



ООО «ВМК-Оптоэлектроника»  
Научный совет по аналитической химии РАН  
Институт автоматки и электрметрии СО РАН  
Новосибирский государственный технический университет

**Материалы XVI Международного симпозиума  
«Применение анализаторов МАЭС в промышленности»**

**Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г.**



НОВОСИБИРСК  
ИЗДАТЕЛЬСТВО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

2018

УДК 543.423:543.08:543.421  
ББК 24.4  
М 34

Материалы XVI Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, Академгородок, 14-16 августа 2018 г. / ООО «ВМК-Оптоэлектроника» [и др.]. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2018. – 226 с.

Материалы посвящены вопросам обеспечения качества химического анализа и его метрологическому обеспечению; разработке новых приборов и методик для атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного анализа веществ и материалов; созданию стандартных образцов состава; применению спектральных комплексов с анализаторами МАЭС, в том числе новых – «Гранд-ААС», «Колибри-ААС» и «Гранд-СВЧ» для одновременного многоэлементного анализа растворов; «Гранд-Глобула», «Экспресс» для прямого атомно-эмиссионного анализа твёрдых металлических и порошковых проб; «Гранд Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; «Гранд-Эксперт» для экспресс-анализа металлов и сплавов; новым линейкам фотодетекторов и анализаторам МАЭС на их основе; новым математическим методам и программному обеспечению для обработки атомно-эмиссионных и атомно-абсорбционных спектров.

Представленные работы направлены на развитие приборного и методического обеспечения методов атомного спектрального анализа, в том числе нового способа одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа растворов, а также перспективного способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа природных порошковых проб.

Для специалистов в области аналитической химии, оптического спектрального анализа, а также аспирантов и студентов старших курсов химических и физических факультетов.

Материалы публикуются в авторской редакции.

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

О. В. Пелипасов<sup>1,2</sup>, А. Н. Путьмаков<sup>1,2</sup>

1 – Институт автоматики и электрометрии СО РАН

2 – ООО «ВМК – Оптоэлектроника»

E-mail: pelipasov@gmail.com

### *Аннотация*

В статье показана возможность использования многоканального спектрометра «Экспресс» производства «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов в моторном масле с источником микроволновой плазмы. Показано влияние добавки воздуха в промежуточный поток горелки для устранения молекулярных интерференций и образования налета углерода на инжекторе горелки.

Моторные масла широко используются в автомобильных, авиа, судовых двигателях и агрегатах и эксплуатируются в тяжелых условиях, при крайне низких и высоких температурах, в условиях переменного давления, 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, используется для планирования профилактического обслуживания машин. При своевременном выявлении изношенных деталей минимизируется время простоя техники и ущерб, вызванный отказом двигателя, снижается эксплуатационная стоимость техники.

Для экспресс анализа элементов в моторном масле применяется метод ASTM D5185-09, который предполагает разбавление пробы масла керосином или иным растворителем, градуировочные графики строят с помощью металлоорганических государственных стандартных образцов (ГСО). Методика анализа включает анализ 22 элементов с концентрациями от 0,5 до 9000 мг/кг. Список элементов, индикаторов износа, и их возможный источник происхождения приведены 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, т.к. увеличение или уменьшение содержания требует различных действий.

Табл. 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

Табл. 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 сгорания, дымоподавитель
P	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидант
S	Мультифункциональный компонент
Si	Пеногаситель
Zn	Противоизносное, ингибитор коррозии, антиоксидантное

Метод ASTM D5185-09 предполагает использование спектрометра с аргоновой индуктивно-связанной плазмой для определения содержания металлов в масле. В данной статье представлены результаты определения содержания металлов в моторном масле, с использованием нового, простого в эксплуатации и эффективного в анализе атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновым (СВЧ) возбуждением плазмы.

Источник возбуждения спектров МП-АЭС [2] генерирует плазму на азоте с помощью микроволнового возбуждения, используя специальную 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. Поджиг плазмы осуществлялся высоковольтной искрой, введённой в промежуточный поток газа горелки. Холодный хвост плазмы удалялся с оптического пути воздушным ножом. В качестве спектрометра использовалась стандартная конфигурация многоканального спектрометра «Экспресс» с дифракционной решёткой с 1800 шт/мм [3]. Спектр регистрировали с помощью 2 анализаторов МАЭС, состоящих из 10 кристаллов БЛПП-369-М1 каждый [4]. Спектрометр позволяет регистрировать одновременно весь спектральный диапазон в области 190 – 360 нм и 390 – 540 нм. В измерениях использовался аксиальный обзор плазмы с горизонтально расположенной плазменной горелкой. Обработка спектров излучения осуществлялась в программе «Атом».

Для анализа органических растворов устанавливают параметры измерений в соответствии с табл. 3.

Табл. 3. Параметры измерений

Наименование параметра	Значение
Количество реплик	3
Время промывки, с	25 – 40
Время измерения спектра, с	15
Мощность плазмы, Вт	1000
Скорость вращения перистальтического насоса во время промывки, об/мин	60
Скорость вращения перистальтического насоса во время измерений, об/мин	5
Время успокоения плазмы при переходе от измерений одной пробы к другой, с	10
Расход распылительного потока газа, л/мин	0,5
Расход вспомогательного потока л/мин	Воздух: 0,2 – 1
Расход охлаждающего потока, л/мин	12

В промежуточный поток горелки вводят воздух для устранения осаждения углерода на инжекторе горелки и уменьшения молекулярный полос в спектре, образованной молекулами

CN и C<sub>2</sub>. На рис. 1 показаны спектры этилового спирта без добавления в промежуточный поток горелки воздуха – а) и с добавлением 0,5 л/мин воздуха – б). В зависимости от расхода промежуточного потока газа возможно значительно снизить интенсивности молекулярных полос.

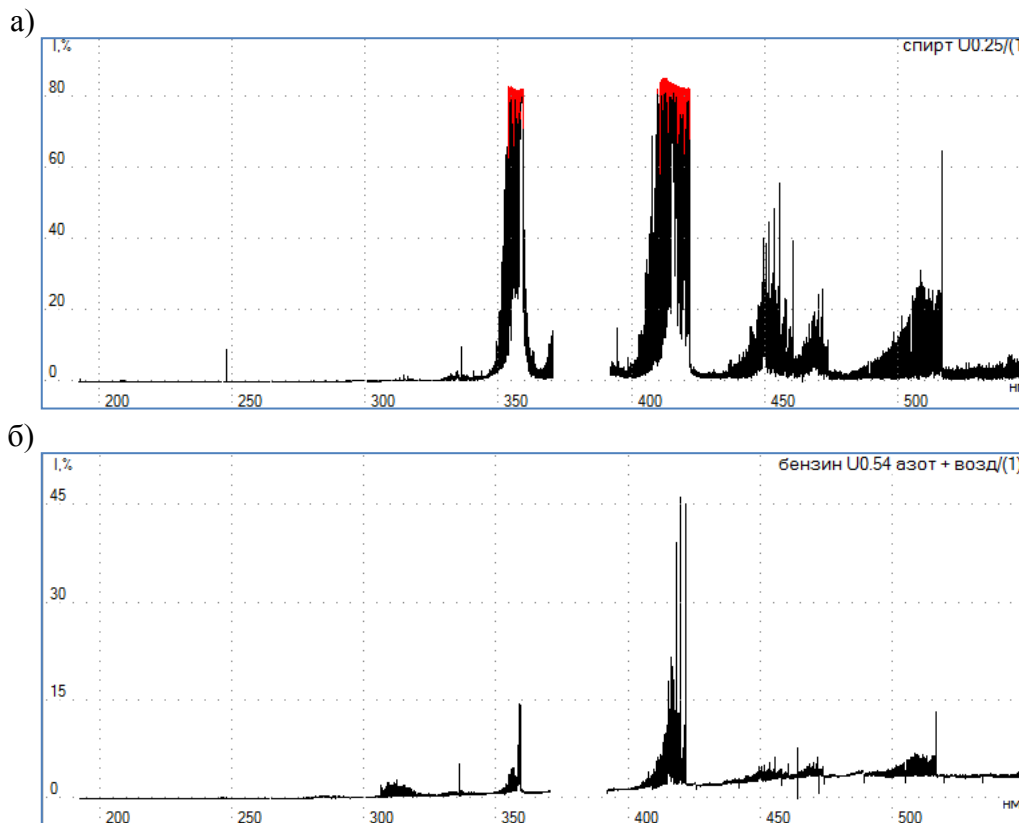


Рис.1. Устранение влияния молекулярных полос CN и C<sub>2</sub>, на определение и поиск аналитических линий спектров металлов в моторном масле

Для выполнения измерений были подготовлены керосин ос.ч., базовое масло и многоэлементные стандарты масла, предоставленные аналитической лабораторией Западно - Сибирской железной дороги – филиала ОАО «РЖД» (г. Новосибирск), который используют для анализа металлов в отработанном масле в электрической дуге. Стандарты готовят путём добавления мелкодисперсных истертых порошков солей металлов Al, Cr, Cu, Fe, Pb, Sn, Si с концентрациями от 5 до 600 мг/кг. Базовое масло используется для приготовления холостого калибровочного раствора и для устранения различий по вязкости между образцами. Перед использованием образцов сравнения (ОС) необходимо в течение 4 часов перемешивать ёмкости с маслом.

Для подготовки холостого раствора необходимо взвесить 5 грамм базового масла и разбавить керосином в 10 раз. ОС для градуировки спектрометра готовятся аналогично. В качестве контрольного образца использовался ОС из другого комплекта образцов сравнения.

Длины волн выбирались в соответствии с рекомендациями ASTM D5185-09 для некоторых элементов, либо сильные линии характерные для микроволновой плазмы, свободные от спектральных наложений. Следует отметить, что энергия возбуждения в микроволновой плазме меньше, чем в ИСП, вследствие чего, аналитические линии полностью не совпадают с линиями ИСП. Однако, это не является ограничением использования метода, так как он позволяет использовать другие спектральные линии элементов, удовлетворяющих характеристикам погрешностей, допускающих методикой ASTM D5185-09.

Калибровочные графики построены по стандартным растворам с содержанием от 5 до 600 мг/кг представлены на рис. 2. Контрольные растворы измерены в этой же сессии

измерений. Измеренное содержание по каждому элементу сравнивалось с ожидаемым значением. Результаты приведены в табл. 5.

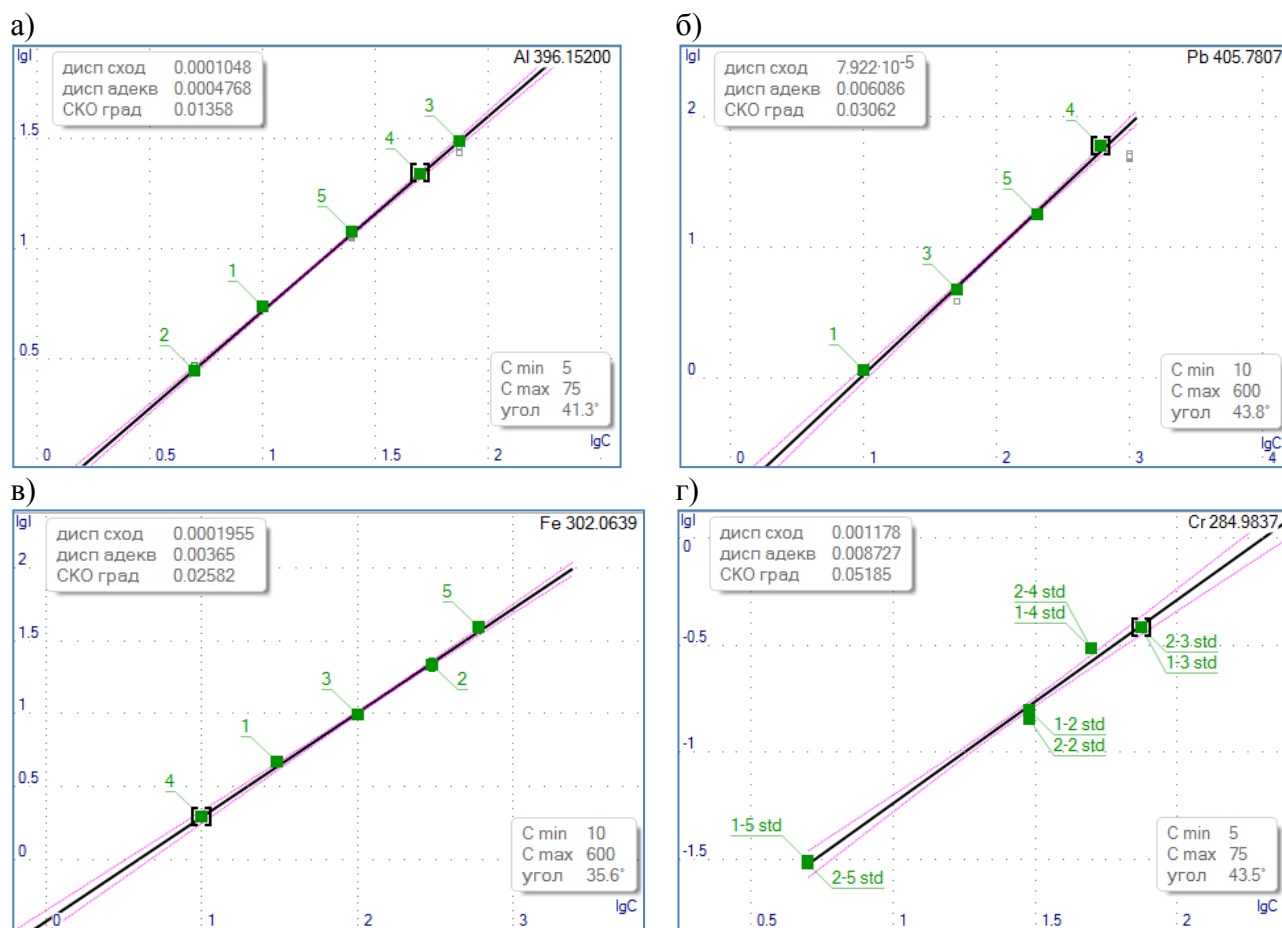


Рис. 2. Примеры градуировочных графиков:  
а) – Al, б) – Pb, в) – Fe и г) – Cr с контрольными образцами

Табл. 5. Результаты анализа контрольных образцов

Элемент/ Длина волны, нм	C, мг/кг по ASTM D5185-09	C, мг/кг в контрольном образце	Найдено, мг/кг	СКО трёх реплик, %
Al /396,15	6 – 40	30	30,9	0,9
Cr /284,98	1 – 40	5	4,8	0,6
Cu /324,75	2 – 160	50	49	0,6
Fe /302,06	2 – 140	10	9,8	0,1
Pb /283,31	10 – 160	10	10,3	0,3
Sn /286,33	10 – 40	30	28,6	0,5

По всем элементам результаты анализа характеризуются низким значением среднеквадратического отклонения (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 %).

На основании правильности результатов анализа и стабильности аналитического сигнала спектрометр «Экспресс» с источником возбуждения микроволновой плазмы может решать задачу анализа металлов износа в моторных маслах, в соответствии с методикой ASTM D5185-09. Добавление в промежуточный поток горелки воздуха снижает спектральные интерференции молекулярных полос и предотвращает осаждение углерода на

инжекторе горелки. Стабильность результатов значительно улучшена с использованием специального распылителя для органических растворов, который дополнительно справляется с проблемой блокировки распылителя твердыми частицами из растворов отработанного масла.

#### **Литература**

1. *Nadkarni R. A.* Guide to Astm Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants // ASTM Manual Series, 2000. – 389 с
2. *Путьмаков А.Н., Пелипасов О.В., Максимов А.Ю., Боровиков В.М., Чернов К.Н.* Разработка источника микроволновой плазмы для атомно-эмиссионного спектрального анализа растворов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 81, № 1(II). – С. 117-121.
3. *Путьмаков А.Н., Попков В.А., Печуркин В.И.* «Экспресс» – новый спектрометр для АЭСА // Труды X Международного симпозиума «Применение МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2009, С. 74-75.
4. *Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р.* Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67, № 7. С. 697-707.