

## FTIR 光谱在润滑油污染物定量监测中的应用研究

李 婧<sup>1</sup>, 田洪祥<sup>1\*</sup>, 孙云岭<sup>1</sup>, 明廷锋<sup>1</sup>, 盛晨兴<sup>2,3</sup>

1. 海军工程大学动力工程学院, 湖北 武汉 430033
2. 武汉理工大学船舶动力工程技术交通行业重点实验室, 湖北 武汉 430063
3. 国家水运安全工程技术研究中心可靠性工程研究所, 湖北 武汉 430063

**摘 要** 柴油机润滑油在使用过程中, 会受到水份、柴油或冷却液等的污染, 受高温或燃烧室气体的作用还会产生氧化、硝化、磺化等产物, 严重时, 这些污染和产物可导致装备的失效。在用润滑油分析能可靠地反映其工作状态, 从而确定最佳换油时机和故障源, 以避免柴油机在使用过程中产生异常磨损及腐蚀等问题。目前的传统方法, 是用卡尔菲休法测定石油产品中水份, 气相色谱法测定柴油机油中的柴油稀释剂, 因分析时间长和费用高等因素影响其普及应用。傅里叶红外(FTIR)光谱法从分子水平分析润滑油, 从而能更有效地监测在用油, 由于光谱的复杂性, 目前尚不普及。通过在实验室条件下配置多种污染程度的油液样, 分别为润滑油含水份百分比浓度为 0.11%, 0.22%, 0.44% 和 0.88% 的油样; 润滑油在 230 °C 下的氧化时间为 299, 323, 371 和 395 h 的油样; 润滑油被柴油稀释的质量百分比浓度为 1.5%, 3%, 6% 和 12% 的油样; 润滑油含乙二醇质量百分比浓度为 0.1%, 0.2%, 0.4% 和 0.8% 的油样, 包括配置的润滑油油样共计 20 个。实验采用安捷伦 Agilent Cary 630 红外光谱仪, 使用 100  $\mu\text{m}$  厚的液体池, 防潮 ZeSe 型配置的光谱范围为 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ 。分析了所有油样, 获得了 FTIR 光谱图, 确定了水、氧化产物、柴油、乙二醇污染所对应的特征波段范围分别为 3 150~3 500, 1 670~1 800, 745~755 和 1 030~1 100  $\text{cm}^{-1}$ ; 监测参数包括特征波段的实测中心点、左边界、右边界、左基线、右基线等。建立了一种在用润滑油污染物定量分析模型, 通过水份、柴油、乙二醇的污染比例和峰面积, 在 230 °C 下的氧化时间与峰面积分别建立拟合方程, 水、柴油、乙二醇含量百分比与对应峰面积的相关系数分别为 0.977 9, 1.000 0 和 0.989 5, 氧化时间与对应峰面积的相关系数为 0.999 6。分析计算预测值与实际值的相对误差可知: 水份和乙二醇在含量大于 0.2% 时, 预测的最大相对误差为 10%; 氧化时间和柴油预测值的最大相对误差为 1%。通过按比例稀释, 可对在用油进行监测, 对 3 个日常工作的实际油样进行 FTIR 光谱分析。结果表明: 一个油样的水份含量为 0.38%, 已经超过标准; 一个油样的燃油稀释为 19%, 已经超标; 另外一个油样正常。水份超过标准阈值的油样经卡尔菲休法测量, 其相对误差为 4.6%。燃油稀释超过标准的油样经黏度测量, 其相对值变化同样超过了标准要求, 即在判断润滑油是否需要换油方面是一致的。利用 FTIR 光谱法分析在用润滑油, 选定适当的吸收峰, 并计算吸收峰的面积, 借助于已经建立的拟合公式, 可快速可靠地监测在用油的污染种类及程度, 该方法可在一定程度上满足工程需要。

**关键词** 在用润滑油; 工况监测; FTIR 光谱; 船用柴油机; 燃油稀释

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3459-06

### 引 言

润滑油分析的主要任务是及早发现和处理的降解、污染和磨损问题, 否则将导致二次故障损失、非计划停机和影

响安全运行<sup>[1]</sup>等。润滑油的污染既有来自系统外部的, 也有来自系统内部的。常见的污染类型是: 在初始启动时或大修后的磨屑、润滑油降解产生的副产物、磨粒、空气中的微粒和水(湿气)等。污染通常是影响润滑油使用寿命的重要因素之一<sup>[2]</sup>。污染物有水、积碳、乙二醇、柴油和加错了型号的

收稿日期: 2018-10-08, 修订日期: 2019-02-17

基金项目: NSFC-浙江两化融合联合基金项目(U1709215)资助

作者简介: 李 婧, 女, 1983 年生, 海军工程大学动力工程学院博士研究生 e-mail: leej0820@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: hxtianwuhan@aliyun.com

油等。同时,油料的氧化、硝化和磺化导致在用油的劣化降解。目前,每种污染物都有对应的标准测试方法,如水份测量可用卡尔菲休滴定法<sup>[3]</sup>,色相谱法用于测量润滑油中混入柴油的百分比含量<sup>[4]</sup>,试剂法确定乙二醇含量<sup>[5]</sup>等。这些方法需在实验室条件下完成,具有操作时间长,测试成本高等特点。通过 FTIR 光谱的变化反映润滑油因为污染、衰变、老化等引起的多种功能团的产生和变化,可以评估润滑油的状况,并视情决定是否更换润滑油<sup>[6]</sup>。以上这些污染,理论上可通过 FTIR 光谱分析法测定出其对应的敏感波段,并通过峰高法或峰面积法测定其具体的百分比含量<sup>[7]</sup>。然而,不同种类的润滑油,其对应的敏感波段也有差异<sup>[8]</sup>。李龙飞<sup>[9]</sup>等在实验室条件下,对某发动机润滑油进行了氧化模拟实验,并通过粘度和 FTIR 光谱法分析了样本,建立了粘度变化与氧化时间的关系。石新发<sup>[10]</sup>等对 32 个油样 FTIR 光谱信息采用主成分分析法进行了提取,实现了对油样的状态评价。

参考油液氧化污染的 FTIR 光谱监测标准<sup>[11]</sup>及其他相关文献,研究了四种污染物对应的特征波段,并求其峰面积,建立了污染程度相关参数与峰面积的拟合方程,并对日常在用油进行了监测和分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

采用安捷伦 Agilent Cary 630 红外光谱仪,100  $\mu\text{m}$  厚的液体池,防潮 ZeSe 型配置,光谱范围为 4 000~650  $\text{cm}^{-1}$ 。

基于 Hele-Shaw 原理的粘度计和梅特勒-托利多卡尔费休水份测量仪。

### 1.2 材料

柴油机油的牌号是长城 CD40-15W。

### 1.3 样本与数据

实验样本分为两大组: I 组: 润滑油配置混入水份质量百分比浓度为 0.11%, 0.22%, 0.44% 和 0.88% 的油样, 编号分别为 A2, A3, A4 和 A5; 氧化油样由润滑油在 230  $^{\circ}\text{C}$  温度下, 使用油浴锅恒温加热 299, 323, 371 和 395 h 后分别得到油样 A7, A8, A9 和 A10; 配置润滑油混入柴油质量百分比浓度为 1.5%, 3%, 6% 和 12% 的油样, 编号分别为 A12, A13, A14 和 A15; 配置润滑油混入乙二醇, 质量百分比浓度分别为 0.1%, 0.2%, 0.4% 和 0.8% 的油样, 其样本号为 A17, A18, A19 和 A20; A1, A6, A11 和 A16 为空白油样。 II 组: 来自某船用主柴油机的日常工作油样 3 个, 样本号为 B1—B3, 具体的污染含量需检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 光谱分析

对 I 组样本分别做 FTIR 光谱实验, 并按不同污染物即如上所述混有一定比例的水、柴油和乙二醇的润滑油和多种氧化时长下的润滑油所测得的 FTIR 光谱叠加。

图 1 是水、氧化、柴油、乙二醇污染的 FTIR 光谱叠加图, 图 1(a) 为水浓度分别为 0.11%, 0.22%, 0.44% 和 0.88% 的润滑油和空白润滑油的 FTIR 光谱图, 谱峰的最高点在 3 413  $\text{cm}^{-1}$  处, 是由氢键拉伸产生的羟基引起。图 1(b) 为氧化时间分别为 299, 323, 371 和 395 h 和空白润滑油的 FTIR 光谱图, 谱峰最高点在 1 710  $\text{cm}^{-1}$  处, 是由于降解产物引起。图 1(c) 为柴油浓度分别为 1.5%, 3%, 6% 和 12% 的油样和空白润滑油的 FTIR 光谱图, 谱峰最高点在 813  $\text{cm}^{-1}$  处, 是由于燃油中芳香基团引起。图 1(d) 为乙二醇浓度分别为 0.1%, 0.2%, 0.4% 和 0.8% 的润滑油和空白润滑油的 FTIR 光谱图, 编号为 A16—A20, 谱峰最高点在 1 075  $\text{cm}^{-1}$  处。需要说明的是由于乙二醇也存在羟基, 在水的特征波数段同样能看到吸收峰值。

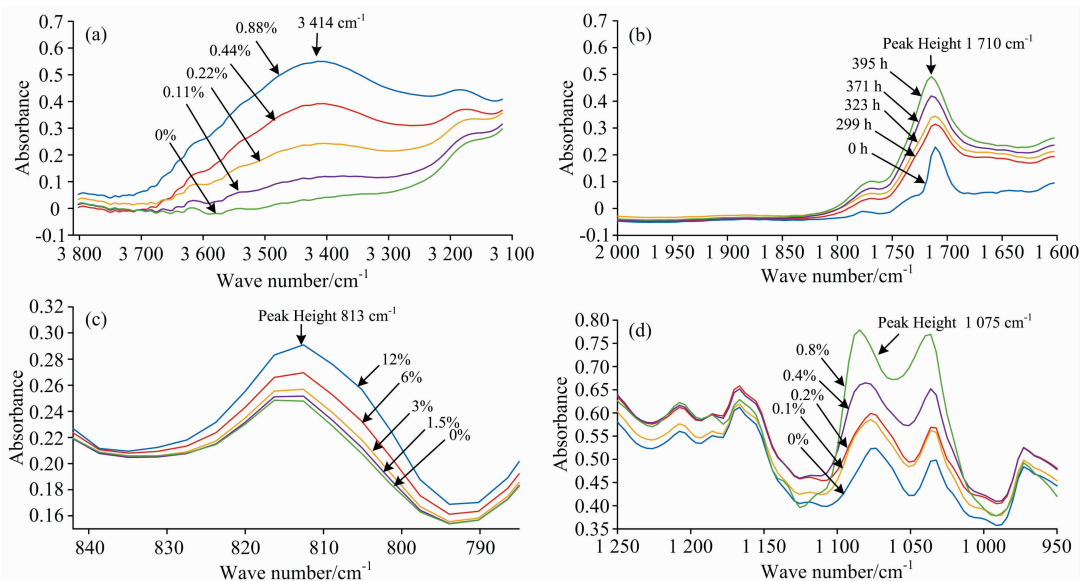


图 1 水(a)、氧化(b)、柴油(c)、乙二醇(d)污染的 FTIR 光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of water (a), oxidation (b), fuel dilution (c) and ethylene glycol coolant (d) contaminants

### 2.2 油样污染物的特征波段

参考 ASTM E2412 的污染物特征波段, 结合实际油样的 FTIR 光谱叠加图所对应的污染物特征波段, 如表 1 所示。实测中心点为叠加波形峰值最高点, 实测左边界和实测右边界与对应波形有两个交点, 这两个交点连线, 形成底部基线。把底部基线、左基线、右基线和波形图所围的闭合图形的面积, 定义为峰面积。图 2(a) 为水污染的 FTIR 峰面积法参数选取, 阴影部分为水份含量为 0.88% 光谱图所对应的峰

面积。图 2(b) 为不同时长的氧化油样所对应的 FTIR 峰面积法参数选取图, 阴影部分为空白油样光谱图所对应的峰面积。图 2(c) 为柴油污染油样所对应的 FTIR 峰面积法参数选取图, 阴影部分为柴油含量 12% 时光谱图所对应的峰面积。图 2(d) 为乙二醇污染油样所对应的 FTIR 峰面积法参数选取图, 阴影部分为空白油样光谱图所对应的峰面积。图 2 中 4 种污染物及选取的特征波段和实测左边界、右边界、左基线、右基线等值如表 1 所示。

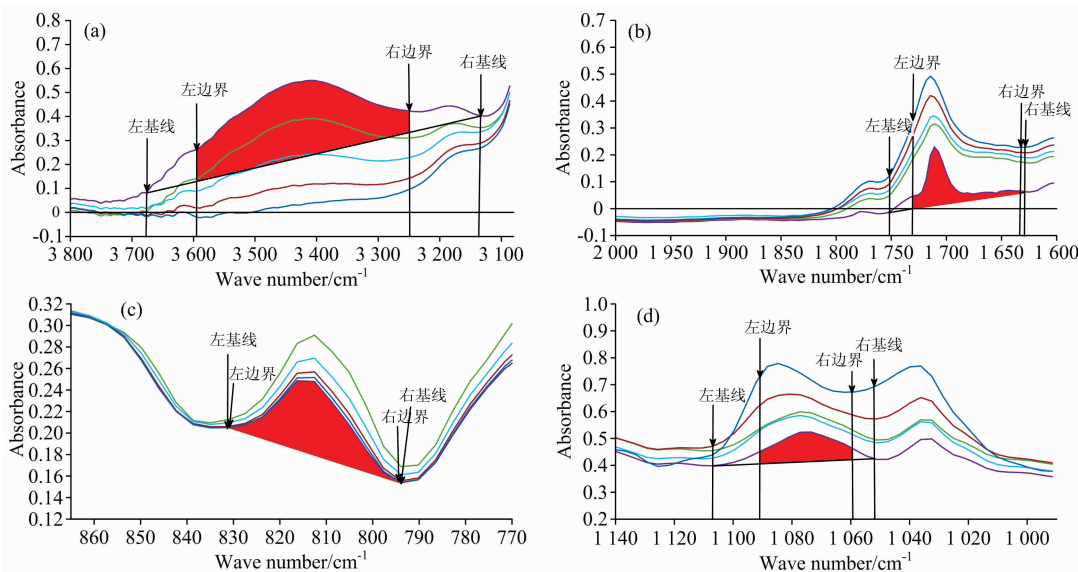


图 2 FTIR 光谱峰面积法参数选取图

(a): 水污染; (b): 氧化产物; (c): 柴油污染; (d): 乙二醇污染

Fig. 2 Parameter selection chart of FTIR spectrum peak area method

(a): Water contaminants; (b): Oxidation contaminants; (c): Fuel dilution contaminants; (d): Ethylene glycol coolant contaminants

表 1 特征波段的选取

Table 1 The selection of feature bands

组分	E2412-10 参考 波段/cm <sup>-1</sup>	实测中心点 /cm <sup>-1</sup>	实测左边界 /cm <sup>-1</sup>	实测右边界 /cm <sup>-1</sup>	实测左基线 /cm <sup>-1</sup>	实测右基线 /cm <sup>-1</sup>
水	3 150~3 500	3 413.120	3 594.770	3 294.870	3 681.440	3 131.360
氧化物	1 670~1 800	1 710.380	1 730.810	1 633.250	1 763.030	1 622.920
柴油/汽油	745~755	813.153	831.239	794.103	831.408	793.923
乙二醇	1 030~1 100	1 075.070	1 091.040	1 059.500	1 107.020	1 052.390

### 2.3 特征峰面积与污染物的定量关系

基于峰面积得到回归校正曲线, 建立定标方程, 并计算相关系数。如图 3 所示。图 3(a) 为水污染比例与峰面积的拟合曲线, 相关系数为 0.977 9, 拟合方程为  $y=0.000 58x^2+0.004 7x+0.12$ 。

图 3(b) 为氧化时间与峰面积的拟合曲线。相关系数为 0.999 6, 拟合方程为  $y=-4.6x^2+140x-650$ 。

图 3(c) 为柴油污染比例与峰面积的拟合曲线。相关系数约为 1.000 0, 拟合方程为  $y=0.83x^2+14x-17$ 。

图 3(d) 为乙二醇污染比例与峰面积的拟合曲线。相关系数为 0.989 5, 拟合方程为  $y=-0.018x^2+0.58x-1.4$ 。

### 2.4 拟合模型的误差分析

结果可知, 通过确定合适的波数段, 并求出波数段嫩对应的峰面积, 能预测实验室油样的污染百分比。污染比例与峰面积的相关系数分别为 0.977 9, 0.999 6, 1.000 0 和 0.989 5, 预测相对误差如表 2 所示。对于水污染, 配比百分比含量小于 0.2% 时, 预测误差较大; 百分比含量大于 0.2% 时, 最大预测相对误差的正负偏差均小于 10%, 可满足工程需要。氧化污染物预测的相对误差最大为 1%。燃油污染含量预测的相对误差最大为 1%。对于乙二醇污染, 配比百分比含量小于 0.2% 时, 预测误差最大为 18%; 百分比含量大于 0.2% 时, 预测误差最大为 10%。根据柴油机油换油指标, 可满足工程需要。

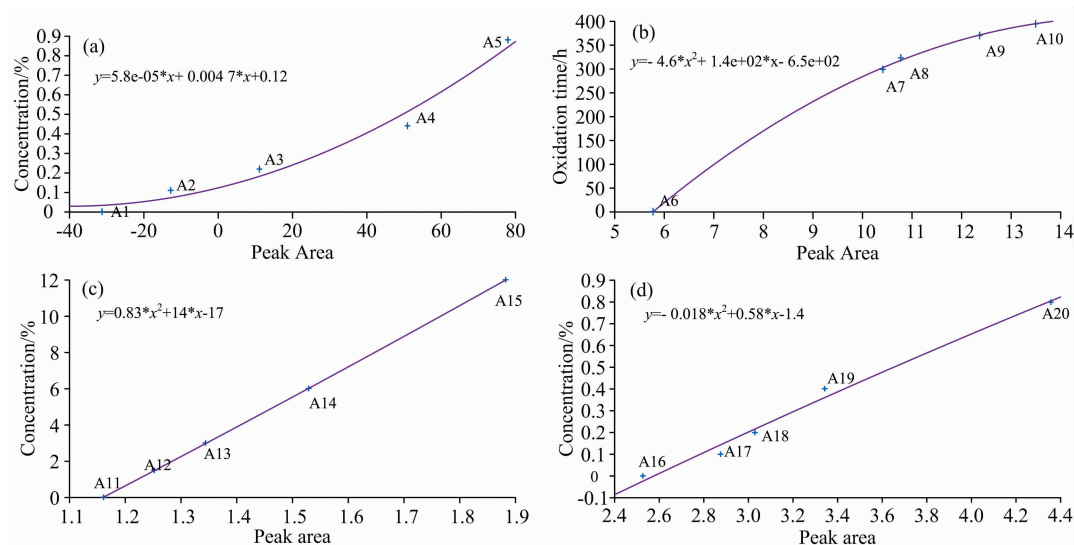


图 3 水(a)、氧化(b)、柴油(c)、乙二醇(d)污染指标与峰面积的拟合曲线

Fig. 3 Fitting curves of index and peak area for water (a), oxidation (b), fuel dilution (c), ethylene glycol coolant (d) contaminants

表 2 I 组样品的污染预测值

Table 2 Contaminants forecast of I group of oil samples

编号	污染类型	百分比含量/%	预测值/%	相对误差/%	编号	污染类型	氧化时间/h	预测值/h	相对误差/%
A1	水	0.88	0.844	-4	A6	氧化	0	-0.101	-
A2	水	0.44	0.415	6	A7	氧化	299	303.14	1
A3	水	0.22	0.183	-20	A8	氧化	323	318.433	-1
A4	水	0.11	0.094	-17	A9	氧化	371	371.391	0
A5	水	0	0.014	-	A10	氧化	395	395.137	0
编号	污染类型	百分比含量/%	预测值/%	相对误差/%	编号	污染类型	百分比含量/%	预测值/%	相对误差/%
A11	柴油	12	11.957	-0	A16	乙二醇	0	-0.024	-
A12	柴油	6	6.082	1	A17	乙二醇	0.1	0.123	18
A13	柴油	3	3.014	0	A18	乙二醇	0.2	0.215	6
A14	柴油	1.5	1.479	-1	A19	乙二醇	0.4	0.361	10
A15	柴油	0	-0.033	-	A20	乙二醇	0.8	0.805	0

## 2.5 在用油污染的 FTIR 光谱分析

对于颜色较深实际油样,如无法直接测量,可按比例稀释后,再进行测量。

把 2.3 节中求取的定量模型用于 II 组的 3 个油样做 FT-IR 光谱分析预测,其中 B1 油样的水份含量预测值为 0.07%,柴油百分比含量预测值为 2.01%; B2 油样的水份含量预测值为 0.39%,柴油百分比含量预测值为 9.79%; B3 油样的水份含量预测值为 0.06%,柴油百分比含量预测值为 19.13%。通过卡尔菲法测量水份, B1, B2 和 B3 油样的水份含量分别为 0.081%, 0.409% 和 0.070%; 对于含水量超过门限值(0.2%质量分数), 预测的相对误差值 4.6%。因粘度与柴油稀释比例的相关性,同时测量 B1, B2 和 B3 油样在 40 °C 时运动粘度变化率, 计算公式为: (测量粘度 - 空白润滑油的粘度) / 空白润滑油粘度, 分别为 7%, 18% 和 30.7%, 根据柴油机换油指标<sup>[11]</sup>, C2 油样水份超过 0.20%, B3 油样粘度变化超过 20%, 需换油。由以上的应用分析表明, FTIR

光谱法分析在用油水份和柴油稀释, 与 GB/T 推荐的换油指标检测结果, 在定性判断方面是一致的。FTIR 光谱分析结果可满足工程需要。需要特别提出的是, FTIR 光谱分析是在分子水平分析在用油, 揭示变化原因, 对于氧化和燃油稀释同时存在的情况, 具有不可替代的优势。

## 3 结论

(1)通过对不同比例混入的水、柴油、乙二醇污染油样及不同氧化时间油样的 FTIR 光谱分析, 确定了所对应的敏感特征波段的具体数值范围。

(2)建立了水、柴油、乙二醇污染对应的污染百分比与敏感波段峰面积, 及氧化时间与敏感峰面积的拟合曲线和拟合方程, 并求出水、柴油、乙二醇含量百分比与对应峰面积的相关系数分别为 0.977 9, 0.989 5 和 1.000 0, 氧化时间与对应峰面积的相关系数为 0.999 6。水份和乙二醇在含量大

于 0.2% 时, 预测的最大相对误差为 10%。氧化时间和柴油用润滑油的水、柴油、乙二醇污染的百分比含量或氧化时间预测的最大相对误差为 1%。

(3) 利用拟合方程, 通过按比例稀释的方法, 可预测在

## References

- [ 1 ] Larry A Toms, Allison M Toms. Machinery Oil Analysis. Illinois: Society of Tribologists & Lubrication Engineers, 2008. 1.
- [ 2 ] American Society of Testing Materials. ATSM D6224—16 In-Service Monitoring of Lubricating Oil for Auxiliary Power Plant Equipment, 2016.
- [ 3 ] American Society of Testing Materials. ATSM D1533—12 Standard Test Method for Water in Insulating Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration, 2012.
- [ 4 ] American Society of Testing Materials. ATSM D3524—14 Diesel Fuel Diluent in Used Diesel Engine Oils by Gas Chromatography, 2014.
- [ 5 ] American Society of Testing Materials. ASTM D2982—2007(2013) Standard Test Methods for Detecting Glycol-Base Antifreeze in Used Lubricating Oils, 2013.
- [ 6 ] van de Voort F R, Sedman J, Pinchuk D. Journal of ASTM International, 2015, 8(5).
- [ 7 ] American Society of Testing Materials. ATSM E2412—10 Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry, 2010.
- [ 8 ] van de Voort F R, Sedman J, Pinchuk D. Journal of ASTM International, 2015, 8(5).
- [ 9 ] LI Long-fei, TIAN Hong-xiang, SUN Yun-ling(李龙飞, 田洪祥, 孙云岭). Mechanical & Electrical Engineering Technology(机电工程技术), 2017, 46(10): 48.
- [ 10 ] SHI Xin-fa, LIU Dong-feng, ZHOU Zhi-cai(石新发, 刘东风, 周志才). Engine Engineering(内燃机工程), 2015, 34(5): 81.
- [ 11 ] American Society of Testing Materials. ATSM D7414—18 Condition Monitoring of Oxidation in In-Service Petroleum and Hydrocarbon Based Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectrometry, 2018.
- [ 12 ] GB/T 7607—2010 Criteria for Changing of Diesel Engine Oil(GB/T 7607—2010 柴油机油换油指标), 2010.

## Application of FTIR Spectrum in Quantitatively Monitoring Oil Contaminants

LI Jing<sup>1</sup>, TIAN Hong-xiang<sup>1\*</sup>, SUN Yun-ling<sup>1</sup>, MING Ting-feng<sup>1</sup>, SHENG Chen-xing<sup>2,3</sup>

1. College of Power Engineering, Naval University of Engineering, Wuhan 430033, China

2. Key Laboratory of Marine Power Engineering & Technology (Ministry of Transport), Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China

3. Reliability Engineering Institute, National Engineering Research Center for Water Transportation Safety, Wuhan 430063, China

**Abstract** Marine diesel engine oil in service will be contaminated by water, fuels, coolants, and other degradation products such as oxidation, nitrification and sulfonation, which can also be produced under the influence of high temperature or combustion chamber gas. In serious cases, these contaminants and products can lead to the failure of equipment. Analyzing the used oils can reveal its condition, therefore determine the optimum oil changed period and fault source, and avoid the abnormal wear and corrosion of diesel engine during operation. At present, the traditional methods are as follows that the coulometric Karl Fischer titration be used to measure the water content in oils and gas chromatography to determine the fuel dilution. Due to long time and high cost for oil analysis, these two methods mentioned above are not widely used in monitoring oils. For analyzing the lubricating oil at the molecular level, Fourier infrared (FT-IR) spectroscopy can be used to monitor oil more effectively. Unfortunately, it is not yet widely used at present because of the complexity of the spectrum. The oil samples sum up to 20, which are contaminated by water, fuel, ethylene glycol coolant, high temperature oxidation as well as new oil. Water concentrations in oil are 0.11%, 0.22%, 0.44% and 0.88%. The durations of high temperature for oil oxidation are 299, 323, 371 and 395 h. The fuel dilutions of oil are 1.5%, 3%, 6% and 12%. Ethylene glycol coolant concentrations in oil are 0.1%, 0.2%, 0.4% and 0.8%. The oil samples were analyzed by the Agilent Cary 630 FT-IR with a factory set pathlength of 100 microns and with the spectral range of 4 000~650 cm<sup>-1</sup>. FT-IR spectra of all oil samples were obtained with FT-IR spectrometer. It is determined that the corresponding characteristic band ranges of water, oxidizing products, fuel dilutions and ethylene glycol coolant respectively are

3 150~3 500, 1 670~1 800, 745~755, 1 030~1 100  $\text{cm}^{-1}$ . Monitoring parameters of FT-IR spectra include center point, left boundary, right boundary, left baseline and right baseline. A quantitative analysis model for contaminants in used oil was established. The fitting equations are about the concentrations of contaminants and the peak area of FT-IR spectra. Correlation coefficients between the contaminants of water, fuel dilutions and ethylene glycol coolant and the corresponding peak area of FT-IR spectra are 0.977 9, 1.000 0 and 0.989 5, respectively. The correlation coefficient between oxidation time and the corresponding peak area of FT-IR spectra is 0.999 6. The maximum relative errors between the predicted from the fitting equations and the actual value are 10% for the content of water and glycol more than 0.2%, and are 1% for oxidation time and fuel dilution. By new oil proportional dilution, 3 routine used oil samples were monitored with FT-IR spectrum analysis. The results showed that the water content of one oil sample was 0.38%, which exceeded the standard; the another oil sample was diluted to 19%, which exceeded the standard, and the other oil sample was normal. In the case of oil samples, which exceeded the threshold of the water, the relative error of the FT-IR measurement is 4.6% when compared with the Karl Fischer method. The fuel dilution of the oil sample, which exceeded the requirement of the standard, was verified by the change of viscosity. The FT-IR spectrum analysis and the change of viscosity are consistent in judging whether the used oil is or not to be changed. FT-IR spectroscopy was used to analyze the lubricating oil in use, the peak absorbances was selected, and the area of peak absorbances was calculated. By means of the established fitting formula, the contaminants types and degrees of oil can be monitored quickly and reliably. FT-IR spectroscopy method can meet the engineering requirements of used oil monitoring to a certain extent.

**Keywords** In-service lubricants; Condition monitoring; FTIR spectrum; Marine diesel engines; Fuel dilution

(Received Oct. 8, 2018; accepted Feb. 17, 2019)

\* Corresponding author