

DOI: 10.3969/j.issn.0254-0150.2009.09.027

## 红外光谱法检测润滑油中水分含量的研究\*

曾安<sup>1</sup> 陈仓<sup>2</sup> 陈闽杰<sup>1</sup>

(1. 广州机械科学研究院 广东广州 510701; 2. 林德气体(中国)有限公司 上海 201206)

**摘要:**研究了红外光谱法在润滑油含水量测定中的应用。介绍了水分在几种常见类型的润滑油中的不同红外响应,探讨了红外光谱定量分析油中水分含量的方法以及干扰因素。结果表明:通过选择合适的特征峰位以及定量计算方法,红外光谱法可以快速准确地测定油中水含量;在利用红外光谱检测油中水分含量时,必须注意到参考新油中水分含量以及润滑油中的固体污染物(粉尘、积碳、磨损金属颗粒)和液体污染物(乙二醇)等对检测结果的干扰影响。

**关键词:**红外光谱;油液监测;水含量

**中图分类号:**TE626.3 **文献标识码:**A **文章编号:**0254-0150(2009)9-102-3

## Water Content Test of Used Lubricating Oil Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry

Zeng An<sup>1</sup> Chen Cang<sup>2</sup> Chen Minjie<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute, Guangzhou Guangdong 510701, China;  
2. Linde Gas (China) Co, Ltd, Shanghai 201206, China)

**Abstract:** Water content test of used lubricating oil using Fourier Transform Infrared (FT-IR) was studied. Difference of infrared responses for water in various lubricating oil was presented, methods and interference factors of water content test of used lubricating oil were discussed. The result shows that water content of used lubricating oil can be tested rapidly and accurately by FT-IR through selecting right spectrum band area and calculation method. It is important to eliminate the interferences of water in reference lubricants, solid contaminations (dust, soot, wear debris etc.) and liquid contaminations (such as glycol) when testing water content of used lubricating oil by FT-IR.

**Keywords:** Fourier Transform Infrared; lubricating oil monitoring; water content

油液监测技术通过对设备在用润滑油定期取样分析,一方面能有效地分析设备在用润滑油的质量状态,指导视情换油,确保设备的可靠润滑;另一方面则能有效地分析评判设备的磨损状态及磨损故障的原因,指导设备的视情维护和保养,确保设备安全运行<sup>[1]</sup>。

润滑油中水分含量是油液监测的重要指标之一。水分的存在,会促使油品氧化变质,破坏油膜的形成,使润滑效果变差,造成设备的腐蚀、锈蚀,使油品容易产生沉渣,而且会使添加剂(尤其是金属盐类)发生水解反应而失效,产生沉淀,堵塞油路,妨碍润滑油的循环和供应。不仅如此,润滑油的水分,在使用温度低时,由于接近冰点使润滑油流动性变差,黏温性变坏;而使用温度高时,水会汽化,不

但破坏油膜而且产生气阻,影响润滑油的循环。

红外光谱是近年来在油液监测中得到不断推广应用的新技术,它可以从物质分子的水平上,根据润滑油组分中各官能团对红外光谱吸收峰的出现和变化,定性或定量地了解润滑油劣化变质的程度,操作过程简单准确。红外光谱法测定润滑油中的水分含量就是其应用之一。

### 1 红外光谱检测的基本原理

从广义上讲,各种电磁辐射都有光谱,由原子的核外电子能级跃迁所形成的光谱称为原子光谱,而由分子的振动-转动能级跃迁形成的光谱则成为分子光谱,又因其波长出现在红外线区段,所以也成为红外光谱。当一束具有连续波长的红外光照射一物质时,该物质的分子就要吸收一部分能量并转变为分子的振动与转动内能,因此将透过物质的光进行色散就可以得到红外谱带,以波长或者波数为横坐标,以透过率或吸光度为纵坐标,就可得到该物质的红外吸收光谱图。不同的分子具有不同的振动与转动内能,故而吸收峰的位置与峰高均有所不同,由此可以判断物质的存在与含量<sup>[2-4]</sup>。

\*基金项目:广州市技术创新专项资金项目(穗经贸[2008]36号);广州机械科学研究院科技发展基金项目(17300001)。  
收稿日期:2009-07-06

作者简介:曾安(1978—),男,工程师,从事设备润滑磨损状态监测及故障分析诊断工作。E-mail: zeng\_an@gmeri.com.

### 2 纯水的红外光谱图分析及特征峰的选择

图1是纯水的红外光谱图，其在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 和 $1630\text{ cm}^{-1}$ 处有非常强烈的吸收峰，由H—OH的强烈伸缩振动产生。图2是矿物油的红外光谱图。对比图1、2可以看出：矿物油在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 左右不存在吸收峰，因此可以选择 $3400\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰作为红外光谱法测定油中水含量的特征峰，而不会受到矿物油的干扰， $1630\text{ cm}^{-1}$ 处的尖峰则可作为油中有水存在的辅助判别。

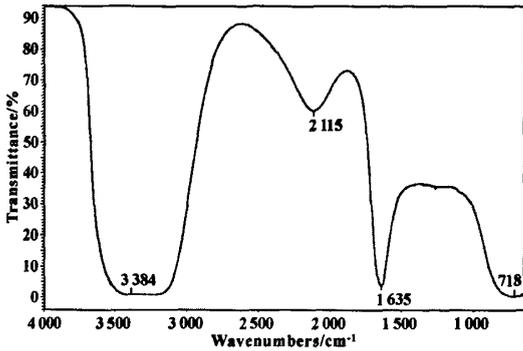


图1 纯水的红外光谱图

Fig 1 Infrared spectra of pure water

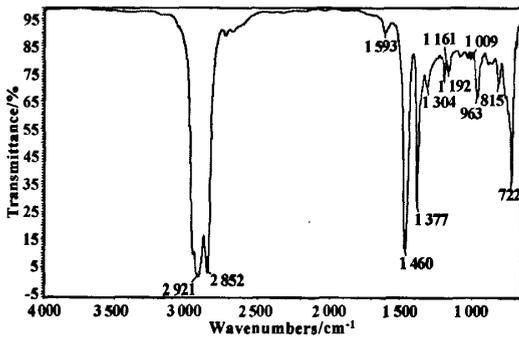


图2 矿物油的红外光谱图

Fig 2 Infrared spectra of mineral lubricating oil

### 3 油中水对红外光谱的响应

#### 3.1 发动机油中的水对红外光谱的响应

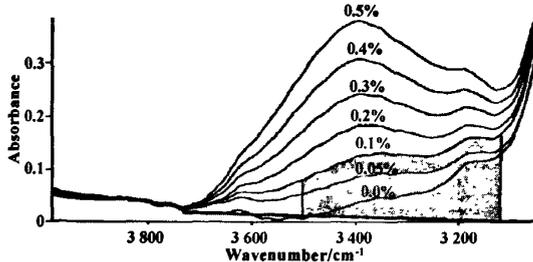


图3 发动机油含水量不同等级谱图示例

Fig 3 Example of integrated band measurement area for water in engine oil

图3是发动机油中不同水分污染等级的红外光谱图，发动机油的水分污染监测是通过测量 $3500\sim 3150\text{ cm}^{-1}$ 之间的H—OH伸缩区域，基线应选择 $4000\sim 3680\text{ cm}^{-1}$ 以及 $2200\sim 1900\text{ cm}^{-1}$ 之间的最低点。

发动机油油中的积碳等固体颗粒会造成红外光的散射，从而引起红外光谱图的基线偏移。当发动机处于很高的积碳水平（约10%，质量比，固体）时可能干扰柴油机中的水分测量，但是在不超过界限值的情况下则可忽略此种干扰（如3%~5%，质量比，固体）。

#### 3.2 齿轮油和液压油中的水对红外光谱的响应

水分也是齿轮箱和液压系统中最常见的污染物。在这些系统中，与柴油机油不同，水分以不同的方式与极压添加剂反应，产生了不同的红外响应。因此在此的水分测量不同于发动机油的测量。图4示出了这种不同的响应，水分污染表现为整个红外光谱的总体水平基线偏移。图中，表示0.3%水含量的综合区域被涂黑，这种方法可成为含极压添加剂油品的含水量测定法，非常高的含水量（>2%）将开始显示出与发动机油类似的H—OH伸缩带。

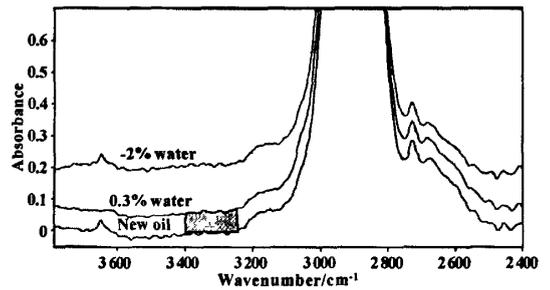


图4 齿轮油和液压液中水含量的测量

Fig 4 Water contamination measurement in gear oil and hydraulic fluid

由于基本水分测量是基于没有局部基线校正的综合吸收带。积碳、粉尘和红外散射颗粒的高聚合将会使含水量读数被高估。但是，典型的齿轮箱与液压系统不会有足以引起明显基线偏移与倾斜的颗粒水平，一旦有如此高的颗粒水平，磨损金属分析、颗粒计数或其他的测试将宣告齿轮箱或液压系统处于危急的润滑状态。

#### 3.3 多元醇酯中的水对红外光谱的响应

正如在发动机油、齿轮油和液压油中对水分的红外测量需要根据不同的反应进行调整一样，多元醇酯也需要一个不同的水分测量区域。图5中曲线下的区域是用于这些系统中水分的测定，阴影部分表示有0.1%的水。要注意这些系统中的水分表示为很宽的

波段,如发动机油那样,但是最强响应频率要比发动机油高(多元醇酯为  $3\ 700\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$ ,而柴油机油为  $3\ 500\sim 3\ 150\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[5]</sup>。

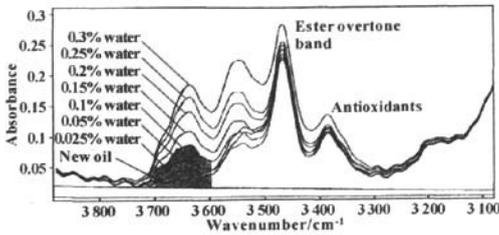


图 5 多元醇酯润滑剂中水含量的测量  
Fig 5 Water contamination measurement in polyol ester lubricating oil

如图 6 所示,水分定量中最大的干扰是在润滑剂严重降解情况下的多元醇酯润滑剂裂化 I,这个波段会与综合水分测量区域产生叠加。但这种效应只在润滑剂已经严重降解的情况下发生,而这意味着不论事实上水含量多少都需要采取维护措施了。

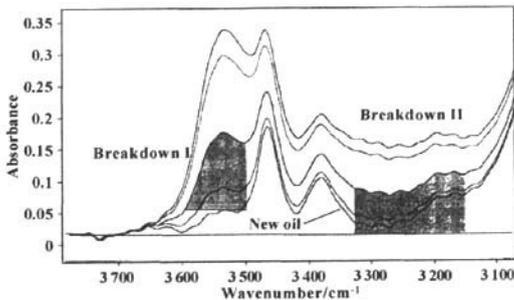


图 6 多元醇酯润滑剂中酯基团裂化的测量  
Fig 6 Ester base-stock breakdown measurements in polyol ester lubricating oil

#### 4 油中水分的红外光谱定量分析法

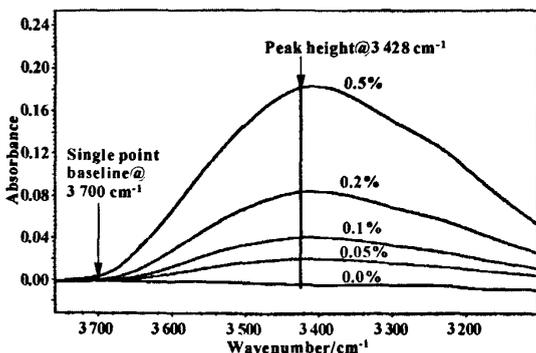


图 7 矿物油型发动机油含水量分析区域  
Fig 7 Water analysis region for mineral oil crankcase lubricating oil

下面以发动机油中的水分测量为例,介绍红外光谱法测定油中水分含量。由图 7 可以看出,发动机油中的水分在红外  $3\ 400\text{ cm}^{-1}$  左右的检测精度可达 0.05,虽然这不如卡尔·费休滴定法等检测手段敏感,但对于监测发动机油的水分污染来说,这样的精度是足够的。水分由一个以  $3\ 400\text{ cm}^{-1}$  为中心的很宽的特征区域来检测,这是由于 H—OH 的伸缩引起的。可以通过测量在  $3\ 700\text{ cm}^{-1}$  处的单点基线(见图 7)或者从  $3\ 740\text{ cm}^{-1}$  和  $3\ 120\text{ cm}^{-1}$  的两点基线以及  $3\ 428\text{ cm}^{-1}$  处的峰高来测定发动机油中的水分含量。

校准曲线通常在 0.05% ~ 0.5% (质量比)之间,但有时可能高达 1%。水含量过高时(大于 1%),用光学测量法如红外测量润滑油时矿物油型润滑油中的水分表现得非常非线性。标准油样通过往干燥的油中加水来制备,水标样应是立即制备并分析,并用超声波或机械搅动至少 15 min 以使油和水充分混合。为了减少油样瓶的干扰,应避免使用塑料瓶盛装标准油样。

因为同样具有羟基,故乙二醇会对水分的准确定量产生干扰。但是反过来,乙二醇还有其他用于检测和量化的光谱特性。因此,当存在乙二醇时,红外可以检测但不能可靠地量化水含量。但这对最终的检测结论不会造成太大的影响,因为乙二醇的污染反映了发动机有更加严重的润滑故障存在。

#### 5 红外光谱法分析油中水含量的有效性

表 1 不同水含量的样品配制

Table 1 The confected samples with different water content

添加水量/g	新油的质量/g	新油中的水量/g	总水量/g	实际水含量/( $\times 10^{-6}$ )
0.118 1	79.698 5	0.047 253	0.16 54	2 072
0.167	68.221 3	0.040 448	0.207 4	3 033
0.195 6	62.592 2	0.037 111	0.232 7	3 706
0.207 2	60.708 2	0.035 994	0.243 2	3 992

表 2 不同水含量样品的检测结果

Table 2 Test results of different water content samples

实际水含量/( $\times 10^{-6}$ )	微水实测/( $\times 10^{-6}$ )	红外实测水含量/%	红外理论水含量/%
2 072	2 247	0.18	0.17
3 033	2 950	0.23	0.24
3 706	3 048	0.29	0.25
3 992	4 042	0.31	0.34

为了对红外光谱法检测油中水分含量的有效性进行验证,配制了不同水含量的试验样品进行检测。配制样品所用新油中水含量为  $5.93 \times 10^{-4}$  (质量分数),因此配制样品中的总水量为添(下转第 119 页)

$$Q = \frac{\pi(4^2 - 2.8^2)}{4} \times 0.0005 = 0.003 \text{ mL}$$

其测量精度约为量杯测量法的66倍(量杯最高精度为0.2 mL)。

(2) 自动化程度高。整个检测过程全由计算机自动检测。

(3) 避免了人为计时与读数的误差。当测试开始时,系统自动开始计时并且伺服液压缸计算的油液为连续不断的,而当内泄漏很少时量杯测量时油液为滴状,在计算上有一定的误差。

采用伺服缸测量法测量时需考虑以下问题:

(1) 伺服缸的内泄漏。伺服液压缸缸径很小,对大缸径被测缸来说其内泄漏可忽略,同时采用双格来圈进行密封,泄漏几乎为0。另外,伺服缸必须定期校核。

(2) 截止阀的内泄漏。截止阀正常时内泄漏为0,应选择质量好的进口阀,且必须定期校核。

(3) 油液的压缩率 $\beta^{[2]}$ :

$$\beta = \frac{\Delta V}{V \Delta p}$$

式中:  $V$  为液体初始时体积;  $\Delta V$  为加压后减少的体积;  $\Delta p$  为压力差 ( $\text{N}/\text{cm}^2$ )。

通常取  $\beta = 5 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{N}$ 。当  $p < 150 \text{ N}/\text{cm}^2$  时液体的压缩率可忽略不计,因此可以认为内泄漏出来的所有油液都能无压缩地流进测量伺服缸。

(4) 油液中空气的影响。必须充分排出空气。

### 3 结束语

针对几种常用的液压缸内泄漏检测方法存在的问题,提出了液压伺服缸测量方法。与前几种测量方法相比,该方法可保证液压缸的高精度测量要求。

#### 参考文献

- [1] 王凤喜,何强,徐游,等. 液压与气动设备维修问答[M]. 北京:机械工业出版社,2002:167.
- [2] 煤炭工业部煤炭科学研究院上海研究所. 液压传动设计手册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1981:1018.

(上接第104页) 加水量和新油中的水量之和,配置样品中实际含水量则通过总水量与总质量的比来计算,如表1所列。由于红外光谱定量分析是以新油为参考油,进行差谱计算测定的,红外理论水含量的结果应是实际含水量减去新油中水含量的差值。表2是不同含水量样品的检测结果,对比表明:红外光谱检测发动机油中的水分含量结果与考虑到新油中水含量的影响后的结果非常接近。如果新油中水分含量很低(小于 $5 \times 10^{-5}$ ),则红外光谱法测定发动机油中的水分含量结果与实际油中水分含量有较好的吻合度,其检测精度对于发动机油的状态监测来说是完全足够的。

### 6 结论

(1) 通过选择合适的特征峰位以及定量计算方法,红外光谱法可以快速准确地测定油中水含量,其检测精度与蒸馏法(GB/T 260)相仿,能满足设备润滑磨损状态监测中对水分含量检测精度的要求。

(2) 在利用红外光谱检测油中水分含量时,必须注意到参考新油中水分含量以及润滑油中的固体污染物(粉尘、积碳、磨损金属颗粒)和液体污染物(乙二醇)等对检测结果的干扰影响。研究结果表明

只在当上述污染物含量高过一定程度时(如积碳含量大于10%)才会对检测结果发生干扰影响,但在实际检测过程中这种现象很少发生,通过相关检测项目也可预先发现污染物含量过高,对此可采取污染物预先过滤的办法来避免对水分含量检测结果的影响。

#### 参考文献

- [1] ASTM E2412-04 Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. 2004.
- [2] Paul Rawson, Geoff Morris. Fourier Transform Infrared (FTIR) Based Oil Condition Monitoring for Synthetic Turbine Oils[C]. Air Vehicles Division Technical Report DSTO-TR-1467, 2003. 7.
- [3] Thermo Electron Scientific Instrument Corporation. Used Lubricating Oil Analysis (P. N. 269-069400), 2003.
- [4] Jerome Obiols. Lubricant oxidation monitoring using FTIR analysis-Application to the development of a laboratory bulk oxidation test and to in-service oil evaluation[C]. 2003 JSAE/SAE International Spring Fuels and Lubricants Meeting, 2003.
- [5] 杨其明,严新平,贺石中,等. 油液监测分析现场实用技术[M]. 北京:机械工业出版社,2006.