

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-91-95

## АНАЛИЗ МОТОРНЫХ МАСЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА «ЭКСПРЕСС» И ИСТОЧНИКА МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЫ

© Олег Владимирович Пелипасов<sup>1,2</sup>, Анатолий Николаевич  
Пут’маков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия; e-mail: pelipasov@gmail.com

<sup>2</sup> ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск, Россия.

*Статья поступила 30 октября 2018 г. Поступила после доработки 10 ноября 2018 г.  
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Известно, что рабочие свойства масла определяются добавлением в него некоторых элементов таблицы Менделеева. Свойства масла с течением времени могут существенно меняться из-за воздействия на него как высоких, так и крайне низких давлений и температур. Для обеспечения бесперебойной и продолжительной работы оборудования необходимо периодически проводить контроль различных показателей масла, в том числе определение металлов износа. Для этой цели чаще всего используют метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с возбуждением спектра в электрической дуге с врачающимся графитовым диском и индуктивно-связанной плазме (ИСП). Цель работы — определение металлов износа в масле с использованием источника микроволновой азотной плазмы и спектрометра «Экспресс» в соответствии с методикой ASTM D5185-09. Микроволновая плазма создана с использованием промышленного магнетрона с частотой 2,5 ГГц и СВЧ-резонатора, позволяющего получить торoidalную форму плазмы. Плазмообразующим газом служил азот с чистотой 99,6 %. В соответствии с методикой была приготовлена серия образцов сравнения металлов износа путем добавления оксидов металлов в базовое масло. После приготовления растворы разбавляли керосином в 10 раз по массе для устранения разности вязкости проб и возможности их распыления с помощью пневматического распылителя. Спектрометр позволяет одновременно регистрировать спектр в области 190 – 360 и 390 – 540 нм со временем интегрирования от 70 мс. Для снижения интенсивности молекулярных полос C<sub>2</sub> и CN в промежуточный поток горелки вводили воздух. Построенные градуировочные графики для определения Al, Pb, Fe, Cu, Cr, Si использовали при анализе контрольного образца. Показана возможность определения металлов износа в масле с использованием микроволновой плазмы в качестве источника возбуждения спектров.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный анализ; анализ моторного масла; металлы износа; ASTM; микроволновая плазма; контрольный опыт.

## ANALYSIS OF MOTOR OILS USING AN “ÉKSPRESS” SPECTROMETER AND MICROWAVE PLASMA SOURCE

© Oleg V. Pelipasov<sup>1,2</sup>, Anatolij N. Put’makov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia;  
e-mail: pelipasov@gmail.com

<sup>2</sup> “VMK-Optoélektronika”, Novosibirsk, Russia

*Received October 30, 2018. Revised November 10, 2018. Accepted November 25, 2018.*

It is known that the working properties of motor oil are determined by the presence of some elements of the periodic table. The properties of oil can vary significantly over time due to exposure to both high and extremely low pressures and temperatures. To ensure uninterrupted long-term operation of equipment, it is necessary to monitor various indicators of oil, including the determination of wear metals on a regular basis. Two methods of determining wear metals are most widely used: an electric arc with a rotating graphite disk and inductively coupled plasma. The goal of the work was to determine wear metals in oil using a microwave nitrogen plasma source and an “Ékspress” spectrometer according to ASTM D5185-09 method. Microwave plasma was produced using an industrial magnetron with a frequency of 2.5 GHz and a microwave resonator which provided toroidal plasma shape. Nitrogen (purity of 99.6%) was used as a plasma-forming gas. In accordance with the mentioned procedure, a series of wear metal samples was prepared by adding metal oxides to the base oil for comparison with the control experiment. After that, the solutions were diluted 1:10 by weight with kerosene to eliminate the difference in viscosity of the samples

and ensure their spraying using a pneumatic spray. The spectrometer allows simultaneous recording of spectra in the region of 190 – 360 and 390 – 540 nm with an integration time of 70 msec. The intensity of C<sub>2</sub> and CN molecular bands was reduced by introducing air into the intermediate flame of the burner. The constructed calibration graphs for determination of Al, Pb, Fe, Cu, Cr, Cn were used in analysis of the control sample. It is shown that wear metals in oil can be determined using microwave plasma as a source of spectrum excitation.

**Keywords:** atomic emission analysis; analysis of motor oil; wear metals; ASTM; microwave plasma; blank experiment.

Моторные масла широко используются в автомобильных, авиационных, судовых двигателях и агрегатах и эксплуатируются в жестких условиях: при крайне низких и высоких температурах, переменном давлении, в контакте с различными металлическими деталями. Технические свойства масла со временем могут меняться в зависимости от условий эксплуатации, состояния механизмов и узлов, контактирующих с маслом. Элементный анализ отработанных моторных масел является эффективным инструментом диагностики текущего состояния и прогнозирования остаточного ресурса техники. Кроме того, постоянный мониторинг содержания металлов в масле важен для планирования профилактического обслуживания машин. Своевременное выявление изношенных деталей позволяет минимизировать время простоя техники и ущерб, вызванный отказом двигателя, а также снизить эксплуатационную стоимость техники. Список элементов — индикаторов износа и их возможный источник происхождения приведены для примера в табл. 1, присадки и их функциональные особенности — в табл. 2 [1]. Некоторые элементы в составе присадок встречаются также среди металлов износа. Немаловажен оперативный контроль содержания этих элементов, так как его увеличение или уменьшение требует различных действий.

Для анализа моторного масла применяют два метода: первый, описанный в ГОСТ 20759–90 (аналог ASTM D6595) [2], — метод атомно-эмиссионной спектрометрии (АЭС) с использованием электрической дуги с врачающимся дисковым подставным электродом для определения семи элементов (Pb, Fe, Si, Sn, Cu, Al и Cr), содержа-

щихся в масле, в виде оксидов [3]. Для анализа масла требуется использование одноразовых графитовых дисков и электродов, что увеличивает стоимость анализа. Второй метод (ASTM D5185–09) — АЭС с использованием аргоновой индуктивно-связанной плазмы (ИСП) — предполагает определение до 22 элементов в диапазоне содержаний от 0,5 до 9000 мг/кг с предварительным разбавлением пробы керосином или иным растворителем для получения одинаковой вязкости образцов сравнения и пробы. ИСП восприимчива к попаданию в нее органических веществ и может погаснуть при введении их в плазму. Для повышения стабильности факела плазмы мощность ВЧ-генератора при анализе органических веществ увеличивают до максимально возможных значений, как правило, до 1600 – 1800 Вт. Для устранения молекулярных интерференций вводят в промежуточный поток горелки кислород или воздух.

В данной работе представлены результаты определения Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn в моторном масле с использованием атомно-эмиссионного спектрометра «Экспресс» [5] с двумя сборками линеек фотодетекторов БЛПП-369-М1 и источника микроволновой (СВЧ) плазмы [6]. В источнике возбуждения спектров для получения плазмы используется магнетрон с частотой генерируемого электромагнитного поля 2,5 ГГц с формированием плазмы в магнитном поле СВЧ резонатора. Для поддержания плазмы использовали азот с чистотой 99,6 %. Поджиг плазмы осуществляли высоковольтной искрой, введенной в промежуточный поток газа горелки. Известно, что распылительная камера в ИСП-спектро-

**Таблица 1.** Металлы износа, источники происхождения

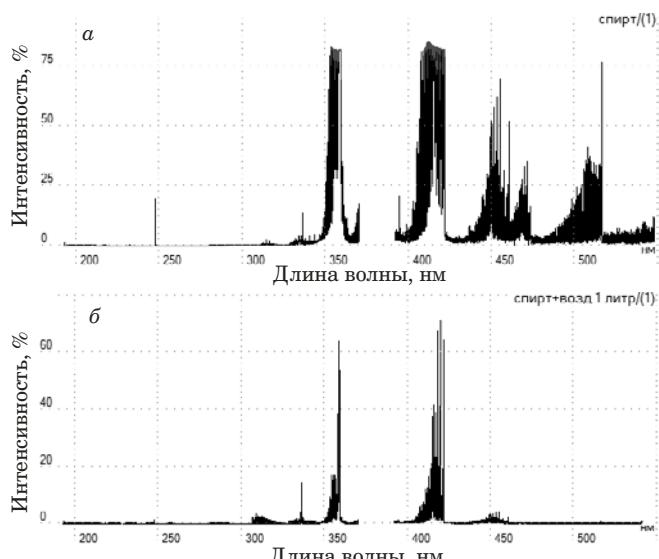
Элемент	Возможный источник происхождения
Al	Блок цилиндров, поршни, компрессор, втулки масляного насоса, подшипники, масляный радиатор
B	Утечки системы охлаждения, примеси в смазке
Cu	Подшипники, сердечник масляного радиатора
Fe	Цилиндры, поршневые кольца, привод клапанов, блок цилиндров, масляный насос, подшипники, шестерни
Pb	Подшипники, примеси в топливе
Si	Блок цилиндров, пыль на уплотнениях
Sn	Подшипники, поршни, элементы масляного радиатора, шатуны

**Таблица 2.** Присадки и их функциональные особенности

При- садка	Полезное качество
B	Ингибитор коррозии, препятствует износу, антиоксидант
Ba	Ингибитор коррозии, моющее средство
Mg/Ca	Моющая присадка/диспергент
Mn	Улучшает сгорание, дымоподавитель
P	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Многофункциональный компонент
Si	Пеногаситель
Zn	Препятствует износу, ингибитор коррозии, антиоксидант

метрах отсекает попадание крупнодисперсного аэрозоля и, следовательно, снижает нагрузку на плазму. Так, при распылении водных растворов с кислотностью 1 – 5 % HNO<sub>3</sub> в плазму попадает 1 – 3 % распыляемого раствора. При распылении органических растворов картина существенно иная: в плазму попадает до 90 % всего раствора, что приводит к появлению нестабильности плазмы и ее затуханию. Для ограничения количества органического раствора используют инжектор горелки с маленьkim внутренним диаметром 1 – 1,5 мм и ограничивают скорость подачи пробы вращением перистальтического насоса до минимально возможного значения, при котором еще не проявляется дискретность поступления раствора, связанная с конструкцией насоса. Для анализа масла использовали горелку со сменным инжектором диаметром 1,4 мм и систему ввода пробы, состоящую из распылительной камеры ML180021, специально разработанного для анализа масел пневматического распылителя A21-07-US6 и перистальтического насоса Gilson Minipulse 2. В измерениях использовали аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой. Основные параметры спектрометра «Экспресс» с источником микроволновой плазмы приведены ниже:

<i>Параметр</i>	<i>Значение</i>
Мощность плазмы, Вт . . . . .	1000
Расход охлаждающего потока азота, л/мин . . . . .	12
Расход вспомогательного потока воздуха, л/мин . . . . .	0,7
Расход распылительного потока азота, л/мин. . . . .	0,5
Регистрируемый диапазон спектрометра, нм . . . . .	190 – 360 и 390 – 540
Регистрация спектра . . . . .	Параллельно
Спектральное разрешение, пм . . . . .	16
Базовая экспозиция детектора, мс . . . . .	100
Количество реплик . . . . .	3
Время промывки после измерения, с . . . . .	40



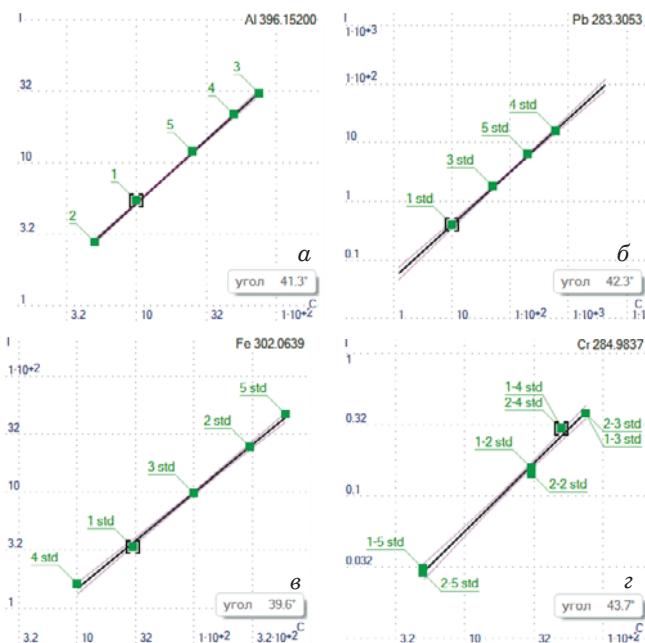
**Рис. 1.** Спектры этилового спирта, возбуждаемые в источнике микроволновой плазмы: *а* — без добавки воздуха в промежуточный поток горелки: наложение молекулярных полос CN ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$  в области 421 – 350 нм) и  $C_2$  ( $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$  в области 560 – 440 нм); *б* — с добавлением воздуха (1 л/мин)

Время регистрации спектра, с . . . . .	15
Скорость вращения перистальтического	
насоса во время измерений, мин <sup>-1</sup> . . . . .	5
Время успокоения плазмы от начала поступления	
пробы до регистрации спектра, с . . . . .	10

При введении органических веществ в плазму, как и в случае ИСП, в спектре появляются интенсивные молекулярные полосы CN и C<sub>2</sub>, которые существенно затрудняют измерение интенсивности атомных и ионных линий элементов. Для снижения интенсивности молекулярных полос, а также для устранения осаждения углерода на инжекторе горелки в промежуточный поток горелки вводят воздух. На рис. 1 показан обзорный спектр этилового спирта, полученный с добавлением в промежуточный поток горелки воздуха и без него.

**Таблица 3.** Результаты анализа контрольных образцов

Элемент/длина волны, нм	<i>C, мг/кг</i>		
	Диапазон содержаний по ASTM D5185-09	В контрольном образце	Найдено
Al/396,15	6 – 40	30	30,9
Cr/284,98	1 – 40	5	4,8
Cu/324,75	2 – 160	50	49
Fe/302,06	2 – 140	10	9,8
Pb/283,31	10 – 160	10	10,3
Sn/286,33	10 – 40	30	28,6



**Рис. 2.** Градуировочные графики для определения Al (а), Pb (б), Fe (в) и Cr (г) с контрольными образцами

Для проведения эксперимента использовали керосин осч, базовое масло и многоэлементные образцы сравнения (ОС) масла, предоставленные аналитической лабораторией Западно-Сибирской железной дороги — филиала ОАО «РЖД» (г. Новосибирск), содержащие от 5 до 600 мг/кг металла, которые были приготовлены путем добавления мелкодисперсных истертых порошков оксидов металлов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SnO}_2$  в базовое масло. Базовое масло использовали для приготовления холостого калибровочного раствора и для устранения различий по вязкости между образцами. Перед использованием ОС их перемешивали в течение 4 ч. Для подготовки холостого раствора взвешивали 5 г базового масла и разбавляли керосином в 10 раз, ОС также разбавляли керосином (1:10). В качестве контрольного образца использовали ОС из другой партии предоставленных образцов. Аналитические линии выбирали в соответствии с рекомендациями ASTM D5185–09 либо использовали в качестве аналитических интенсивные линии, характерные для источника микроволновой плазмы, свободные от спектральных наложений. Градуировочные графики, построенные с использованием описанных ОС, представлены на рис. 2. Контрольные образцы анализировали в этой же серии измерений, полученное содержание каждого элемента сравнивали с ожидаемым значением (табл. 3).

На основании данных табл. 3 можно сделать вывод о правильности результатов анализа и возможности решения задачи анализа моторных

масел с помощью спектрометра «Экспресс» и источника микроволновой плазмы. Достоверность анализа, судя по значениям правильности, высокая и в пределах статистически значимых отклонений приближается к 100 % (отклонения от ожидаемого значения концентрации менее 5 %).

В заключение хотелось бы отметить перспективность анализа органических веществ с возбуждением их в микроволновой плазме, так как для ее поддержания используется азот, стоимость которого существенно ниже стоимости аргона. Микроволновая плазма устойчива к введению в нее органических веществ по сравнению с ИСП и не теряет стабильности даже при относительно небольшом уровне мощности — 1 кВт. Добавление воздуха в промежуточный поток горелки и выбор инжектора с диаметром внутреннего отверстия 1,4 мм снижают спектральные интерференции молекулярных полос и предотвращают осаждение углерода на инжекторе горелки. Одновременная регистрация всей области спектра позволяет подобрать длину волны определяемого элемента, свободного от спектральных наложений, даже после проведения эксперимента. Для источника микроволновой плазмы выбор аналитической линии не всегда соответствует рекомендациям ASTM D5185–09, так как температура и энергия возбуждения в ИСП выше, вследствие чего при определении низких содержаний элементов рекомендуется использовать атомные линии, а не ионные.

В дальнейшем планируется провести определение всех 22 элементов в маслах с возбуждением в источнике микроволновой плазмы в соответствии с методикой ASTM D5185–09.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ранд С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение/ Пер. с англ. под ред. Л. Г. Нехамкиной, Е. А. Новикова. 2014. — 664 с.
- ГОСТ 20759–90. Дизели тепловозов. Техническое диагностирование и прогнозирование остаточного ресурса методом спектрального анализа масла. Общие требования. — М.: Изд-во стандартов, 1991. — 26 с.
- Буренко Н. Д. Опыт применения спектрометрических комплексов «Экспресс-Ойл» в лабораториях ОАО «РЖД» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1. Ч. II. С. 68 – 70.
- Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5185-09>.
- Лабусов В. А., Путынков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
- Пелипасов О. В., Лабусов В. А., Путынков А. Н. и др. Комплекс «Гранд-СВЧ» для атомно-эмиссионного анализа растворов / Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 2018. С. 155 – 160.

## REFERENCES

1. **Rand S. J.** Significance of Tests for Petroleum Products (8th Ed.) — ASTM International, 2010. — 340 p.
2. State Standard GOST 20759–90. Diesel locomotive engines. Technical diagnostics and forecast of service life by means of oil spectral analysis. General requirements. — Moscow: Izd. Standartov, 1991. — 26 p. [in Russian].
3. **Burenko N. D.** Experience of using spectrometric complexes "Express-Oil" in the laboratories of "Russian Railways" / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 68 – 70 [in Russian].
4. Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5185-09>.
5. **Labusov V. A., Put'makov A. N., Zarubin I. A., Garanin V. G.** New multichannel optical spectrometers based on MAES analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 1. Part II. P. 7 – 13 [in Russian].
6. **Pelipasov O. V., Labusov V. A., Put'makov A. N., et al.** "Grand-MP" — spectrometer for atomic emission analysis of solutions / Proc. of XVI International Symposium "Application of MAES analyzers in industry", Novosibirsk, Akademgorodok, 2018. P. 155 – 160 [in Russian].