Прямой метод анализа металлов – индикаторов износа и состава присадок в моторных маслах с использованием ИСП – ОЭС

Моторные масла используются в тяжелых условиях, при высоких температурах, в условиях переменного давления, в контакте с различными металлическими деталями. Технические свойства масла со временем могут меняться, в зависимости от контактирующих с маслом, металлов. Элементный анализ отработанных моторных масел является эффективным инструментом диагностики автомобильной техники. Кроме того, постоянный мониторинг содержания металлов в масле, используется для планирования профилактического обслуживания машин. При этом снижается эксплуатационная стоимость техники, за счет своевременного выявления изношенных компонентов, а также минимизируется время простоя техники и ущерб, вызванный отказом двигателя.

Надежность метода, возможность многоэлементного анализа органических растворителей метод ИСП – ОЭС является наилучшим выбором для проведения диагностического анализа масел. Для анализа достаточно простого разбавления пробы в подходящем растворителе, вроде керосина. Весь анализ занимает несколько минут.

Анализ содержания металлов – индикаторов износа, и анализ закономерности изменения элементного состава масла, являются эффективным инструментом контроля свойств моторных масел и диагностики неисправных узлов двигателей. Методика анализа 22 элементов, ASTM D5185 хорошо подходит для анализа присадок, а также металлов износа в отработанных маслах. Список элементов, индикаторов износа, и их возможный источник происхождения приведены в таблице 1, присадки и их функциональные особенности, в таблице 2. Некоторые элементы в составе присадок встречаются также среди металлов износа. Немаловажен оперативный контроль содержания этих элементов, т.к. увеличение или уменьшение содержания требует различных действий.

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
C	Примеси в смазке
C	Цилиндры, поршневые кольца
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

Присадки	Полезное качество
B	Ингибитор коррозии, противоизносное, антиоксидантное
Ba	Ингибитор коррозии, моющее, ингибитор ржавчины
Mg/Ca	Моющая присадка / диспергент
Mn	Улучшение сгарания, дымоподавитель
P	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Мультифункциональный компонент
Si	Пеногаситель
Zn	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидантное

Инструмент

Спектрометр ACTIVA-S компании HORIBA Scientific, рисунок 1, использовался для проведения анализа. Ключевыми особенностями спектрометра являются высокие аналитические характеристики спектрометра при низкой стоимости эксплуатации.

Рис.1 Activa S

Исторически, в плазменных спектрометрах HORIBA Scientific используется вертикальное расположение горелки с радиальным обзором факела. По сравнению с осевыми системами, вертикальное расположение горелки является приоритетным для анализа наиболее сложных объектов. Кроме того, использование радиального обзора имеет ряд преимуществ: значительное снижение матричных эффектов и помех от молекулярной эмиссии. Также, при вертикальном расположении факела, не образуется углеродного нагара, что благоприятно сказывается на долгосрочной стабильности сигнала в анализе органических растворителей.

Для увеличения чувствительности метода, в системе пробоввода ИСП спектрометра HORIBA Scientific применяется инжектор с увеличенным диаметром в 3 мм. Таким образом, резидентное время пробы в плазме увеличено, что облегчает передачу энергии от плазмы к пробе, тем самым уменьшая любые потенциальные влияния матрицы. Непревзойденная чувствительность анализа обеспечивается за счет концепции Полного обзора плазмы “Total Plasma View”, и наличия высококачественной оптики. Таким образом, наблюдение аналитического сигнала в плазме происходит по всей высоте аналитической зоны (НАЗ), в которой происходит ионизация материала пробы. Оптическая схема спектрометра и CCD (ПЗС) детектор сонастроены, в соответствии с сигналом который проецируется на входную щель монохроматора со всей 7 мм зоны.

Мегапиксельный CCD детектор с 1024 x 256 пикселей, производит измерение полного сигнала от плазменного источника. Низкий уровень шума и темнового тока CCD детектора позволяют измерять слабые сигналы с коротким временем интегрирования, при этом расширен динамический диапазон, так как свет распределяется между соседними пикселями.

Наряду со спектрометром используется адаптированная под анализ органических материалов распылительная система. Система состоит из стального распылителя со специальной иглой из сплава «инокс» 1 мм и распылительной камеры Скотта. Распылитель работает с растворами, содержащими твердые нерастворенные частицы – частое явление в образцах отработанного масла. Таким образом, исключается риск блокировки распылителя и повышается надежность метода анализа.

Система пробоввода соединяется со стандартной, полностью разборной, горелкой, и с уникальным модулем оболочного газа, используемым для стабилизации сигнала и минимизации эффекта памяти.

Рис.2. 1 mm распылитель Horiba Scientific

Подготовка образцов и калибровочных растворов

Реагенты

Керосин, базовое масло 75 и мультиэлементный металлоорганический стандарт масла с содержанием 900 ppm и 500 ppm. Стандартные растворы содержат элементы: Al, Ba, B, Cd, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Si, Ag, Na, Sb, Sn, Ti, V и Zn.

Базовое масло используется для приготовления холостого калибровочного раствора и для устранения различий по вязкости между образцами. Все стандарты и базовое масло поставлены компанией Spex Certiprep.

Стандартные растворы

Для подготовки холостого раствора необходимо взвесить 5 грамм базового масла 75 и разбавить до объема 75 мл керосином.

Растворы для градуировки спектрометра с содержаниями 10, 20 и 50 ppm готовятся из металлорганического стандарта с содержанием 900 ppm. Аккуратно взвешенные аликвоты стандарта массой 0.555 г, 1.111 г и 2.775 г разбавлены базовым маслом 75 до 5 грамм. Полученные растворы доведены до объема 50 мл керосином.

Образцы

Из металлоорганического раствора с концентрацией 500 мкг/г приготовлен контрольный раствор с содержанием 300 ppm. Для этого взвешено 6 г стандарта и разбавлено базовым маслом 75 до 10 г. Полученный раствор доведен до 100 г керосином.

Экспериментальная часть

Разработка метода

Длины волн выбраны в соответствии с рекомендациями ASTM D5185. Для того чтобы оценить все преимущества CCD технологии детектирования, для всех элементов выбраны несколько аналитических линий. Таким образом, появляется возможность сопоставления результатов анализа по разным линиям и диагностики спектральных наложений в процессе анализа.

Потоки газов оптимизированы таким образом, чтобы основание плазменного факела находилось в 1 мм под индуктором, а центральный канал факела был расположен в 3 мм над верхним витком индуктора. Благодаря системе Полного обзора плазмы нет необходимости настраивать оптимальную высоту зоны наблюдения, линии эмиссии всех элементов наблюдаются одновременно. Установки параметров плазмы даны в таблице 3.

Таблица 3. Параметры плазмы

Параметр	Установка
Мощность	1200 Вт
Плазменный газ	14 л/мин
Вспомогательный газ	0.8 л/мин
Оболочный газ	0.2 л/мин
Поток на распылитель	0.5 л/мин
Диаметр инжектора	3 мм
Скорость насоса	15 об/мин
Патрубки насоса	Черный-Черный, Viton, проба Серый-серый, Viton, дренаж
Распылительная камера	Скотта
Распылитель	HORIBA Scientific 1мм распылитель

Спектральные линии изучены на предмет отсутствия спектральных наложений, проведена коррекция по фону по методу Усовершенствованной Фоновой коррекции. Коррекция проводится автоматически по максимуму пика и минимуму в крыльях пика. Не нужно постоянно выставлять или переустанавливать точки коррекции, а, следовательно, и перепроверять спектры по каждому образцу. Разработка метода значительно упрощена.

Результаты

Калибровочные графики построены по стандартным растворам с содержанием 10, 20, 50 ppm. Контрольный раствор 30 ppm измерен в этой же сессии измерений. Измеренное содержание по каждому элементу сравнивалось с ожидаемым значением, вычислялась процентное отношение правильность. Результаты приведены в таблице 4.

Элемент/Длина волны	Содержание, ppm	СКО%	Правильность %
Ag 328.068	29.2	0.1	97
Ag 338.289	29.1	0.3	97
Al 308.215	29.9	0.7	99
Al 309.271	29.7	0.7	99
B 249.677	29.4	0.6	98
B 249.773	29.9	0.7	99
Ba 233.527	29.6	0.6	98
Ca 315.887	29.7	0.9	99
Ca 317.933	30.3	1.1	101
Cr 205.571	30.2	0.2	100
Cu 327.395	28.8	0.2	96
Fe 259.837	29.4	0.2	98
Fe 259.940	29.4	0.2	98
K 766.490	29.3	1.0	97
Mg 279.800	31.2	0.3	104
Mg 285.213	29.8	0.3	99
Mn 257.610	30.0	0.3	100
Mn 293.931	30.0	0.5	100
Mo 202.030	29.5	0.3	98
Mo 281.615	30.3	0.5	101
Na 589.592	28.9	0.4	96
Ni 231.604	30.1	0.5	100
P 177.433	29.7	0.3	99
P 178.221	29.9	0.5	100
Pb 220.353	31.5	0.1	105
S 180.669	30.8	1.0	103
Si 251 611	306	0.7	105
Si 288.158	30.8	0.2	103
Sn 242.949	30.0	0.4	100
Ti 334.941	29.7	0.3	99
Ti 337.280	29.6	0.3	99
V 292.402	29.7	0.5	99
V 292.464	29.7	0.5	99
V 309.311	29.4	0.5	98
V 311.071	30.0	0.6	100
V 311.838	30.2	0.8	100
Zn 202.548	31.2	0.2	104
Zn 206.200	30.6	0.3	102

По всем элементам результаты анализа характеризуются низким значением СКО, что определяет правильность результатов анализа. Достоверность анализа, судя по значениям правильности, высокая, и в пределах статистически значимых отклонений, приближается к 100% (отклонения от ожидаемого значения концентрации менее 5%), в том числе, трудные для определения в органических растворах, щелочные металлы.

Стабильность

Получение стабильного аналитического сигнала в анализе органических материалов в ИСП – ОЭС, по сравнению с анализом водных растворов существенно осложнено в связи летучестью анализируемых растворов и большей плотностью распыляемого аэрозоля. Большие количества подаваемого в плазму углерода требует дополнительной надежности работы генератора и распылительной системы. Для проведения теста на стабильность сигнала в маслах, контрольный раствор анализировался несколько раз в течение одного часа. Результаты представлены на рисунке 1. Полученные данные прямого анализа по времени представлены на диаграмме и характеризуют среднюю стабильность сигнала по каждому элементу.

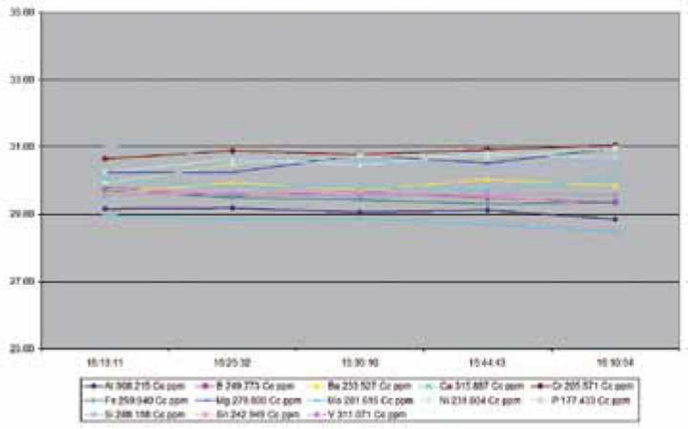

Рисунок 3: Анализ контрольного раствора в течение 1 часа

Стабильность сигнала в анализе масел доказывают пригодность спектрометра ACTIVA-S для проведения анализа масел и получения правильных результатов без проведения периодической перекалибровки ИСП спектрометра.

Заключение

На основании правильности результатов анализа и стабильности аналитического сигнала ИСП спектрометр Activa S с легкостью справляется с анализом металлов износа в моторных маслах, в соответствии с ASTM D5185.

Вертикальная горелка и радиальный обзор обеспечивают повышенную стабильность сигнала в анализе органических матриц, а также снижение интерференционных и матричных влияний. Стабильность результатов значительно улучшена с использованием специального распылителя для органических растворов, который дополнительно справляется с проблемой блокировки распылителя твердыми частицами из растворов отработанного масла.

Эксклюзивный дистрибьютор в РФ и странах СНГ:
ЗАО «Найтек Инструментс»
т/ф. +7 495 661-0681
nytek@nytek.ru
www.nytek.ru