

飞马 II 号润滑油中燃油污染红外光谱检测研究

王艳茹, 唐海军*, 张尧

中国民航科学技术研究院航空安全研究所, 北京 100028

摘要 针对航空发动机润滑油燃油污染造成非计划停机、飞行故障等一系列问题, 需要对在用润滑油进行必要的监测, 从而确定润滑油换油的最佳时机。采用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum Two 红外光谱仪及 Spectrum Quant 软件, 结合美国材料与试验协会标准 (ASTM-E2412-10) 关于合成酯类润滑油的监测说明, 对民航广泛使用的 Mobil jet oil II 型润滑油进行燃油污染程度定量分析。运用两点基线面积法建立了燃油污染浓度与 $815\sim 805\text{ cm}^{-1}$ 特征谱区面积的标准工作曲线, 工作曲线的相关性达 0.999 6, 标准预测误差为 0.544 1。利用该工作曲线预测已知润滑油燃油含量样品偏差在 1.3% 以内, 5 组重复试验标准偏差均低于 0.1%, 表明该方法具有较高的预测精度和良好的重复性。同时, 采用该工作曲线和美国斯派超 (Spectro Scientific) 公司燃油嗅探仪分别对相同润滑油样品进行检测, 检测结果相当, 表明建立的定量工作曲线可满足民航对润滑油燃油污染的监测需求。

关键词 合成酯类润滑油; 燃油污染; 在用油监测; 红外光谱; 工作曲线

中图分类号: TN219 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)05-1541-06

引言

燃油污染是民用航空发动机润滑油最常见的污染之一。空客 A319/A320/A321 飞机上装机量较多的 V2500 系列航空发动机的燃油滑油热交换器放在燃油中进行冷却, 当热交换器发生内漏时燃油容易进入滑油系统中^[1], 形成燃油污染, 使润滑油性能降低, 加速润滑系统轴承和齿轮等关键零部件的磨损, 影响发动机的可靠性和寿命, 甚至诱发航空安全事故。目前, 判断航空润滑油燃油污染的方法是通过闻气味或润滑油化验。气味法需要在燃油污染达到较重的程度才可辨别, 低含量的燃油污染在民航业内还没有一种比较准确而且得到认可的检测方法。

近年来, 国内外学者利用红外光谱分析方法对船用、车用、重型机械中使用的润滑油中燃油污染(汽油或柴油)、水污染及其他性能进行了检测和分析, 取得了良好的效果^[2-12]。孙云岭等利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析方法对不同燃油 (0# 柴油) 稀释比例的 DCC4008 船用润滑油样品进行了快速检测实验研究, 结果表明燃油的特征吸收峰面积随燃油稀释比例上升线性增加, 证明了可以通过测量红外光谱的峰面积来定量检测润滑油中燃油的含量^[13]。Zong 等采

用 FTIR 方法对 50-1-4 ϕ 航空润滑油中掺杂的 RP-3 进行了检测, 结果表明用红外光谱法测定航空润滑油的燃油污染水平是可行和可靠的^[14]。刘宇佳等将偏最小二乘算法 (PLS) 与 FTIR 方法结合, 建立数学校正模型对某牌号合成航空润滑油与喷气燃料的混合油样品进行了探索性研究, 预测值与实际值相关系数达到 0.999 4, 重复实验标准偏差为 0.044~0.088^[15]。上述研究表明, 红外光谱分析方法可用于检测润滑油中的燃油污染。美孚飞马 II 号航空润滑油由于具有优异的综合性能和较高的性价比, 因此在民航航空发动机中被广泛使用。飞马 II 号润滑油是一种合成酯类润滑油, 民航发动机中使用的燃油为航空煤油, 因为二者的红外光谱没有明显的特征峰作为燃油污染识别标志, 所以目前国内外针对飞马 II 号润滑油中的燃油污染的检测研究报道较少。因此本工作参考 ASTM E2412-10 标准^[16], 基于朗伯-比尔定律建立定量工作曲线进行飞马 II 号润滑油的燃油污染检测方法研究, 以期将该方法推广到其他类型的航空润滑油的燃油污染检测中, 为开展民航发动机润滑油状态监测奠定基础。

1 实验部分

1.1 样品制备和检测方法

收稿日期: 2021-04-06, 修订日期: 2021-07-12

基金项目: 航科院基础研究项目 (1130088a) 资助

作者简介: 王艳茹, 1995 年生, 中国民航科学技术研究院航空安全研究所助理研究员 e-mail: wangyanru1995@163.com

* 通讯作者 e-mail: tang_113@163.com

实验样品制备和红外光谱检测流程如图 1 所示, 采用美孚飞马 II 号航空润滑油和航空煤油配制燃油污染含量为 0%, 2%, 3%, 5%, 10% 和 25% 的样品, 检测后建立定量工作曲线, 另外配制燃油含量为 0.8%, 1.2% 和 4% 的样品用于燃油污染实测和验证。

1.2 仪器及参数

采用美国 PerkinElmer(简称 PE 公司)的 Spectrum Two 红外光谱仪进行检测, 其参数如表 1 所示。分析时使用液体池附件, 液体池光程为 0.109 mm, 扫描光谱范围 4 000~550 cm^{-1} , 光谱分辨率 4 cm^{-1} , 扫描信号累加 32 次, 每个样本光谱扫描采样 5 次。

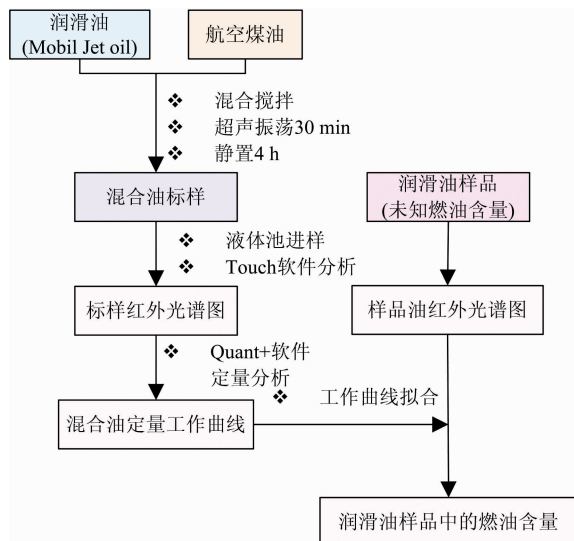


图 1 试验流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the test process

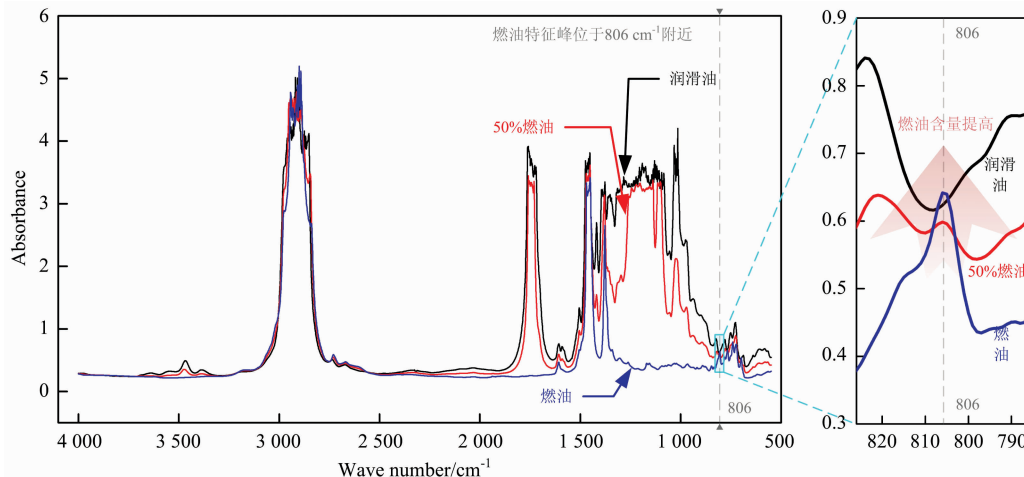


图 2 美孚飞马 II 号润滑油、燃油和 50% 燃油含量的润滑油样品红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of Mobil Jet oil II lubricating oil, fuel oil and lubricating oil mixed with 50% fuel oil

2.2 燃油污染定量工作曲线

2.2.1 定量分析原理

润滑油中燃油污染定量工作曲线依据朗伯-比尔定律建立, 即吸光度 A 和吸光物质的浓度 c 和吸收层厚度 b (光程) 成正比, 而透光度与吸光物质的浓度 c 和吸收层厚度 b 成反

表 1 红外光谱仪器主要参数

Table 1 Infrared spectrometer parameters

扫描范围/ cm^{-1}	光谱分辨率/ cm^{-1}	波长精度/ cm^{-1}	信噪比
8 300~350	优于 0.5	0.01	50 000:1

2 结果与讨论

2.1 燃油定量特征吸收峰分析

润滑油与航空煤油的红外光谱如图 2 所示, 其中黑、蓝、红三条曲线分别为为美孚飞马 II 号润滑油、燃油和 50% 燃油含量的润滑油样品的红外光谱。美孚飞马 II 号润滑油属于合成酯类润滑油, 由合成酯类基础油和抗氧化剂 (N-苯基-1-萘胺、巴斯夫 L57)、抗磨剂 (磷酸三甲酚酯) 和其他一些添加剂组成。其红外光谱吸收峰^[17]主要包括: C—H 伸缩振动吸收峰 (位于 3 000~2 840 cm^{-1} 波数范围内), 酯类物质 C=O 伸缩振动吸收峰 (位于 1 750~1 700 cm^{-1} 波数范围内), C—H 不对称面内弯曲振动吸收峰 (位于 1 461 cm^{-1} 波数) 以及 C—O—C 对称伸缩振动吸收峰 (位于 1 027 cm^{-1} 波数)。航空煤油是石油产品之一, 主要由不同馏分的烃类化合物组成。它的红外光谱吸收峰主要是甲基、亚甲基和芳烃等特征吸收峰 (位于 700~1 500 cm^{-1} 波数范围内)。

图 2 右侧 790~820 cm^{-1} 光谱范围内局部放大图显示, 燃油样品在 806 cm^{-1} 处有一个明显吸收峰, 润滑油在 810 cm^{-1} 有一个峰谷, 随着润滑油中燃油含量提高, 此峰谷变浅, 参考 ASTM E2412-10 标准中酯类润滑油中燃油定量光谱范围, 可选择 815~805 cm^{-1} 的特征谱区面积进行定量分析。

比, 其关系如式(1)

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = Kbc \quad (1)$$

式(1)中, T 为透光度; K 为摩尔吸收系数。

在光程 b 固定的条件下, A 与 c 呈线性关系, 即 $A =$

Kbc , 根据此关系建立工作曲线并进行定量分析。

2.2.2 工作曲线建立

工作曲线选取的 6 个润滑油标样红外光谱如图 3(a)所示, 利用 Spectrum Quant 软件, 根据燃油组分的红外光谱特征吸收峰的特点, 选取 806 cm^{-1} 处的燃油特征吸收峰, 结合两点基线面积法, 以燃油特征谱区面积为变量, 建立燃油浓度和燃油特征谱区面积的工作曲线。

燃油峰面积的测量范围为 $815\sim 805\text{ cm}^{-1}$, 选取的基线点分别为 $835\sim 825\text{ cm}^{-1}$ 和 $805\sim 705\text{ cm}^{-1}$ 最小吸收波长处。利用 Spectrum 软件计算出各个燃油样品的特征谱区面积依次为 $-0.76, -0.71, -0.69, -0.64, -0.49$ 和 -0.11 , 如图 3(b)–(g)所示, 燃油含量越高, 对应的燃油特征谱区面积越大。

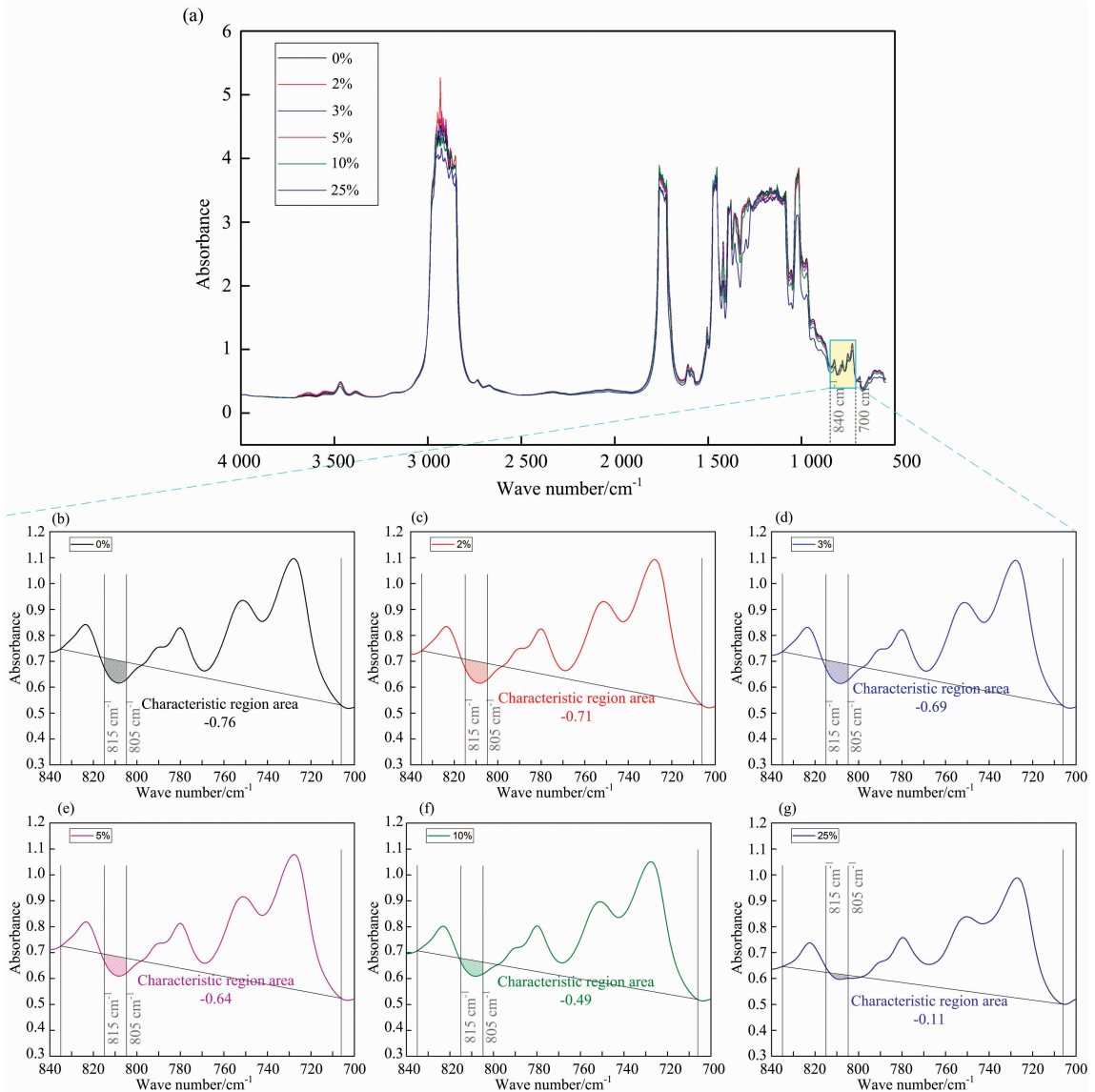


图 3 (a)不同燃油含量润滑油样品的红外光谱图; (b)0%燃油含量特征谱区面积; (c)2%燃油含量特征谱区面积; (d)3%燃油含量特征谱区面积; (e)5%燃油含量特征谱区面积; (f)10%燃油含量燃油特征谱区面积; (g)25%燃油含量特征谱区面积

Fig. 3 (a) Infrared spectra of lubricating oil samples mixed with different fuel contents; (b) characteristic region area of the sample with 0% fuel content; (c) characteristic region area of the sample with 2% fuel content; (d) characteristic region area of the sample with 3% fuel content; (e) characteristic region area of the sample with 5% fuel content; (f) characteristic region area of the sample with 10% fuel content; (g) characteristic region area of the sample with 25% fuel content

通常用标准预测误差(SEP)和相关系数(R^2)来评价工作曲线的准确度^[2], 计算公式如式(2)和式(3)所示。标准预测

误差越小, 则该工作曲线的预测能力越强; 相关系数越高越接近 1, 则工作曲线的精度越高。

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,实际} - y_{i,预测})^2}{m-1}} \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,实际} - y_{i,预测})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,实际} - \bar{y}_{i,实际})^2} \quad (3)$$

式中, SEP 为标准预测误差; R^2 为相关系数; $y_{i,实际}$ 为第 i 个润滑油样本所含燃油的实际含量; $y_{i,预测}$ 为第 i 个润滑油样本燃油含量的预测值; m 为工作曲线所含润滑油样本个数。

利用 Spectrum Quant 软件计算得出的工作曲线如图 4 所示, 标准曲线方程为 $y=0.0256x-0.75$, 其中相关系数 R^2 为 0.9996, 标准预测误差(SEP)为 0.5441, 表明此工作曲线精度较高。

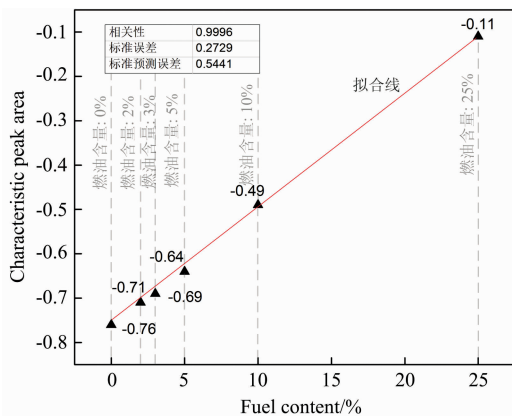


图 4 采用 Spectrum Quant 软件计算拟合的工作曲线

Fig. 4 Working curve fitting using Spectrum Quant software

2.3 定量工作曲线的预测验证

为了验证工作曲线预测燃油含量的准确性和重复性, 配制了燃油含量为 0.8%, 1.2% 和 4% 的样品用该工作曲线进行定量分析。定量检测结果如表 2 所示, 预测的偏差依次为 1.25%, 0.83% 和 0%, 表明该工作曲线具有良好的准确性。残差根据式(4)计算得出, 根据式(5)计算出偏差。样品重复测定结果如表 3 所示, 平均值根据式(6)计算, 由式(7)计算出标准偏差。重复测定 5 次的标准偏差依次为 0.09, 0.04 和 0.06, 表明工作曲线的重复性良好。

$$V = \frac{\text{预测的润滑油中燃油含量的平均值} - \text{润滑油中燃油的实际含量}}{\text{润滑油中燃油的实际含量}} \quad (4)$$

$$E_r = \frac{|\text{预测的润滑油中燃油含量的平均值} - \text{润滑油中燃油的实际含量}|}{\text{润滑油中燃油的实际含量}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (6)$$

$$S_D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} \quad (7)$$

式中, V 为残差; E_r 为偏差; \bar{X} 为平均值; X_i 为第 i 个润滑

油样品的燃油含量; N 为样品个数; S_D 为标准偏差。

表 2 工作曲线预测结果

实际值/%	预测值/%	残差/%	偏差/%
0.8	0.81	0.01	1.25
1.2	1.21	0.01	0.83
4	4.00	0	0

表 3 样品重复测定结果

实际值 /%	预测值/%					平均值 /%	S_D 标准偏差
0.8	1.00	0.74	0.77	0.79	0.81	0.82	0.09
1.2	1.21	1.13	1.23	1.16	1.21	1.19	0.04
4	4.14	4.00	4.00	3.97	4.05	4.03	0.06

2.4 红外光谱检测方法定量限

将新开封的美孚飞马 II 号润滑油作为空白油样, 连续测试 16 次红外光谱。采用式(8)和式(9)计算检测方法的检出限和定量限。检出限是指一种分析方法能够检测出样品中待测物质的最小浓度或含量, 界定了定性分析待测物质有无的浓度/含量下限; 定量限是指这种分析方法能够准确测量的待测物质的浓度或含量, 界定了定量分析待测物质的浓度/含量下限。基于响应值的标准偏差和标准曲线斜率而定义的检出限和定量限计算公式为式(8)和式(9)

$$D_L = \frac{3.3\sigma}{S} \quad (8)$$

$$Q_L = \frac{10\sigma}{S} \quad (9)$$

式中, D_L 为检出限; Q_L 为定量限; σ 为标准偏差; S 为标准曲线斜率。

连续测量 16 次空白油样, 按 2.2.2 中的方法计算 815~805 cm^{-1} 特征谱区面积, 结果如表 4 所示, 空白油样燃油特征谱区面积的标准偏差 $\sigma=0.002421$; 以燃油含量为横坐标, 对应特征谱区面积为纵坐标建立的标准曲线方程为 $y=0.0256x-0.75$, 代入公式计算得出定量限 Q_L 为 0.95%, 检测限 D_L 为 0.31%。计算结果表明, 本文提出的燃油工作曲线能够检测出最低的燃油含量为 0.31%, 当燃油含量大于

表 4 空白燃油特征谱区面积

序号	特征谱区面积	序号	特征谱区面积
1	-0.75	9	-0.75
2	-0.74	10	-0.75
3	-0.75	11	-0.75
4	-0.75	12	-0.75
5	-0.75	13	-0.75
6	-0.75	14	-0.75
7	-0.75	15	-0.75
8	-0.75	16	-0.75

0.95%时, 燃油定量工作曲线能够对润滑油中的燃油含量进行准确的定量分析。

2.5 不同检测方法比较

针对一批润滑油样品分别采用红外光谱和燃油嗅探仪进行燃油定量分析, 测试结果如表 5 所示。红外光谱法测得的结果与燃油嗅探仪测得的结果相当, 相对误差分别为 0%,

13.33%, 12.33%和 1.14%。

3 结 论

以民航常用航空发动机润滑油 Mobil jet oil II 和航空煤油为主要的研究对象, 利用 PE 公司的 Spectrum Two 红外光谱仪和 SpectrumQuant 定量软件, 根据朗伯比尔定律建立了航空润滑油燃油污染定量工作曲线, 该工作曲线相关性达 0.999 6, 利用该工作曲线对润滑油样品进行燃油污染定量分析, 定量预测结果比较准确, 能够满足民航使用需求。对 Mobil jet oil II 型润滑油来说, 工作曲线法测定燃油污染定量的准确性与燃油嗅探仪相当, 且具有速度快、简便、准确性良好的特点, 该方法同样适用于其他类型润滑油的燃油污染定量检测。

表 5 两种检测方法燃油定量结果

Table 5 Fuel quantitative results of the two detection methods

样品编号	红外光谱工作曲线法/%	燃油嗅探仪/%	两种方法相对误差/%
1	0.50	0.50	0
2	0.78	0.90	13.33
3	2.63	3.00	12.33
4	8.70	8.80	1.14

References

- [1] ZHANG Liang(张 稼). New Technology & New Products of China(中国新技术新产品), 2019, (3): 31.
- [2] Liu C, Tang X, Yu T, et al. Optik, 2020, 224: 165694.
- [3] Abdul-Munaim A M, Aller M M, Preu S, et al. Tribology International, 2018, 119: 123.
- [4] Pinheiro C T, Rendall R, Quina M J, et al. Energy & Fuels, 2017, 31(1): 179.
- [5] Máquina A D V, Siteo B V, Buiatte J E, et al. Fuel, 2019, 237: 373.
- [6] Gong X, Tian H, Sun Y, et al. Research on Fuel-Dilution Monitoring of Engine Lubricant by FTIR Spectroscopy, 2016 5th International Conference on Energy and Environmental Protection (ICEEP 2016), 2016. 474.
- [7] Wolak A, Krasodomski W, Zajaç G. Friction, 2020, 8: 995.
- [8] Zzeyani S, Mikou M, Naja J, et al. Tribology International, 2017, 114: 27.
- [9] Yu Zhulin, Liu Jie, Zhao Bing. Study on Spectral Preprocessing and Wavelength Selection for Determining Kinematic Viscosity of Aviation Lubricating Oil by Infrared Spectroscopy, 2018 IEEE 4th Information Technology and Mechatronics Engineering Conference (ITOEC). 2018. 1288.
- [10] Saleh S H, Tripp C P. Talanta, 2021, 225: 121911.
- [11] WANG Ju-xiang, WANG Kai(王菊香, 王 凯). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2018, 37(7): 821.
- [12] WANG Ju-xiang, LI Wei, QU Jun(王菊香, 李 伟, 瞿 军). Analytical Instrumentation(分析仪器), 2017, (2): 58.
- [13] SUN Yun-ling, HE Wei, TIAN Hong-xiang, et al(孙云岭, 何 伟, 田洪祥, 等). Journal of Naval University of Engineering(海军工程大学学报), 2018, (3): 82.
- [14] YUE Cong-wei, ZONG Ying, JIANG Xu-feng, et al(岳聪伟, 宗 营, 姜旭峰, 等). Chemical Industry Times(化工时刊), 2015, 29(5): 14.
- [15] LIU Yu-jia, LANG Hong, HE Shan, et al(刘宇佳, 郎 宏, 何 山, 等). Aeroengine(航空发动机), 2015, 41(4): 69.
- [16] ASTM International. ASTM E2412-10—Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry, 2018.
- [17] LI Chun-xiu(李春秀). Synthetic Lubricants(合成润滑材料), 2015, 42(4): 36.

Study on Infrared Spectral Detection of Fuel Contamination in Mobil Jet Oil II Lubricating Oil

WANG Yan-ru, TANG Hai-jun* , ZHANG Yao

Aviation Safety Technology Institute, China Academy of Civil Aviation Science & Technology, Beijing 100028, China

Abstract Given a series of problems such as unplanned shutdown and flight failure caused by the fuel contamination of aviation engine lubricating oil, it is necessary to monitor the lubricating oil in use to determine the right time to change all lubricating oil. In this paper, Spectrum Two infrared spectrometer and Spectrum Quant software of PerkinElmer Company in the United States were combined with the American Society for Materials and Testing Standard (ASTM-E2412-10) on the monitoring instructions of synthetic ester lubricants. The fuel contamination degree of Mobil Jet Oil II lubricating oil was quantitatively analyzed. The standard working curve of fuel contamination concentration and peak area of $815\sim 805\text{ cm}^{-1}$ spectral region was established by using the two-point baseline area method. The correlation of the working curve was 0.999 6, and the standard prediction error was 0.544 1. The standard deviations of the five groups of repeated tests were all lower than 0.12%, which indicated that this method had high prediction accuracy and good repeatability. At the same time, the same lubricating oil samples were detected using the working curve and the fuel sniffer of Spectro Scientific company, and the results were similar, which indicated that the established quantitative working curve could meet the monitoring requirements of fuel contamination in lubricating oil in civil aviation.

Keywords Synthetic ester lubricating oil; Fuel contamination; Monitoring oil in use; Infrared spectrum; Working curve

(Received Apr. 6, 2021; accepted Jul. 12, 2021)

* Corresponding author