

FT-IR Spectroscopy

推动红外光谱的进步： 充分利用润滑油状态 现场监测



图1.Spectrum™Two

简介

润滑油是机械装置中一种至关重要的组成。与其它组成一样，早期损耗检测对于润滑油的及时更换是非常必要的，可以在降低严重损毁的风险同时又避免不必要的维护——。润滑油在使用过程中会不可避免地产生降解，而且会暴露于各种导致其降解而减弱机械部件保护效力的内部或外部污染。对即将发生的润滑油失效的早期识别可以预防代价严重的损坏。

红外光谱(IR)是一种快速、低成本的分析技术，既可以提供润滑油化学状态的特定信息，还可以提供润滑油样本采集处的机械部件工作状态信息。定期采样产生的趋势数据可以用来监测引擎性能和运行状况。这使得润滑油可以在最佳周期进行更换，从而具有两大益处：只在必要的时候更换润滑油，降低成本；问题可以在早期被发现，从而可以采取恰当的预防措施。

通过实验室常规测试与便携分析仪现场分析的互补，润滑油状态监测的益处可以被进一步增大。本文评论了润滑油状态的红外光谱监测，叙述了来自PerkinElmer的“在用润滑油傅里叶变换红外光谱分析系统（In-Service Lubricants FT-IR Analysis System）”这一润滑油现场分析仪的设计考量。

润滑油状态的红外光谱监测

通过测量润滑油样品的红外光透射，可以得到红外光谱。当其中的振动模式被激发时，润滑油中的分子会吸收特定频率的红外光。红外光谱的众多优点使其成为润滑油状态监测的有力工具。吸收峰的强度与吸收物种的浓度成正比，因而红外光谱测试提供的信息既可以定性又可以定量。红外光谱的主要优点之一是测试的快速性：所需的样品预处理极少（除了均匀化和过滤），数秒钟内即可获得光谱。

红外光谱可被用于检测润滑油中可能存在的多种添加剂、降解产物和潜在污染物。例如：

污染物

- 烟灰是不完全燃烧的副产物。尽管润滑油中可以容许存在较高浓度的烟灰，如果超出预期的烟灰浓度随时间推移而增加，可能说明燃料空气比错误、空气过滤器堵塞或者润滑油更换周期过长。
- 润滑油中水和乙二醇的出现说明制冷系统存在泄漏，需要马上注意。如果只出现水，可能是因为运行温度较低导致的冷凝。液压系统中的水可能来自储油器中的冷凝。
- 润滑油中未燃烧的燃油可能说明了燃烧过程较差。尽管燃油与润滑油的化学结构非常相似，燃油中的芳香化合物含量可以用于建立校正模型。

化学降解

- 润滑油在较高温度下暴露于氧气中时会发生氧化。润滑油氧化反应的机理非常复杂，然而最终的结果是润滑油黏度增加、清漆形成、以及使润滑油酸度增加并可能导致腐蚀的羧酸类物质的增加。抗氧化剂存在时润滑油氧化速度较慢，而抗氧化剂耗尽时润滑油氧化速度显著加快。润滑油的定期监测是非常重要的，以便在润滑油氧化速度突然增加之前采取正确的措施。
- 燃烧过程中产生的氮氧化物也会氧化润滑油，生成含氮和氧的产物。与氧气氧化一样，这也会导致润滑油黏度增加、清漆形成和油基储备消耗。较高的硝化氧化水平可能说明了一系列的问题，例如燃料空气比错误、火花定时错误、载荷过大、运行温度较低或者活塞环漏气。

- 如果燃油或润滑油的杂质或添加剂中含有含硫化合物，燃烧过程中会产生酸性含硫化合物。这会导致碱性添加剂的消耗并最终产生腐蚀。
- 在温度较高且有水存在时，以多羟基酯为基础的合成润滑油容易发生水解。酯分解产物也会增加润滑油的酸度，有时会产生结晶堵塞过滤器。

添加剂耗尽

为了使润滑油具有所需要的特定性能，各种各样的化合物被添加到其中。在润滑油使用过程中这些添加剂可能会被耗尽，而对添加剂的消耗进行监测可以为即将发生的润滑油失效提供早期预警。

- 二烷基或二芳基二硫代磷酸锌 (ZDDPs) 等抗磨剂可以通过摩擦热的活化而在金属表面形成包覆层，以阻止金属与金属的直接接触。这些添加剂可能会因为水解或氧化而耗尽，导致磨损速率的增加。
- 酚类抗氧化剂经常用于涡轮机润滑油中。抗氧化剂的耗尽会导致氧化速率的迅速增加。

图3所示为同一润滑油在使用前和超期使用后的光谱。高品质的FT-IR系统很容易地测出二者的显著化学差异。图中显示了上述一些成分对应的特征吸收。

标准化测试方法

美国军方实施的联合油品分析计划 (Joint Oil Analysis Program, JOAP) 建立了润滑油的红外光谱测试方法，这些方法已经被广泛应用。近来，ASTM国际组织 (ASTM®International) 提出了一系列标准操作和测试方法 (参见ASTM®E2412, D7412, D7414, D7415,D7418)。PerkinElmer的OilExpress等新软件完全支持这些测试方法。

使用红外光谱可以建立定量校正方法，对润滑油中的重要成分进行准确的浓度测试。然而，实际中这不是必需的——大多数情况下，用特征红外吸收峰的强度来表示测试结果（以及预警或警报限）就足够了。有两种原理不同的测试方法。在以往，最常见的方法是将已使用润滑油的光谱减去未使用润滑油的光谱。差谱上的谱图特征来自润滑油的变化，例如降解、添加剂耗尽或污染物。该方法简化了谱图解析，但是依赖于有效的润滑油参比光谱以进行差减——并非所有时候都存在可用的参比光谱，例如当润滑油中混入了其它产品的时候。

目前，上文所述的JOAP和ASTM®测试方法等“直接趋势”方法的应用更为广泛。这些方法将测试过程简化为直接测量使用后润滑油的光谱，根据润滑油使用寿命期间的趋势对测试结果进行解析。根据大量机械部件的趋势结果，可以建立报废限度。由于不需要对每一台仪器都进行校正，这些方法可以很容易地应用于新的系统。然而，这要求所使用的光谱仪可以提供重复性和重现性都很好的测试结果。

分析操作：现场测试的要求

测试过程迅速，测试结果信息量大，使红外光谱成为润滑油分析实验室的常规方法之一。通常情况下，这些实验室要应对的样品量极大，因而依赖于具有自动进样功能的FT-IR系统来实现较高的分析速度。获得图3所示数据使用的是PerkinElmer OilExpress系统，该系统支持ASTM®、JOAP和用户自定义的分析规程，使用基于注射泵的液体自动进样仪来满足每天要分析成百上千个样品的实验室对测试通量的要求。

尽管高性能的实验室FT-IR系统非常成熟健全，但是将润滑油样本从机器转移到检测实验室是有相当的时间延迟的，特别是采样地点遥远且位于崎岖地带时。这些恰恰是最需要避免仪器故障和停机时间的环境。因此，近来人们日益关注于将润滑油状态检测移出实验室而在采样地点对样品进行分析。现场检测可以立即反馈润滑油的状态——如果检测结果指示出严重的缺陷，可以马上停机寻找缺陷原因，以免产生更加严重的破坏。

在以前，坚固性不足、移动性较差或者用户界面复杂而要求专业的操作，使得FT-IR润滑油状态监测系统并不很适用于现场分析。然而，现在的仪器使得通过移动系统获得实验室质量的测试结果成为可能。

耐用性和便携性

最新推出的Spectrum Two FT-IR光谱仪被设计于能够面对现场分析的挑战而不降低其分析性能。该仪器小巧紧凑（重量仅为13千克），使用专门的搬运箱可以很容易地运输。在确保采集数据可靠性的前提下，该系统不到30秒即可扫描一个样品，将实验室级别的测试结果带到现场。



图2.Spectrum Two



图4.Spectrum Two的“在用润滑油分析包”。

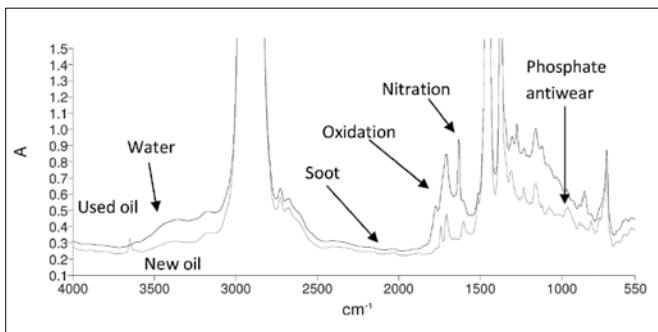


图3. 使用前和使用后润滑油的红外光谱，并标出了关键的诊断吸收谱带。

该系统可以运行于现场办公室的凳子上、移动实验室甚至是汽车后备箱。如果电力供应不稳定，该光谱仪可以用能维持4小时的电池组或者用汽车电源插座供电。

传统上，由于红外光谱仪的光学元件容易被水蒸气损坏，FT-IR仪器需要放置在装有空气调节设备的环境中，而且需要经常更换干燥剂。Spectrum Two中专利的OpticsGuard™技术有效阻止了水蒸气进入仪器，极大地延长了干燥剂的使用寿命。因此，即便是在非常潮湿的环境中，仪器也可以放心使用。

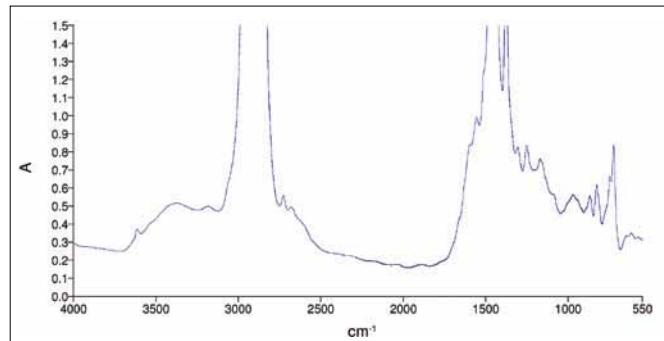


图5. 使用OilExpress系统(黑色曲线)与Spectrum Two在用润滑油分析系统(蓝色曲线)测量的同一柴油发动机润滑油的光谱。对应的润滑油状态参数如表1所示。

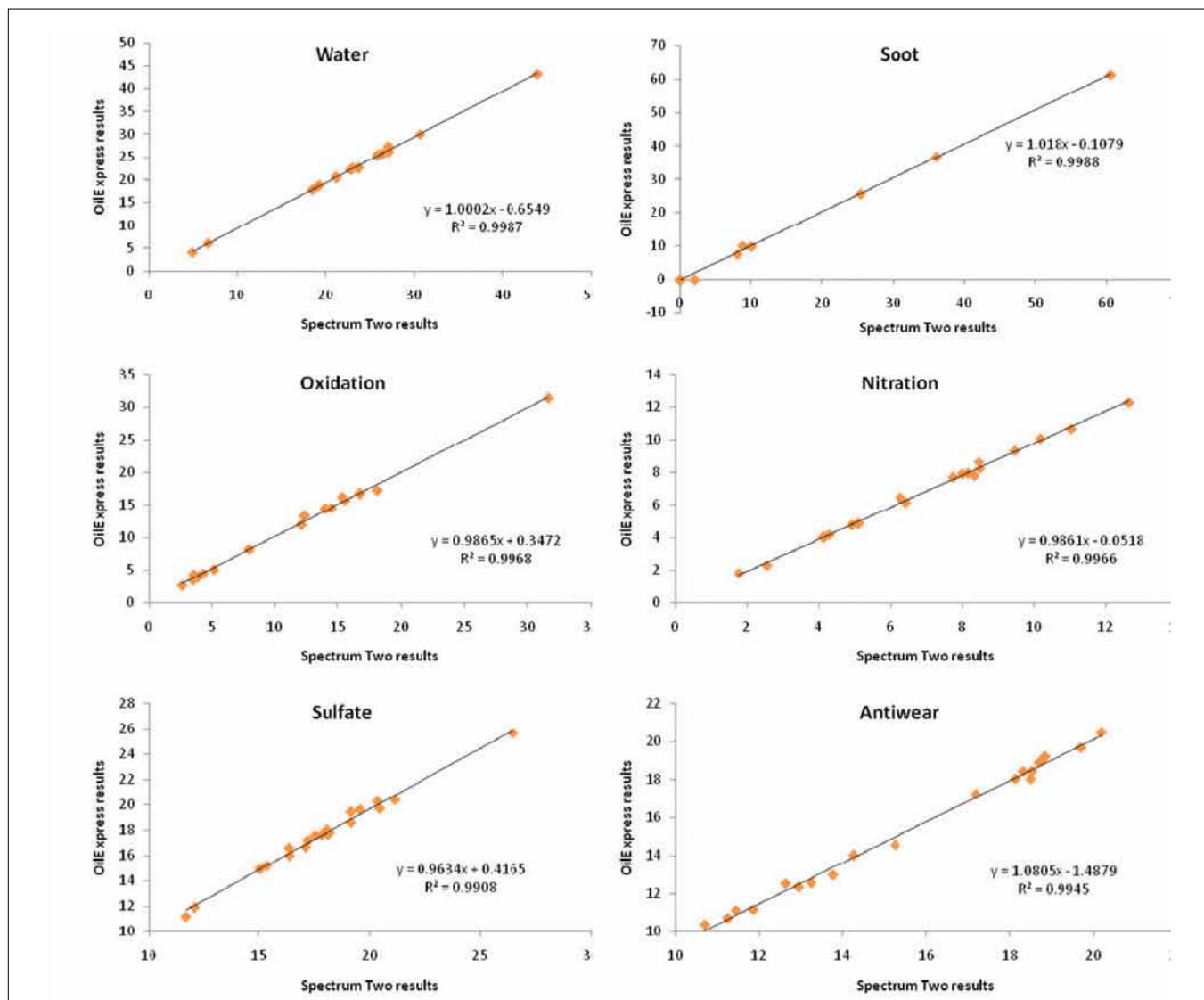


图6. 使用OilExpress系统和Spectrum Two系统在不同场所测得的润滑油状态参数的比较。
每一个参数的相关性都很好，斜率接近为1，截距接近为0。

分析性能

现场FT-IR系统的分析性能目标是获得与实验室分析系统没有显著差异的测试结果。如果该条件得以实现，操作者可以更有把握地根据分析结果做出决策，而不需要等待实验室收到样品。为了满足上述要求，需要使现场分析系统和实验室分析系统的采样方法（例如透射流动池）和软件算法一致，仪器分辨率和信噪比指标在相似水平上。

Spectrum Two在用润滑油分析系统（In-Service Lubricants Analysis System）基于小巧紧凑而性能优异的FT-IR光谱仪，使用与OilExpress相同的硒化锌流动池。因此，使用较小的便携仪器测得的光谱和润滑油状态参数与高档自动化系统的测试结果基本完全一致，如图5和表1所示。

通过比较从一个润滑油分析实验室获得的许多样品的Spectrum Two系统测试结果与该实验室报告的OilExpress原始数据，二者的等价性得到了进一步证明。对于所有样品，两种方法测试结果都非常一致，如图6所示。

可用性

分析结果的等价性是首要的，然而对现场分析系统的用户界面的要求与实验室仪器也有所不同。现场分析系统应该让所有人都可以轻易使用，而不是只能由经过充分训练的

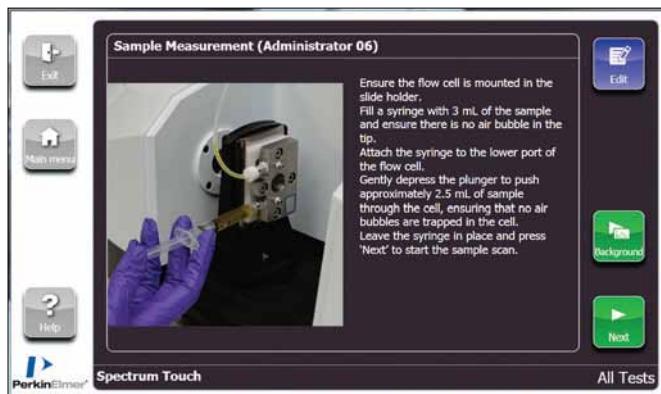


图7.Spectrum Touch软件

实验室人员来操作。允许分析管理者可以根据特定使用场所的操作指南、调校和报警限对软件进行定制也是很重要的。

Spectrum Two通过Spectrum Touch软件满足上述要求，利用现代触摸屏硬件以非常直观的结果导向型界面显示采样操作指南和标准操作流程。即开即用，该系统可以支持目前OilExpress提供的所有测试方法。方法参数可以定制，不同使用场所的SOP也可以很容易地集成到软件界面中。

与数据系统的结合

随着实验室信息管理系统（LIMS）的广泛使用，测试结果的处理和报告成为越来越重要的方面。Spectrum Touch可以显示和打印分析报告，并且能够以LIMS软件容易读取的普通文本格式保存所有已分析样品的记录。如果可以联网，分析结果甚至可以通过电子邮件自动发送，从而能够在润滑油分析实验室进行专业解析。

结论

润滑油状态监测的重要意义如今已经得到了清楚的认识，而红外光谱在润滑油降解、污染和添加剂耗尽的快速灵敏检测中起着关键的作用。近来技术的进步使得用便携式仪器进行润滑油现场分析以补充实验室分析成为可能。PerkinElmer的“在用润滑油傅里叶变换红外光谱分析系统（In-Service Lubricants FT-IR Analysis System）”提供了现场检测所需要的耐用性和移动性，而所得分析结果与引领市场的OilExpress系统是相当的。直观的仪器操作和便捷的网络数据系统集成让用户可以从润滑油分析项目中获得最大的利益。

型号

Spectrum Two润滑油分析系统

(Lubricants Analysis System)

货号

L160000Q

表1图5所示光谱的润滑油状态参数（根据JOAP方法获得）

样品名称	水	烟灰	氧化物	硝化物	硫酸盐	抗磨剂
OilExpress	91.3	16.6	6.65	22.4	27	17
Spectrum Two	91.5	16.2	6.59	22.4	26.9	16.8
差异 (%)	0.3	2.7	0.9	0.0	0.3	1.1

PerkinElmer, Inc.

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司

地址：上海张江高科园区李冰路67弄4号

邮编：201203

电话：800 820 5046 或 021-38769510

传真：021-50791316

www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表，请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2012, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自持有者或所有者的财产。