300  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  标准油与基础油在不同波段的光谱图。(a) 275~286 nm; (b) 330~338 nm; (c) 349~362 nm; (d) 424~430 nm

Fig. 4 Spectra in different wavelength ranges of 300  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  standard oil and base oil. (a) 275-286 nm; (b) 330-338 nm; (c) 349-362 nm; (d) 424-430 nm

通过上述分析可知, 对目标元素 Mg、Ti、Ni、Cr 进行定量分析的最佳谱线应分别选择 Mg II 279.55 nm、Ti II 334.94 nm、Ni I 352.45 nm、Cr I

425.44 nm, 其光谱跃迁参数如表 1 所示(其中  $E_i$  为下能级能量,  $E_k$  为上能级能量)。

表 1 对 Mg、Ti、Ni 和 Cr 进行定量分析的最佳谱线  
Table 1 Optimum spectral lines of Mg, Ti, Ni, and Cr for quantitative analysis

Element	Wavelength / nm	Transition probability / ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ )	$E_i / \text{cm}^{-1}$	$E_k / \text{cm}^{-1}$
Mg	279.55	2.60	0.00	35760.88
Ti	334.94	1.68	393.45	30240.94
Ni	352.45	1.00	204.79	28569.20
Cr	425.44	0.315	0.00	23498.82

### 3.2 实验参数优化

实验中,每束激光击打在靶面的不同位置,每个光谱图为 20 次信号的累积。因此,靶面不同位置处油膜厚度的不一致将会引起光谱信号强度的波动,若光谱信号强度波动过大,就将会引入过大的数据误差。为了降低光谱信号强度的波动,降低数据误差,需将涂匀后的样品静置于水平平台上一段时间,让其在重力作用下于纯铝基底表面形成厚度相对均

匀的油膜。若静置时间短,油膜厚度不均匀,就会导致靶面不同位置处光谱信号强度的波动大,从而使得误差较大;若静置时间过长,虽然能形成厚度相对均匀的油膜,降低数据误差,但却延长了实验时间,使得实验效率降低。设置激光能量为 60 mJ,ICCD 延时为  $3 \mu\text{s}$ ,门宽为  $3 \mu\text{s}$ ,光谱累积 20 次。图 5 所示为  $300 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  标准油样品静置时间分别为 3 min 与 10 min 时, Mg II 279.55 nm 在靶面不同位置的 100 个光谱图,静置 3 min 时,靶面不同位置的 100 个光谱信号强度的相对标准偏差  $R_{\text{RSD}}$  为 17.6%,静置 10 min 时为 10.4%。表 2 所示为不同静置时间下光谱信号强度的相对标准偏差,可以看出,静置时间为 10 min 时, Mg II 279.55 nm 光谱信号强度的相对标准偏差降至 10% 左右,即使静置时间继续延长,其相对标准偏差仍然在 10% 左右,与 LIBS 直接检测固体样品光谱信号强度的相对标准偏差接近。因此,后续实验样品准备过程中的静置时间均选取 10 min。

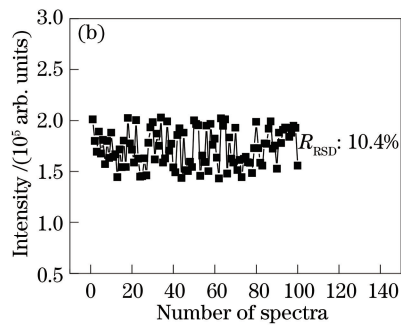
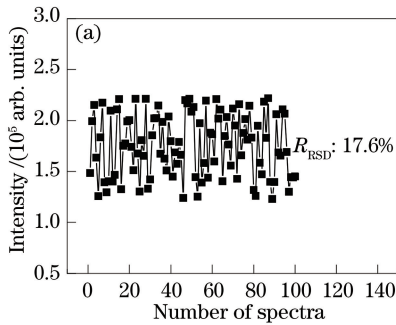


图 5 不同静置时间下 Mg II 279.55 nm 的光谱图。(a) 3 min;(b) 10 min

Fig. 5 Spectra of Mg II 279.55 nm in different resting time. (a) 3 min; (b) 10 min

表 2 不同静置时间下 Mg II 279.55 nm 光谱信号强度的 RSD  
Table 2 RSD of Mg II 279.55 nm spectral signal intensity in different resting time

Time / min	3	10	15	20	30
RSD / %	17.6	10.4	9.7	10.8	10.3

在样品预处理过程中,标准油的取样体积与形成的油膜的平均厚度呈正相关。取样体积小,油膜薄,每束脉冲激光样品的烧蚀量少,谱线信号弱;如果取样体积过大,就会形成过厚的油膜,造成烧蚀不充分,引起油滴飞溅,以致污损光学元件,导致后续实验无法进行。因此,考察标准油取样体积对光谱信号强度、信背比的影响十分重要。表 3 是标准油取样体积与油膜平均厚度的对照表。油膜平均厚度  $T$  的计算公式为

$$T = \frac{4V}{\pi d^2}, \quad (1)$$

式中: $V$  为取样体积; $d$  为纯铝基底的直径。为使油

膜被充分烧蚀,设定激光能量为 90 mJ,其他实验参数与前述保持一致。图 6 给出了 Mg II 279.55 nm 光谱强度、信背比随取样体积的变化,可见:当取样体积为  $100 \mu\text{L}$  时,油膜的平均厚度较薄,样品烧蚀量少,信号强度低;随着取样体积增大,信号强度增大,当取样体积为  $300 \mu\text{L}$ ,油膜的平均厚度为  $65.8 \mu\text{m}$ ,信号强度到达最大值;继续增加取样体积,由于烧蚀不充分,信号强度有所下降,当增加取样体积至  $600 \mu\text{L}$  时,油液飞溅,后续实验无法进行;随着取样体积增大,信背比无太大变化,均保持在 45 左右。因此,最佳取样体积选择  $300 \mu\text{L}$ (即油膜平均厚度  $65.8 \mu\text{m}$ )。

表 3 不同取样体积下油膜的平均厚度

Table 3 Average thicknesses of oil film in different sampling volumes

Volumes / $\mu\text{L}$	100	200	300	400	500	600
Thickness / $\mu\text{m}$	21.9	43.9	65.8	87.8	109.7	131.6

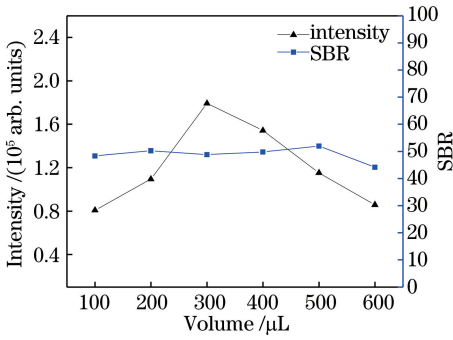


图 6 Mg II 279.55 nm 光谱信号强度与 SBR 随取样体积的变化

Fig. 6 Spectral intensity and SBR of Mg II 279.55 nm as function of sampling volume

激光诱导产生的等离子体是一个瞬态光源,会随时间发生快速变化,其发射光谱特性也大有不同。若 ICCD 延时过小,特征谱线附近的背景会比较严重,信背比低;若 ICCD 延时过大,等离子体已经湮灭,观察不到特征谱线。此外,不同元素的发射谱线随时间的演化特性不同,为了获得最佳的检测效果,需要考察 ICCD 延时对不同元素的光谱信号强度和信背比的影响。

图 7 给出了 Mg、Ti、Ni 与 Cr 光谱信号强度及信背比随 ICCD 延时的变化,可知:这 4 种元素的光谱信号强度均随延时增大而下降;Mg II 279.55 nm 与 Ti I 334.94 nm 的信号强度在 0~4 μs 范围内大幅衰减,它们的信背比随延时增大而先增大后降低,

并于 4.5 μs 时达到最大值;Cr I 425.44 nm 与 Ni I 352.45 nm 的信背比随延时增加而呈一直上升的趋势,其主要原因是 Cr I 425.44 nm 与 Ni I 352.45 nm 谱线受其各自附近的 CN 分子的影响较大。在等离子体寿命前期,CN 分子带的信号强度大,信背比低;随着时间延长,CN 分子带信号衰减速度加快,即其背景衰减更快,导致信背比增大。因此,综合考虑光谱信号强度与信背比,取 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的最佳 ICCD 延时分别为 1.5, 2, 3, 3 μs。

不同元素有不同的等离子体击穿阈值,在激光与物质相互作用过程中,激光能量将直接影响等离子体特性,进而影响定量分析结果,因此需要考察激光能量对不同元素光谱强度和信背比的影响规律。

图 8 给出了 Mg、Ti、Ni 与 Cr 光谱信号强度与信背比随激光能量的变化,由图可知,光谱信号强度均随着激光能量的增加而增大。这主要是因为随着激光能量增加,等离子体温度和电子数密度随之增加,等离子体的韧致辐射较为严重,光谱信号与背景也随之增强。过高的激光能量对背景的增强效应更为明显,导致信背比降低。通过上述分析可知,为取得最佳的定量分析效果,综合考虑光谱信号强度与信背比,对 Mg、Ti、Ni 与 Cr 进行定量分析的最佳激光能量分别为 75, 60, 65, 65 mJ。

### 3.3 定标曲线与检出限

采用外标法来定量分析标准油样品中磨损金属

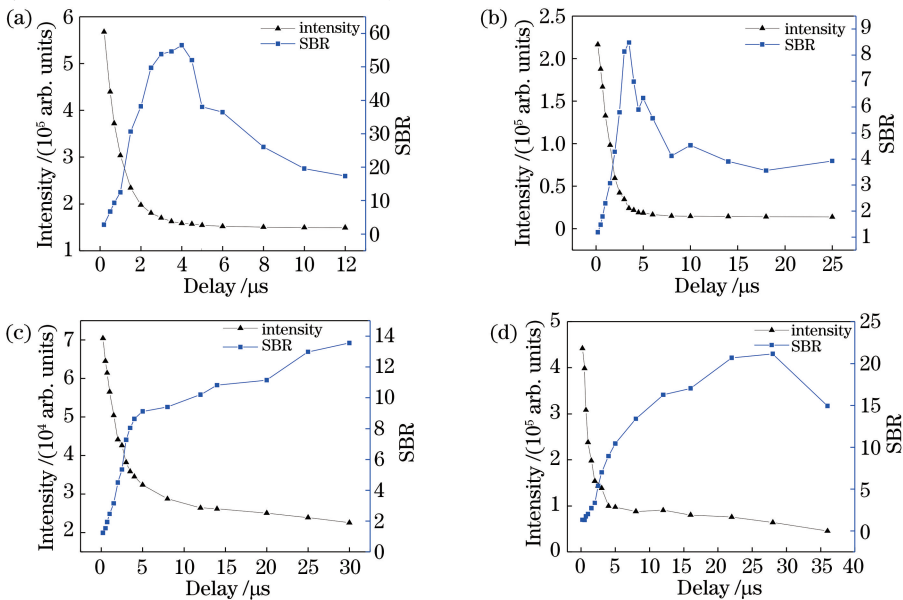


图 7 光谱信号强度和 SBR 随 ICCD 延时的变化。(a) Mg II 279.55 nm;(b) Ti I 334.94 nm;  
(c) Ni I 352.45 nm;(d) Cr I 425.44 nm

Fig. 7 Spectral intensity and SBR as function of ICCD delay. (a) Mg II 279.55 nm; (b) Ti I 334.94 nm; (c) Ni I 352.45 nm; (d) Cr I 425.44 nm

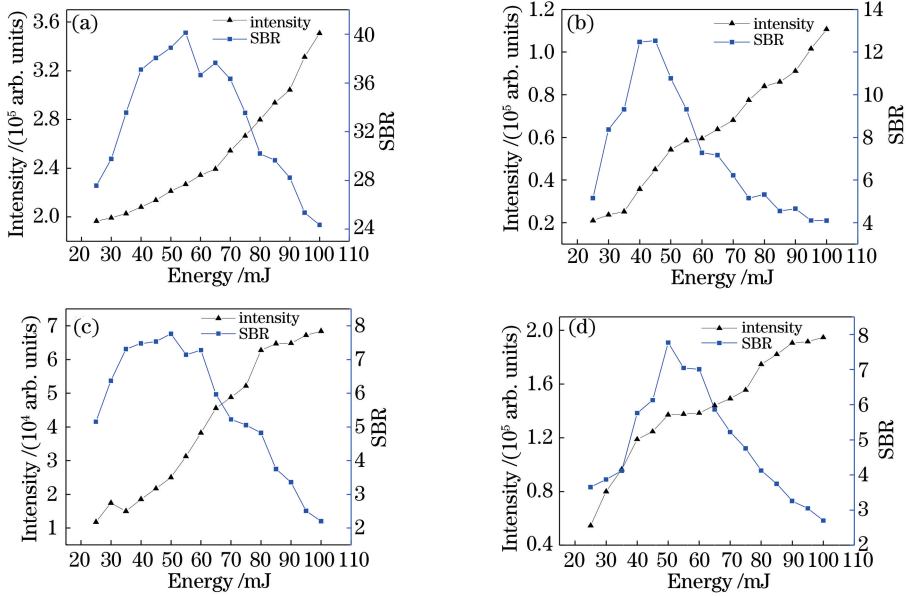


图 8 光谱信号强度和 SBR 随激光能量的变化。(a) Mg II 279.55 nm;(b) Ti I 334.94 nm;  
(c) Ni I 352.45 nm;(d) Cr I 425.44 nm

Fig. 8 Spectral intensity and SBR as function of laser energy. (a) Mg II 279.55 nm; (b) Ti I 334.94 nm;  
(c) Ni I 352.45 nm; (d) Cr I 425.44 nm

元素与标准油的质量比,选用稀释的质量比为 20, 100,200,300,400,500  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的标准油样品建立定标模型。图 9 显示了 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的定标曲线,定标曲线由(2)式线性拟合得出,

$$I = sC + a, \quad (2)$$

式中: $I$  为各谱线的光谱信号强度(纵坐标); $C$  为分析元素的质量比(横坐标); $s$  为线性拟合定标曲线的斜率; $a$  为截距。

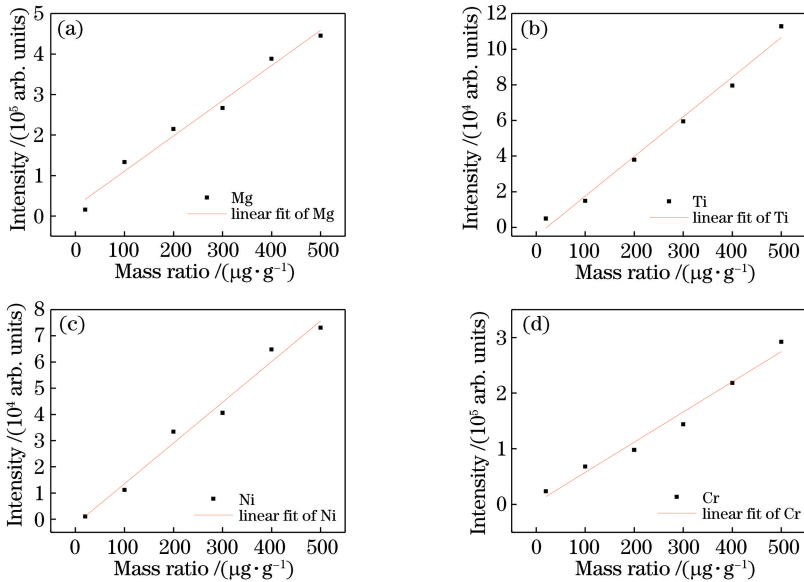


图 9 定标曲线。(a) Mg II 279.55 nm;(b) Ti I 334.94 nm;(c) Ni I 352.45 nm;(d) Cr I 425.44 nm

Fig. 9 Calibration curves. (a) Mg II 279.55 nm; (b) Ti I 334.94 nm; (c) Ni I 352.45 nm; (d) Cr I 425.44 nm

图 9 中所有元素的定标曲线线性拟合参数在表 4 中列出,其中  $R^2$  为定标曲线的拟合度。通过下式可以计算出各元素的检出限(LOD):

$$\alpha_{\text{LOD}} = 3\sigma/s, \quad (3)$$

式中: $\sigma$  为特征谱线波长处背景信号光谱强度的标准偏差,由基础油样品在相同实验条件下重复测量 10 次得出。

表 4 定标曲线参数及背景信号的标准偏差

Table 4 Parameters of calibration curves and standard deviation of background signals

Elements	$s$	$a$	$R^2$	Standard deviation $\sigma$
Mg	$8.70 \times 10^2$	$2.37 \times 10^4$	0.978	$9.00 \times 10^2$
Ti	$2.23 \times 10^2$	$-4.81 \times 10^3$	0.984	$6.47 \times 10^2$
Ni	$1.55 \times 10^2$	$-2.03 \times 10^3$	0.979	$9.73 \times 10^2$
Cr	$5.42 \times 10^2$	$3.30 \times 10^3$	0.970	$1.10 \times 10^3$

表 5 Mg、Ti、Ni 和 Cr 元素的检出限

Table 5 LOD of Mg, Ti, Ni, and Cr elements  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Elements	Mg	Ti	Ni	Cr
LOD	3.10	8.17	18.79	6.10

如表 5 所示,计算得出 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的检测

表 6 预测油样中 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的质量比及相对误差

Table 6 Mass ratio and relative error of Mg, Ti, Ni, and Cr in predicted oil samples

Sample mass ratio / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Predicted mass ratio / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				Relative error / %			
	Mg	Ti	Ni	Cr	Mg	Ti	Ni	Cr
50	44.16	57.94	66.09	40.46	-11.68	15.88	32.18	-19.08
150	163.82	131.13	177.90	172.90	9.21	-12.58	18.60	15.27
250	261.49	265.46	269.30	229.25	4.60	6.18	7.72	-8.30
350	327.00	367.95	330.69	368.43	-6.57	5.13	-5.52	5.27
450	472.99	428.57	430.69	431.56	5.11	-4.76	-4.29	-4.10

由表 6 可知:当样品质量比为  $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  时, Mg、Ti、Ni 与 Cr 四种元预测质量比与真实质量比的相对误差均大于 10%,其中 Ni 元素的相对误差最大,为 32.18%;当样品质量比为  $150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,4 种元素预测质量比与真实质量比的相对误差均有所下降;当样品质量比大于  $150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  时,4 种元素预测质量比与真实质量比的相对误差均小于 10%。以上结果表明,该方法对低质量比样品的预测效果不佳,对高质量比样品有一定的预测能力,Mg、Ti、Ni 与 Cr 这 4 种元素预测质量比与真实质量比的平均相对误差分别为 7.43%、8.91%、13.66% 与 10.40%。

## 4 结 论

金属基底辅助 LIBS 技术检测润滑油中的金属元素能够克服 LIBS 直接检测液体样品时存在的液面抖动、液体飞溅、信号强度不稳定、实验可重复性差等。利用该方法研究了样品预处理静置时间、油膜平均厚度、ICCD 延时和激光能量等实验参数对标准油样品中 Mg II 279.55 nm、Ti I 334.94 nm、Ni I 352.45 nm、Cr I 425.44 nm 光谱信号强度和信背比的影响。实验结果表明,最佳静置时间为 10 min,最佳的取样体积为  $300 \mu\text{L}$ (对应的样品油膜平均厚度为  $65.8 \mu\text{m}$ ),Mg II 279.55 nm、Ti I 334.94 nm、

限分别为 3.10,8.17,18.79,6.10  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对稀释的 5 个质量比分别为 50,150,250,350,450  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  的标准油样品进行预测。将采集到的光谱数据代入定标模型,得到 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的预测质量比与相对误差,如表 6 所示。

表 6 预测油样中 Mg、Ti、Ni 与 Cr 的质量比及相对误差

Table 6 Mass ratio and relative error of Mg, Ti, Ni, and Cr in predicted oil samples

Sample mass ratio / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Predicted mass ratio / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )				Relative error / %			
	Mg	Ti	Ni	Cr	Mg	Ti	Ni	Cr
50	44.16	57.94	66.09	40.46	-11.68	15.88	32.18	-19.08
150	163.82	131.13	177.90	172.90	9.21	-12.58	18.60	15.27
250	261.49	265.46	269.30	229.25	4.60	6.18	7.72	-8.30
350	327.00	367.95	330.69	368.43	-6.57	5.13	-5.52	5.27
450	472.99	428.57	430.69	431.56	5.11	-4.76	-4.29	-4.10

Ni I 352.45 nm、Cr I 425.44 nm 的最佳 ICCD 延时分别为 1.5,2,3,3  $\mu\text{s}$ ,最佳激光能量分别为 75,60,65,65 mJ。在优化的实验条件下,对标准油样品中的 Mg、Ti、Ni、Cr 建立定标模型,计算出各元素的检出限分别为 3.10,6.10,8.17,18.79  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。基于定标模型预测另 5 个样品中 Mg、Ti、Ni、Cr 的质量比,预测质量比与真实质量比的平均相对误差分别为 7.43%、8.91%、13.66%、10.40%。由此可知,金属基底辅助 LIBS 技术检测润滑油中金属元素的质量比具有一定的可行性,但使用外标法建立的定标模型对低质量比样品预测的相对误差较大,后续拟计划选择更为合适的定标方法,以降低预测的相对误差。

## 参 考 文 献

- [1] Liu L M, Xu H F, Xiao J K, *et al.* Effect of heat treatment on structure and property evolutions of atmospheric plasma sprayed NiCrBSi coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 325: 548-554.
- [2] Liu L M, Xiao J K, Wei X L, *et al.* Effects of temperature and atmosphere on microstructure and tribological properties of plasma sprayed FeCrBSi coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 586-594.
- [3] Johansson S, Frennfelt C, Killinger A, *et al.*



- Frictional evaluation of thermally sprayed coatings applied on the cylinder liner of a heavy duty diesel engine: pilot tribometer analysis and full scale engine test[J]. *Wear*, 2011, 273(1): 82-92.
- [4] Fu X S, Yao W Z, Zhang L H, *et al.* The current status and development trend of additives in lubricating oils [J]. *Automobile Technology & Material*, 2005(5): 1-6.  
伏喜胜, 姚文钊, 张龙华, 等. 润滑油添加剂的现状与发展趋势[J]. *汽车工艺与材料*, 2005(5): 1-6.
- [5] Li S, Qin H J, Zuo R F, *et al.* Tribological performance of Mg/Al/Ce layered double hydroxides nanoparticles and intercalated products as lubricant additives[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 643-650.
- [6] Li S, Qin H J, Zuo R F, *et al.* Friction properties of La-doped Mg/Al layered double hydroxide and intercalated product as lubricant additives [J]. *Tribology International*, 2015, 91: 60-66.
- [7] Aucélio R Q, de Souza R M, de Campos R C, *et al.* The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(9): 952-961.
- [8] Zmozinski A V, de Jesus A, Vale M G R, *et al.* Determination of calcium, magnesium and zinc in lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry using a three-component solution[J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 637-643.
- [9] Zali M A, Ahmad W K W, Retnam A, *et al.* Concentration of heavy metals in virgin, used, recovered and waste oil: a spectroscopic study[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2015, 30: 201-204.
- [10] Duyck C, Miekeley N, Portoda Silveira C L, *et al.* Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(12): 1979-1990.
- [11] He Y M, Zhao F F, Zhou Y, *et al.* Extraction induced by emulsion breaking as a tool for simultaneous multi-element determination in used lubricating oils by ICP-MS[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(11): 4493-4501.
- [12] Mello P A, Pereira J S F, Mesko M F, *et al.* Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil: a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 746: 15-36.
- [13] Zheng P C, Liu H D, Wang J M, *et al.* Online mercury determination by laser-induced breakdown spectroscopy with the assistance of solution cathode glow discharge [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4): 867-874.
- [14] Wang J M, Zheng P C, Liu H D, *et al.* Classification of Chinese tea leaves using laser-induced breakdown spectroscopy combined with the discriminant analysis method [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(15): 3204-3209.
- [15] Guo Y M, Deng L M, Yang X Y, *et al.* Wavelet-based interference correction for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(12): 2401-2406.
- [16] Zhu Z H, Li J M, Guo Y M, *et al.* Accuracy improvement of boron by molecular emission with a genetic algorithm and partial least squares regression model in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(2): 205-209.
- [17] Jia J W, Fu H B, Wang H D, *et al.* Improvement of beam shape modification on stability of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311004.  
贾军伟, 付洪波, 王华东, 等. 光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善[J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0311004.
- [18] Fichet P, Mauchien P, Wagner J F, *et al.* Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(2): 269-278.
- [19] Yaroshchuk P, Morrison R J S, Body D, *et al.* Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7/8): 986-992.
- [20] Xiu J S, Bai X S, Motto-Ros V, *et al.* Characteristics of indirect laser-induced plasma from a thin film of oil on a metallic substrate[J]. *Frontiers of Physics*, 2015, 10(2): 231-239.
- [21] Xiu J S, Liu Y Y, Dong L L, *et al.* The detection of trace wear elements in engine oil using indirect ablation-laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2885-2890.  
修俊山, 刘云燕, 董丽丽, 等. 机油中痕量磨损金属元素的间接烧蚀 LIBS 探测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2885-2890.
- [22] Wang J M, Xue S W, Zheng P C, *et al.* Determination of lead and copper in *ligusticum wallichii* by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Letters*, 2017, 50(12): 2000-2011.
- [23] Wang J, Shi M, Zheng P, *et al.* Quantitative

analysis of Ca, Mg, and K in the roots of *angelica pubescens f. biserrata* by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2018, 85(1): 190-196.

[24] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.*

Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111002.  
王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究 [J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111002.