

DOI: 10.15593/24111678/2017.02.10

УДК 535.343.3

**А.А. Хазиев, А.В. Лаушкин, А.В. Постолиг,
Л.С. Васильева, Б.С. Борисов**

Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет, Москва, Россия

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ МОТОРНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С РАЗЛОЖЕНИЕМ В РЯД ФУРЬЕ

Приведены показатели работавшего моторного масла, определяющие его работоспособность и остаточный ресурс. Дан анализ экспресс-методов оценки качества моторного масла. К ним относятся ультрафиолетовая спектроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, атомно-адсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ядерный магнитный резонанс и ИК-спектроскопия. Описаны возможности и преимущества анализа работавших моторных масел на основе инфракрасной спектроскопии с разложением в ряд Фурье. Приведена спектрограмма работавшего моторного масла. Рассмотрены количественные и качественные показатели работавших моторных масел, определяемые с использованием инфракрасной спектроскопии с разложением в ряд Фурье: содержание воды, сажи, антифриза, топлива, карбонильного окисления, нитрование и сульфатирование, деградация присадок различного назначения, а также содержание ароматических углеводородов. Описана процедура оценки каждого из этих показателей.

Ключевые слова: моторное масло, анализ, экспресс-методы, инфракрасная спектроскопия, преобразование Фурье, ресурс.

**A.A. Khaziev, A.A. Laushkin, A.V. Postolit,
L.S. Vasil'eva, B.S. Borisov**

Moscow State Automobile and Road Technical University,
Moscow, Russian Federation

QUICK ANALYSIS OF ENGINE OILS BASED ON FAST FOURIER TRANSFORMATION SPECTROSCOPY

In the article is given an analysis of express methods for evaluation for motor oils quality. These include: UV-spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, atomic adsorption spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry, nuclear magnetic resonance, and IR spectroscopy. The possibilities and advantages of analysis for worked engine oils based on IR spectroscopy with FFT are described. A spectrogram of the engine oil used is given. The quantitative and qualitative characteristics of the engine worked oils are determined by using FFT: content of water, soot, antifreeze, fuel; carbonyl oxidation; nitration and sulfation; degradation of additives for various purposes and content of aromatic hydrocarbons. The procedure for evaluating each of these indicators is described.

Keywords: engine oil, analysis, express methods, infrared spectroscopy, FFT, resource.

В процессе эксплуатации автомобиля качество моторного масла постепенно изменяется. Это вызвано процессами окисления базы, срабатыванием присадок, загрязнением масла продуктами неполного сгорания топлива, частицами износа и т.д. [1, 2]. Несмотря на то что производители автомобильной техники указывают определенный ресурс масла, при сложных условиях эксплуатации смазочный материал теряет свои свойства значительно раньше. Чтобы оценить работоспособность моторного масла и его остаточный ресурс, необходимо измерить его физико-химические показатели, такие как кинематическая вязкость, щелочное и кислотное числа, температура вспышки в открытом тигле, содержание воды и др. [3]. Для их определения используются стандартные методики, которые являются достаточно трудоемкими, требуют наличия лабораторного оборудования, реактивов и квалифицированного персонала [4].

Для быстрой оценки работоспособности моторного масла, например в условиях автотранспортного предприятия, существуют экспресс-методы. Их преимущество заключается в малой трудоемкости, невысокой себестоимости анализа и возможности проведения анализа неквалифицированным персоналом.

Так же, как и при лабораторных испытаниях, при экспресс-анализе для определения работоспособности моторного масла необходимо использовать для каждого показателя свой метод.

Для экспресс-оценки моторных масел целесообразно применять методы аналитической химии. К ним относятся ультрафиолетовая спектроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, атомно-адсорбционная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, ядерный-магнитный резонанс и ИК-спектроскопия.

Ультрафиолетовая спектроскопия на сегодняшний день широко распространена. Однако она имеет такие недостатки, как наложение спектров и их недостаточная избирательность. С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии можно определить только элементный состав, но не соединения, характеризующие химические превращения в моторном масле. Атомно-адсорбционный метод предполагает сжигание образца с ацетиленом, что предъявляет определенные требования к помещению. Метод ICP требует химически чистого аргона.

Спектрометры ядерно-магнитного резонанса – одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется десятками миллионов рублей. Наиболее доступным и информативным является метод

поглощения излучения в инфракрасном спектре с последующим разложением в ряд Фурье.

ИК-спектроскопия – раздел оптической спектроскопии, включающий исследование, получение и применение спектров испускания, поглощения и отражения в ИК-области спектра. ИК-спектры получают и исследуют теми же методами, что и соответствующие спектры в видимой и УФ-областях, но используют спектральные приборы, предназначенные для исследований в ИК-области, снабженные обычно зеркальной фокусирующей оптикой и приемниками, чувствительными к ИК-излучению. Инфракрасная спектроскопия занимается главным образом изучением молекулярных спектров, так как в ИК-области расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Кроме того, в инфракрасной спектроскопии исследуются спектры излучения атомов и ионов, возникающих при переходах между близкими уровнями энергии, спектры отражения и поглощения кристаллов и других твердых тел, спектры испускания ряда молекул, полупроводниковых и молекулярных лазеров и т.д. [5].

На сегодняшний день инфракрасная спектроскопия представляет собой перспективный инструмент анализа химических соединений и дает возможность получить такие важные характеристики моторных масел, как щелочное и кислотное числа, содержание топлива, наличие присадок и др. В прошлом этот метод применялся для контроля качества смазочных материалов в процессе эксплуатации различных механизмов. Однако использование возможностей, заключающихся в этом методе, ограничивалось неспособностью извлечь полную информацию, содержащуюся в инфракрасном спектре.

Измеряемые по инфракрасным Фурье-спектрам параметры определяются как химической деградацией масла пакета присадок, так и его загрязнением. Анализ одного образца требует 0,5 г пробы масла и занимает не более 2 мин.

ИК-спектр моторного масла представляет собой сложную картину накладывающихся, порой трудноразрешимых полос, обусловленных большим разнообразием составляющих его компонентов. Методика, описанная в ASTM E2412 «Стандартная методика мониторинга состояния смазок, находящихся в эксплуатации, методом анализа трендов с помощью инфракрасной спектрометрии на основе преобразования Фурье», позволяет определять следующие количественные и качественные показатели в работавших моторных маслах: содержание воды, са-

жи, антифриза, топлива, карбонильного окисления, нитрование и сульфатирование, деградация присадок различного назначения, а также содержание ароматических углеводородов [6].

Рассмотрим отдельные показатели.

1. Степень карбонильного окисления. Подвергаясь воздействию кислорода воздуха в условиях высокой температуры, моторное масло окисляется с образованием различных соединений, содержащих карбонильную группу, в том числе и карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты способствуют повышению кислотности масла, истощают присадки, присутствующие в масле, и вызывают коррозию деталей и механизмов. Степень карбонильного окисления является прекрасным индикатором деградации смазочного материала. Интенсивное карбонильное окисление, превышающее браковочный показатель, указывает на перегрев двигателя или на истощение антиоксидантных присадок в случае превышения срока замены масла. Карбонильное окисление определяется по величине пика поглощения на волновых числах $879\text{--}966\text{ см}^{-1}$.

2. Нитрование. Оксиды азота, образующиеся при сгорании азота, входящего в состав топливовоздушной смеси, взаимодействуют с маслом. Нитрование увеличивает вязкость масла и является главной причиной образования отложений на рабочих поверхностях двигателя. Кроме того, высокий уровень нитрования указывает на неоптимальное соотношение топливо – воздух, неправильный выбор момента зажигания, избыточную нагрузку, повышенную рабочую температуру двигателя или ухудшение уплотнений в цилиндро-поршневой группе двигателя. Пик поглощения азотосодержащими соединениями находится в диапазоне $1650\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

3. Сульфатирование. Оксиды серы образуются при сгорании соединений серы, присутствующих в топливе. Эти оксиды реагируют с водой, также образующейся в процессе сгорания [7, 8], с образованием сернистой и серной кислот [9]. Сернистая и серная кислоты нейтрализуются присадками в масле, образуя неорганические сульфаты. Значительный рост содержания сульфатов может указывать на высокое содержание серы в топливе, неполное сгорание рабочей смеси, пониженную температуру двигателя или сильное уменьшение содержания противоизносной присадки. Диапазон поглощения ИК-волн сульфатами – $1180\text{--}1120\text{ см}^{-1}$.

4. Окисление базового масла. Некоторые моторные масла содержат высокую долю синтетических сложных эфиров. Сложные эфиры

в присутствии воды и кислот подвергаются гидролизу, что приводит к увеличению кислотности масла и образованию кристаллов исходного высокомолекулярного спирта, что служит причиной засорения фильтров. Кислородсодержащие присадки поглощают волны в диапазоне 1800–1670 см^{-1} .

5. Уменьшение содержания противоизносной присадки. Очень часто противоизносной присадкой является диалкилдитиофосфат цинка. Эти присадки постепенно срабатываются при работе моторного масла. Скорость срабатывания может увеличиваться в присутствии воды.

Значительная деградация противоизносной присадки указывает на избыточную нагрузку двигателя или попадание воды в масло, например, при утечке охлаждающей жидкости или эксплуатации непрогретого двигателя. Количество диалкилдитиофосфата цинка определяется величиной пика 1025–960 см^{-1} .

Инфракрасная спектроскопия также позволяет определить загрязнители моторного масла.

6. Сажа. Частицы сажи являются результатом неполного сгорания дизельного топлива и, поскольку они слишком малы (0,45–1,2 $\mu\text{м}$), чтобы задерживаться фильтром, остаются диспергированными в масле. Содержание сажи увеличивается непрерывно до тех пор, пока не достигнет предельного уровня, который зависит от типа масла. Обычно дизельные масла допускают более высокие уровни сажи, чем масла для бензиновых двигателей. Высокий уровень сажи может указывать на неполное сгорание топлива из-за неоптимального соотношения топливо – воздух, засорения воздушного фильтра или превышения интервала замены моторного масла. Сажа поглощает широкий диапазон волн. Для ее оценки измеряют высоту линии на волновом числе 2000 см^{-1} .

7. Вода и гликоль. Одновременное присутствие воды и гликоля указывает на утечку низкозамерзающей охлаждающей жидкости из системы охлаждения. Очень важно диагностировать эту проблему как можно раньше, чтобы избежать серьезных неприятностей. Присутствие одной лишь воды может быть результатом ее конденсации из-за пониженной рабочей температуры двигателя [7, 8]. Содержание воды определяется по уширенному спектральному компоненту вблизи точки 3400 см^{-1} , которое вызвано наличием гидроксильной группы (–ОН). Этиленгликоль мешает точному количественному определению воды в масле. Для количественного определения гликоля измеряют пик на волновом числе 883 см^{-1} [10].

8. Несгоревшее топливо. Наличие топлива в моторном масле определяется не только уровнем загрязнения, но и содержанием в топливе ароматических углеводородов. Содержание ароматических углеводородов зависит от вида топлива, поэтому калибровка прибора проводится отдельно для бензина и дизельного топлива. Содержание топлива в масле влияет на температуру вспышки. Этот метод позволяет определять только летучие компоненты топлива. Инфракрасный метод позволяет количественно измерять содержание топлива, накопившегося в моторном масле. Присутствие топлива в работавшем масле свидетельствует о неполном сгорании топлива из-за неоптимального соотношения топливо – воздух, засорении воздушного фильтра, проблеме с зажиганием, превышении интервала замены масла. Пик поглощения при определении содержания в масле бензина – $755\text{--}745\text{ см}^{-1}$; для дизельного топлива – $815\text{--}805\text{ см}^{-1}$.

Спектрограмма работавшего моторного масла с нанесенными областями поглощения ИК-волн различными соединениями представлена на рисунке.

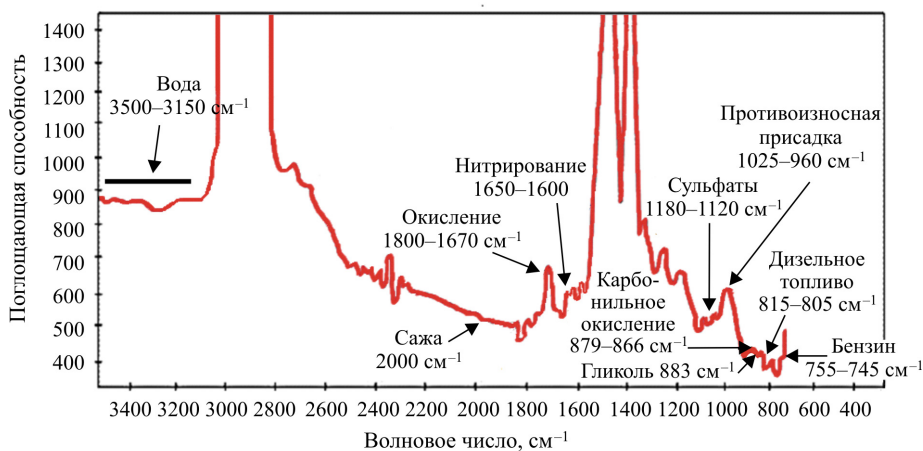


Рис. Спектрограмма работавшего моторного масла

В ходе исследований, проведенных в лаборатории МАДИ-ХИМ, была проведена серия лабораторных испытаний моторных масел, соответствующих требованиям последних спецификаций, и подтверждена применимость методики для анализа моторных масел для современных автомобильных двигателей.

В результате проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Анализ масел методом инфракрасной спектроскопии имеет ряд преимуществ, таких как достаточная точность результатов, мобильность прибора, низкая стоимость исследования, отсутствие необходимости применения реактивов, малая трудоемкость испытания, возможность проведения испытаний в полевых условиях, отсутствие необходимости в высокой квалификации оператора.

2. Метод обладает универсальностью, поскольку может быть применен не только для моторных, но и для трансмиссионных, гидравлических, турбинных, компрессорных и трансформаторных масел.

3. С помощью данного метода можно исследовать как свежие, так и работавшие масла на минеральной и синтетической основах.

4. Систематический анализ моторных масел в процессе эксплуатации автомобиля позволяет контролировать состояние силового агрегата и дать рекомендации по своевременной замене смазочного материала.

5. Необходимо собирать и систематизировать результаты лабораторных исследований моторных масел и уточнять калибровочные зависимости для физико-химических показателей, описывающих качество современных моторных масел.

Список литературы

1. Хазиев А.А., Лаушкин А.В., Горина Е.Б. Причины изменения свойств моторного масла // Грузовик. – 2013. – № 6. – С. 15–16.

2. Хазиев А.А. Причины снижения ресурса моторного масла при эксплуатации современных легковых автомобилей // Вестник Моск. автомоб.-дорож. гос. техн. ун-та. – 2012. – № 4 (31). – С. 6–10.

3. Хазиев А.А. Разработка механизма оценки состояния работавшего моторного масла по физико-химическим показателям // Вестник Моск. автомоб.-дорож. гос. техн. ун-та. – 2014. – № 4 (39). – С. 11–17.

4. Васильева Л.С. Эксплуатационные материалы для подвижного состава автомобильного транспорта: учеб. для вузов. – М.: Наука, 2014. – 423 с.

5. Физическая энциклопедия: в 5 т. Т. 2. Добротность – магнитооптика / под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1990. – 703 с.

6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справ. материалы. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.

7. Лаушкин А.В., Хазиев А.А. Количественная оценка попадания воды в моторное масло из атмосферного воздуха при эксплуатации автомобиля // Автотранспортное предприятие. – 2015. – № 7. – С. 40–42.

8. Лаушкин А.В., Хазиев А.А. Причины обводнения моторного масла в эксплуатации // Вестник Моск. автомоб.-дорож. гос. техн. ун-та. – 2012. – № 1 (28). – С. 63–67.

9. Лаушкин А.В., Хазиев А.А. Теоретические аспекты изменения щелочного числа моторного масла при работе силовой установки // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. – 2014. – № 1. – С. 88–94.

10. ASTM E2412-10. Стандартная методика мониторинга состояния смазок, находящихся в эксплуатации, методом анализа трендов с помощью инфракрасной спектроскопии на основе преобразования Фурье (FT-IR). – М.: Интерстандарт, 2010. – 59 с.

References

1. Khaziev A.A., Laushkin A.V., Gorina E.B. Prichiny izmeneniia svoistv motornogo masla [Causes of changing of engine oils properties]. *Gruzovik*, 2013, no. 6, pp. 15-16.

2. Khaziev A.A. Prichiny snizheniia resursa motornogo masla pri ekspluatatsii sovremennykh legkovykh avtomobilei [Causes decrease of engine oil resource during exploitation recent passenger cars]. *Vestnik Moskovskogo avtomobil'no-dorozhnogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, no. 4 (31), pp. 6-10.

3. Khaziev A.A. Razrabotka mekhanizma otsenki sostoianiia rabotavshego motornogo masla po fiziko-khimicheskim pokazateliyam [Development of a mechanism for worked engine oil condition evaluation by physical and chemical indicators]. *Vestnik Moskovskogo avtomobil'no-dorozhnogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2014, no. 4 (39), pp. 11-17.

4. Vasil'eva L.S. Ekspluatatsionnye materialy dlia podvizhnogo sostava avtomobil'nogo transporta: uchebnyk dlia vuzov [Motor fuels and technical lubricants for motor transport: textbook for high schools]. Moscow: Nauka, 2014. 423 p.

5. Fizicheskaia entsiklopediia: v 5 tomakh. [Physical encyclopedia in five volumes]. Ed. A.M. Prokhorov. Moscow: Sovetskaia entsiklopediia, 1990, Vol. 2. 703 p.

6. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii: Spravochnye materialy [IR spectra of the main classes of organic compounds: Reference materials]. Ed. B.N Tarasevich. Moscow: Moskovskii gosudarstvennyi universitet imeni M.V. Lomonosova, 2012. 55 p.

7. Laushkin A.V., Khaziev A.A. Kolichestvennaia otsenka popadaniia vody v motornoe maslo iz atmosfernogo vozdukha pri ekspluatatsii avtomobilia [Quantification of water ingress into engine oil from ambient air during vehicle exploitation]. *Avtotransportnoe predpriiatie*, 2015, no. 7, pp. 40-42.

8. Laushkin A.V., Khaziev A.A. Prichiny obvodneniia motornogo masla v ekspluatatsii [Causes of flooding of engine oil during exploitation]. *Vestnik Moskovskogo avtomobil'no-dorozhnogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2012, no. 1 (28), pp. 63-67.

9. Laushkin A.V., Khaziev A.A. Teoreticheskie aspekty izmeneniia shchelochnogo chisla motornogo masla pri rabote silovoi ustanovki [Theoretical aspects of the TBN changing of engine oils during power plant operation]. *Transport. Transportnye sooruzheniia. Ekologiya*, 2014, no. 1, pp. 88-94.

10. ASTM E2412-10 Standartnaia metodika monitoringa sostoianiia smazok, nakhodiashchikhsia v ekspluatatsii, metodom analiza trendov s pomoshch'iu infrakrasnoi spektrometrii na osnove preobrazovaniia Fur'e (FT-IR) [Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry]. FGU «KVF «Interstandart». 59 p.

Получено 22.03.2017

Об авторах

Хазиев Анвар Асхатрович (Москва, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта и автосервис», руководитель испытательной лаборатории МАДИ-ХИМ, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Лаушкин Андрей Вячеславович (Москва, Россия) – старший преподаватель кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта и автосервис», ведущий инженер лаборатории МАДИ-ХИМ, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64, e-mail: lav82@mail.ru).

Постолиит Анатолий Владимирович (Москва, Россия) – доктор технических наук, профессор кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта и автосервис», Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Васильева Лариса Степановна (Москва, Россия) – кандидат технических наук, профессор кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта и автосервис», Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Борисов Борис Сергеевич (Москва, Россия) – магистрант кафедры «Эксплуатация автомобильного транспорта и автосервис», инженер лаборатории МАДИ-ХИМ, Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (125319, г. Москва, Ленинградский пр., 64, e-mail: madi-chim@mail.ru).

About the authors

Anvar A. Khaziev (Moscow, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Operation of Automobile Transport and Auto Service, Head of Test Laboratory MADI-CHEM, Moscow State Automobile and Road Technical University (64, Leningradskii av., Moscow, 125319, Russian Federation, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Andrei V. Laushkin (Moscow, Russian Federation) – Senior Lecturer, Department of Operation of Automobile Transport and Auto Service, Senior Engineer of Test Laboratory MADI-CHEM, Moscow State Automobile and Road Technical University (64, Leningradskii av., Moscow, 125319, Russian Federation, e-mail: av82@mail.ru).

Anatolii V. Postolit (Moscow, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Department of Operation of Automobile Transport and Auto Service, Moscow State Automobile and Road Technical University (64, Leningradskii av., Moscow, 125319, Russian Federation, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Larisa S. Vasil'eva (Moscow, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Professor, Department of Operation of Automobile Transport and Auto Service, Moscow State Automobile and Road Technical University (64, Leningradskii av., Moscow, 125319, Russian Federation, e-mail: madi-chim@mail.ru).

Boris S. Borisov (Moscow, Russian Federation) – Master Student, Department of Operation of Automobile Transport and Auto Service, Engineer of Test Laboratory MADI-CHEM, Moscow State Automobile and Road Technical University (64, Leningradskii av., Moscow, 125319, Russian Federation, e-mail: madi-chim@mail.ru).