

基于旋转盘电极(RDE)技术的 原子发射光谱分析法 在油液监测行业中的应用

简介

采用原子发射光谱法 (OES) 测定油样中各种磨损、污染及添加剂元素的浓度等级 (单位是PPM,百万分之一) 是当代油液监测技术中最基础的内容之一。在油液分析实验室中,对于所有被测油样而言,多元素光谱分析是最核心的检测内容。本文针对基于旋转盘电极法的原子发射光谱技术及其在油液监测行业中的应用进行了详细阐述。

第二次世界大战结束后,美国科罗拉多州丹佛市的铁路部门便开展了针对柴油发动机机油进行原子发射光谱分析的相关工作,他们通过两个石墨电极间产生的高压电弧实现了对被测油样中各种元素原子的激发,然后对激发出的各元素的特征谱线进行分析研究。目前,油液元素光谱分析技术 (油料光谱仪或油料光谱分析仪) 被广泛应用于各种闭环润滑系统的油液监测工作中,采用闭环润滑系统的设备包含气轮机、柴/汽油发动机、传动系统、齿轮箱、压缩机及液压系统等。典型的分析流程为:从受控设备的润滑回路中抽取部分油样,使用光谱分析仪分析被测油样中的表征磨损、污染及添加剂的各种元素成份及其浓度,通过参照历史数据及已经设定的报警限,对设备的润滑、污染及磨损状态进行测定和评估。基于该分析结果,设备维护管理人员可以及早采取相应的应对措施,有效降低设备的运行风险。

润滑系统中,相对移动的两个工件表面会产生微小的磨损颗粒,通过光谱分析仪对设备进行磨损分析的实质是分析这些微小磨损颗粒的元素成分及浓度。作为检测媒质,设备正在使用的润滑油液中包含了设备磨损产生的微小颗粒,这些颗粒的浓度与设备的磨损程度成对应关系。一般而言,像腐蚀、严重磨损及烧蚀等异常状况的出现会直接导致某些元素的浓度大幅升高。油液污染、混用及老化状态是通过监测被测油样中的污染元素或者添加剂元素变化情况进行识别和测定的。将元素分析结果与设备关键零部件的设计选材结合起来进行综合分析,还可以直接判断设备的磨损位置。表1中列出了油液元素光谱分析结果中的典型被测元素及其来源。

那么,油液原子发射光谱分析仪(油料光谱仪或油料元素光谱分析仪)是如何工作的呢?

元素	发动机油, 传动油, 齿轮油	液压油	冷却液
铝, Al	发动机的活塞或者油箱, 外壳, 轴承表面, 油泵, 止推片	油泵, 止推片, 油箱	冷却管, 管路, 温控系统, 玻板
钡, Ba	合成油的添加剂	添加剂	无意义
硼, B	冷却液泄露, 添加剂	冷却液泄露, 添加剂	pH缓冲剂, 抗腐蚀性剂
钙, Ca	分散剂, 水基冷却液, 大气污染	分散剂, 水基冷却液, 大气污染	硬水结垢
铬, Cr	活塞, 活塞缸壁, 排气阀, 冷却液泄露	主轴, 合金不锈钢	抗腐蚀添加剂
铜, Cu	铜锌合金或者铜锡合金部件. 轴承, 轴套, 止推盘, 油冷系统, 添加剂	轴套, 止推盘, 油冷系统	散热器, 油冷系统, 加热器
铁, Fe	最常见的磨损元素. 缸套, 阀门顶杆 摇臂, 轴承, 曲轴, 凸轮轴, 腕销, 外壳	液压缸, 齿轮, 连杆	缸套, 水泵, 气缸座/头
铅, Pb	轴承, 轴套, 密封圈, 焊接过程产物 润滑脂或汽油泄露	轴套	焊接过程产物, 油冷系统, 加热器
镁, Mg	飞机或船舶的发动机外壳, 添加剂	添加剂, 外壳	铸造合金
钼, Mo	活塞环, 添加剂, 冷却液泄露	添加剂, 冷却液污染	抗空蚀添加剂
镍, Ni	轴承合金材料, 汽门, 气轮机叶片	无意义	无意义
磷, P	抗磨添加剂	抗磨添加剂	pH缓冲剂
钾, K	冷却液泄露, 空气污染	冷却液泄露, 空气污染	pH缓冲剂
硅, Si	空气中的灰尘, 密封圈, 冷却液泄露, 添加剂	空气中的灰尘, 密封圈, 冷却液泄露, 添加剂	抗泡剂及抗腐蚀添加剂
银, Ag	轴承滚轴支架(镀银) EMD柴油发动机的活塞销衬套 油冷管路中的银钎焊接头	冷却管路中的银钎焊接头	无意义
钠, Na	冷却液泄露, 海上装备的润滑脂或者海水污染, 添加剂	冷却液泄露, 添加剂, 海上装备的润滑脂或者海水污染	抗老化剂
锡, Sn	轴承, 活塞环, 密封圈, 焊接部位	轴承磨损	无意义
钛, Ti	气轮机轴承磨损, 气轮机叶片 压缩机轮盘	无意义	无意义
锌, Zn	抗磨添加剂	抗磨添加剂	黄铜材料零部件的磨损

表1. 油液光谱分析结果中
各种元素的典型来源

光谱分析法的原理

光谱分析技术是指对被测材料中存在的各种元素进行识别和定量分析的检测方法。每种元素都具有独特的原子结构，在外界能量激发作用下，每种原子会发射出特定波长(或颜色)的光(称作特征谱线)。自然界中不存在两种不同元素的特征谱线完全重合的情况。因此，可以通过识别特征谱线实现对不同原子(元素)的识别。同时，特征谱线的强度与被测材料中对应的元素的浓度成正比，因此，可以通过测定谱线强度实现元素浓度的测定。由于被测材料不可能由单一元素构成，在激发状态下会发射出多种波长的光，还需要通过棱镜等分光器件，把各种波长的光分散开，以便对逐条谱线进行分析。

这些特征谱线与特定的原子结构(元素)一一对应。针对氢元素而言，其原子序数为1，其发射光谱也非常简单(见图1)。但是，原子序数为26的铁元素，其外层电子会出现多种跃迁情况，其发射光谱会变得更加复杂一些(见图2)。当被测物质中存在一种以上的元素成份时，谱图中会出现与每种元素对应的各种波长的系列谱线。必须将这些谱线分开，以实现目标元素的识别和定量分析。光谱分析过程中，通常仅仅选取其多条特征谱线中的一条，实现对某一元素成份及其浓度的测定。该谱线的选择需要综合考虑谱线的强度(也称光密度)及其与其他元素特征谱线的干涉情况。因此，每台原子发射光谱仪都包含一整套复杂的光学系统，光学系统的精度和可靠性直接决定了光谱仪的精度和可靠性。



图 1. 氢元素的发射光谱

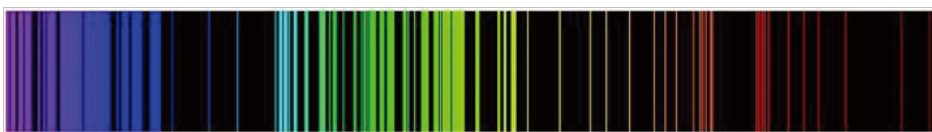


图 2. 铁元素的发射光谱

基于旋转盘电极技术的原子发射光谱分析法 (RDE OES)

用于对原子激发状态下产生的发射光谱进行分析的光谱仪称为原子发射光谱仪。所有原子发射光谱仪包含三个核心部件,分别是:

1. 激发源 - 将外界能量施加到被测样品上。
2. 光学系统 - 区分及识别发射光谱中特定元素对应的特征谱线
3. 读出系统 - 区分并测定经光学系统分光后产生的各被测元素的特征谱线的强度，并将检测结果转换成特定单位的量化结果，直接提供给操作者。

原子发射光谱仪的一种典型的激发源是基于放电原理实现的，即：电弧激发(激发源的设计是将放电现象产生的电弧或者火花直接作用于被测样品上，实现激发过程)。油料光谱仪在工作过程中，激发源中的大型电容器对电极进行充电，石墨盘电极和棒电极存在巨大的电势差，当电极间的电势差达到放电状态时，在盘电极与棒电极的缝隙处会产生高压放电现象(产生瞬时高温)。存在于放电间隙中的被测油样在高温电弧作用下会被气化及等离子化，等离子化的被测油样(包含的各种元素)会被激发出对应的特征光谱。放电间隙的瞬时温度可达5000-6000摄氏度，完全可以对某些难激发元素进行充分激发，并产生稳定的发射光谱。光谱仪的光学系统进而对被激发出的发射光谱进行采集、区分及量化计算。

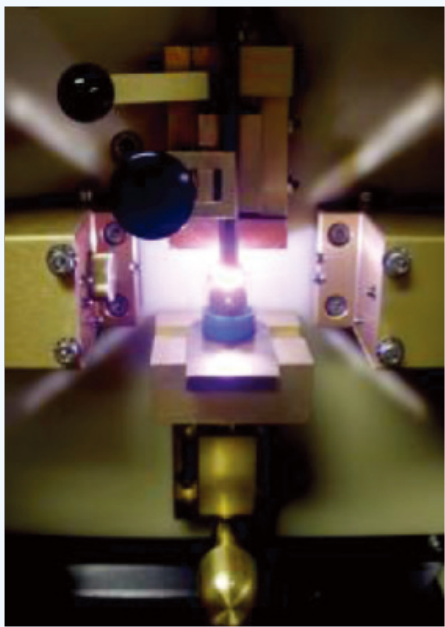


图 3. 基于RDE技术的油料光谱仪的分析过程(称作烧样)

油料光谱仪工作过程中，被测油样在旋转的石墨盘电极和棒电极之间的放电间隙处被激发。被测油样被放置在小油杯中，石墨盘电极部分浸在小油杯(油样)中，旋转的盘电极不断把被测油样传送到放电间隙，从而实现了一个连续“烧样”的过程(如图3所示)，完成一个烧样过程需要1-2ml被测油样。同时，为了有效避免烧样过程中各个油样间可能存在的交叉污染，每个烧样过程需要一个全新的石墨盘电极和一个经过良好修整的棒电极。这种方法即被称作旋转盘电极(RDE, Rotating Disk Electrode)原子发射光谱分析法(OES, Optical Emission Spectroscopy), 简称RDE-OES，同时也经常被称作RDE-AES(Atomic Emission Spectroscopy)。

被测油样等离子化后，产生发射光谱。光谱仪光学系统中的衍射光栅会将发射光谱分离成多条非连续的谱线。与常见的光栅不同，光谱仪中的衍射光栅是特殊设计的凹面球状光栅，其表面包含一系列精确刻线。由于不同波长的衍射角度不同，包含多种元素发射光谱的多色光经过衍射光栅后会被分成非连续的、独立的特征谱线。斯派超公司油料光谱仪的光学系统设计如图4所示。

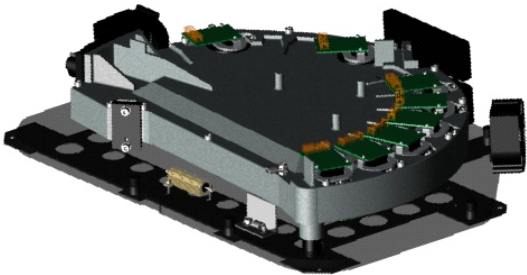


图 4. 斯派超公司油料光谱仪所使用的光学系统

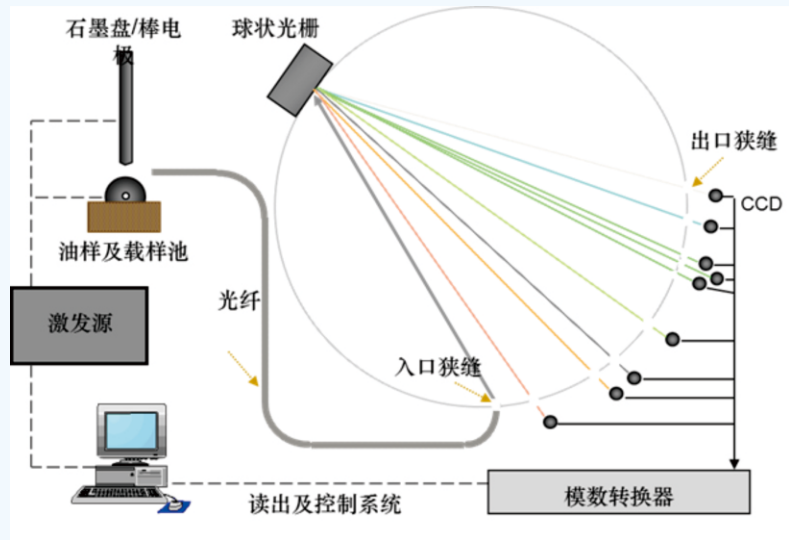


图 5. 基于旋转盘电极技术(RDE)的油料光谱分析仪的系统构成

油料光谱仪设计过程中一个需要重点考虑的问题是如何选取包含所有用于表征被测元素特征谱线的光谱范围。许多元素发射出的特征谱线位于可见光光谱范围内，然而，某些元素的特征谱线主要位于深紫外光谱范围内，紫外光谱范围内的光在空气中传输时，大部分光会被吸收掉。因此，为了分析这些位于远紫外光谱范围内的特征谱线，需要将光学系统放置在特殊设计的真空室内或者在光学系统内注入对特殊的、对深紫外特征谱线无吸收作用

的惰性气体（如：氩气），以确保发射出的特征谱线能够到达光栅，并经过衍射后，投射到光电器件上。因此，一个密封的真空室及真空泵或者供气系统便成为光谱仪必不可少的一部分。

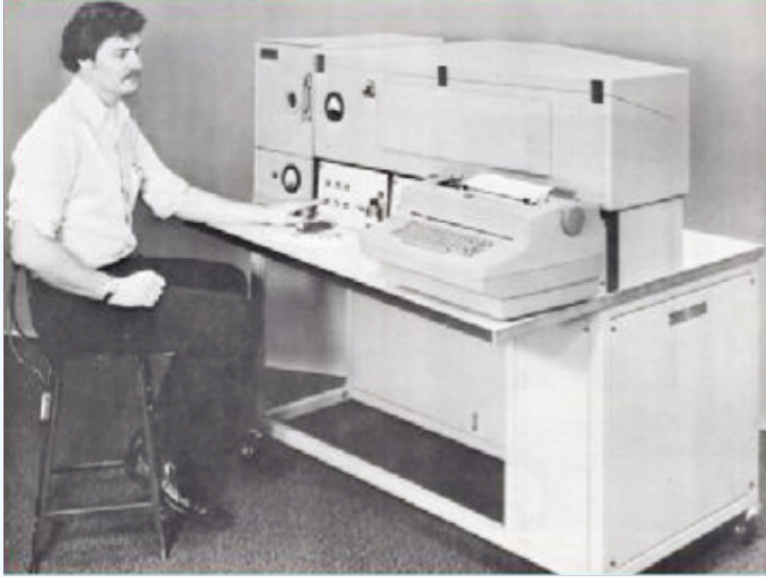


图 6. 20 世纪 70 年代的油料直读光谱仪

经分光器分离的各元素的特征谱线被投射到对应的光电倍增管(PMT)或者 CCD 上。在工业级微处理器及软件的控制下，油料光谱仪的读出系统中包含信号放大器的时钟电路定时读取来自光电倍增管(PMT)或者 CCD 的光电转换信号，并将该读取信号通过模数转换器(ADC)转换成数字信号(光密度, Intensity)。最终，每种元素的检测结果为对应的光密度值，经过将光密度值与光谱仪内存储的校准曲线进行直线插补计算，最终得到元素的浓度等级(PPM)。检测结果既可以显示到控制计算机的显示器上，也可以通过打印机直接打印。检测结果被存储到计算机硬盘或者打印后，表明该油样的检测过程已经完成，可以直接进行下一个油样的检测。

从上个世纪 60 年代开始，油料光谱仪被广泛应用于全球范围内的各种军事基地中，同时也被安装在航空母舰上，用于实现对关键军用设备的状态监测。以图 6 所示的 20 世纪 70 年代美国贝尔德(BAIRD)公司生产的 FAS-2C 型油料光谱仪为代表，早期的油料光谱仪体积巨大、非常笨重，光学系统的焦距一般在 1 米以上，光学系统的重量约为 365 公斤，仪器总重约为 649 公斤，非常不利于仪器的搬运和转移。

经过数十年的技术更新和产品升级，当代原子发射光谱仪的造型变得越来越紧凑、更具人性化。如图 7 所示的美国斯派超公司的 Spectroil Q100 型油料光谱仪，其重量仅为 74 千克，占地面积非常小。同时，与早期的油料光谱仪相比，其检测范围更宽、检测精度更高、可靠性更高、操作维护更加简便。美国斯派超公司生产的 Spectroil M 系列及 Q100 型油料光谱仪可以检测包含润滑油、冷却液以及燃油在内的各种工业油液，被广泛应用于全球范围内的矿山、发电、冶金、铁路、船舶、润滑油工厂、第三方检测机构等各种工业客户，用于实现对关键设备的预知性维护(状态监控)及质量管控。除此之外，针对某些行业的特定需求，斯派超公司开发出了各种升级子系统。



图 7. Spectroil Q100 型油料光谱仪

自动进样子系统。采用 RDE 技术的油料光谱仪，由于其每次检测油样前需要更换石墨盘电极和棒电极，实现自动进样是一个非常复杂的系统工程。特别是棒电极，每次烧样前都要进行充分休整，而休整过程会导致长度不断减小，使用自动机械手完成电极休整及更换的设计构想非常难以实现。斯派超公司的采取的设计思路是用另外一个

盘电极代替棒电极，采用双盘电极的特殊设计，如图 8所示。这种设计避免自动修整、更换棒电极的工序，极大简化了自动化操作流程。自动进样子系统由两部分构成：自动更换盘电极的机械手和自动更换油样的加载器。机械手自动将用过的盘电极取下并并转移到废弃物收纳池中，然后将两个全新的盘电极加载到安装到上下两根旋

转轴上。放电间隙(检测间隙)等于两根旋转轴的中心间距减去盘电极的直径。油样自动加载器中最多可容纳48个被测油样，加载器内部的机械手顺序将油样取出，并放置在测试台上。该自动油样加载器的工作速度为每小时80个油样。

自动进样子系统被安装在油料光谱仪的进样串口位置，自动完成电极更换及油样更换等全套工序。该子系统是一套完整的、独立子系统，独立于油料光谱仪的控制软件。它既可按照设

定好的工序自动进样，也可以通过操作进样系统面板上的按钮实现手动控制。自动进样子系统除了可以大幅度提高光谱仪的检测效率外，还可以有效降低人工操作不规范、不一致导致的检测误差。

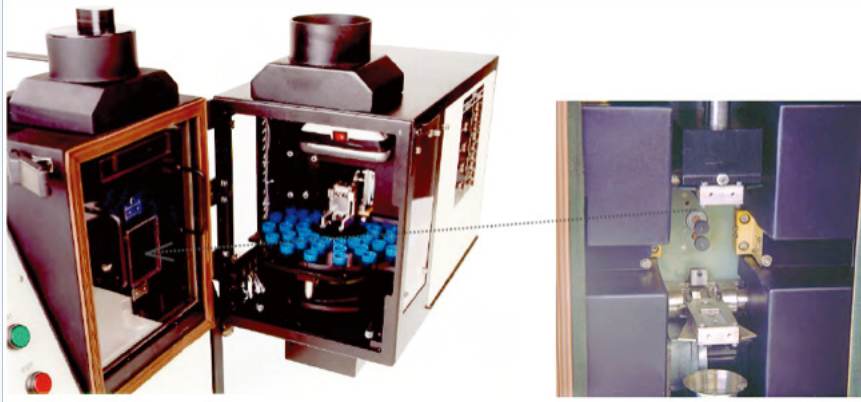
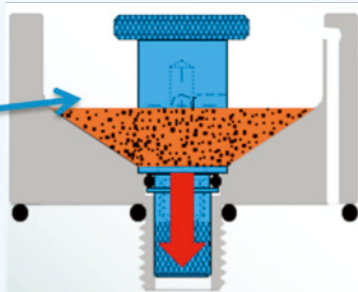


图 8. 自动进样子系统



图 9. 石墨盘电极过滤光谱分析子系统
大尺寸磨粒分析石墨电极制备子系统



大尺寸磨粒分析子系统：

对通用的油料光谱仪而言，大尺寸磨损颗粒或者污染物颗粒的捕获及定量分析是很难实现的。针对采用电感耦合(ICP)激发系统的原子发射光谱仪和所有原子吸收光谱仪，其能够准确测定的颗粒尺寸要在5um以下，采用RDE技术的油料光谱仪可检测尺寸在10um以内的磨损及污染颗粒【1,2】。一部分人认为，对大尺寸颗粒检测能力的局限

性,会使油料光谱仪不适用于某些特殊应用，或者降低检测结果的可信度。由斯派超公司研制的石墨电极过滤光谱分析子系统(RFS, Rotrode Filter Spectroscopy)可以消除传统RDE技术油料光谱仪对大尺寸颗粒分析检测能力的限制。

石墨电极过滤光谱分析子系统(RFS)是利用石墨盘电极表面本身具有的多孔特性，石墨电极表面包含许多微小气孔，这些气孔可以有效吸附、容纳大尺寸颗粒。该子系统的实质是将被测油液中的各种颗粒沉积或者吸附到石墨盘电极的外表面，进而将制备好的盘电极(包含磨损及污染颗粒)放置到油料光谱仪上进行“烧样”分析。如图 9所示，

将石墨盘电极放置到RFS子系统的特殊夹具中，当盘电极的内孔处抽真空时，被测油液流过盘电极的圆柱壁：从外圆面流入，内圆孔流出。被测油样中的各种颗粒被直接沉积、吸附到石墨盘电极的外圆面(检测面)上。使用有机溶剂将石墨盘电极上的残油清洗干净，并烘干，将石墨盘电极取下并安装到油料光谱仪的旋转轴上，进行烧样分析。该子系统有效拓宽了RDE技术油料光谱仪对颗粒尺寸的识别能力，可以有效检测大于10um的金属磨粒或者污染物颗粒【3】。该子系统包含多个工位(夹具)，可同时制备5个盘电极样品，有效提高了样品制备效率和光谱仪检测效率。目前，许多第三方实验室采用RFS子系统，为客户提供增值服务。

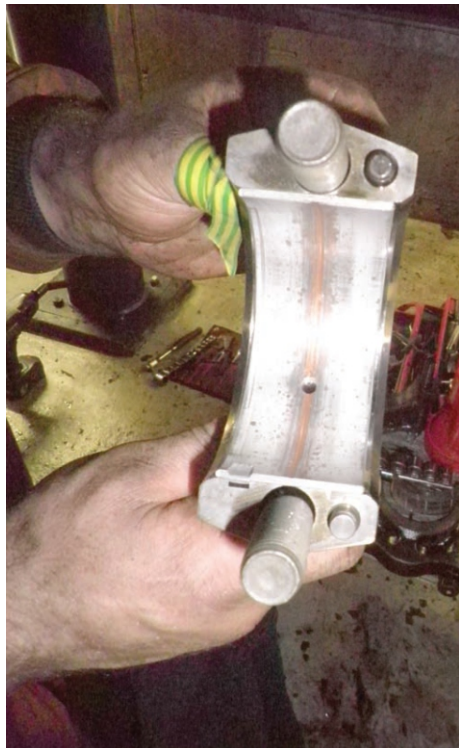
检测内容的拓展。一般而言，RDE技术油料光谱仪是针对在用润滑油的检测需求设计开发的。斯派超公司在这一成熟的技术平台上，开发出了其它各种检测方法及升级子系统，包括：发动机冷却液元素分析、硫份分析、燃油元素分析及润滑脂的元素分析。针对在用冷却液设计的检测算法可以直接定量分析冷却液中各种关键添加剂的含量(直接决定冷却效果)及冷却液中存在的污染物或者磨损颗粒(冷却系统内部零部件磨损产生)，可以对冷却系统的工作状态(冷却能力)及其磨损状态进行有效监控。

针对某些特殊设备而言，如：大型柴油发动机，油液监测的内容不仅仅局限于在用润滑油的检测，其冷却液的状态监测也同等重要。然而，冷却液的分析需求往往受购买专用分析检测设备的额外费用限制。RDE技术油料光谱仪经过微小的软硬件系统升级便可具备冷却液的分析检测功能，目前，许多第三方商业实验室已经开始采用RDE技术油料光谱仪进行在用冷却液的分析测定。实验结果表明，针对冷却液而言，RDE技术油料光谱仪的分析检测精度完全可以与ICP及AAS相媲美，但其检测效率更高、操作更简便、检测费用更低、对操作人员要求更低【4】。

针对大型受控设备而言，只要能够帮助维修人员避免一次重大事故，其节省的费用就可以收回对油料光谱仪做出所有投资。设备维护管理过程中经常出现的问题之一就是润滑油误用或错用。通过使用油料光谱仪分析其中的添加剂成份及其水平，便可准确识别出正确的润滑油。

混油污染(润滑油错用或误用)经常发生在给设备换油或补油的过程中。通常，少量或者微量的混油污染不会对设备的润滑系统或润滑状态立刻造成影响，但对某系统而言却是致命的。参考文献【5】中所讲述的火车用柴油发动机事故便是一个典型案例，表2列出了该发动机最近四次的油液检测结果。

检测结果清晰表明，在第二次取样检测后，一种未知的润滑油被添加到发动机的润滑油油箱中，三种添加剂元素：镁(Mg)、磷(P)、锌(Zn)出现在第三次取样的检测结果中，并在第四次取样检测结果中明显升高，直接表明，混油污染已经改变了润滑油的配方(润滑性能)。对这类中速柴油发动机而言，包含锌元素的添加剂，会直接导致发



机的严重异常磨损。在该案例中，表面包含银质涂层的十字头销衬套等关键部件被严重腐蚀及磨损。由锌元素导致的磨损在早期表现为铁(Fe)、铜(Cu)及银(Ag)等元素浓度的升高。基于检测结果的诊断意见及维护建议是，将发动机内现有的、在用的润滑油排干，并用专用清洗油清洗，然后加注正确的、全新润滑油。无法通过使用它包括：振动监测、红外测温、超声监测、电路监测等在内的设备状态监控手段直接对这类故障进行有效识别。如果没有油液监测数据，该混油污染会直接导致发动机主轴承的严重磨损、甚至报废，直接经济损失在100万元人民币以上。

	Fe	Cu	ag	Mg	p	Zn
9月30日	19	10	0	0	0	3
12月23日	21	10	0	0	9	3
3月23日	27	13	2	107	75	90
6月11日	25	30	10	220	110	123

表2, EDM 中速柴油发动机油元素分析结果

结论：采用RDE技术的油料光谱分析仪,是经过长期应用实践检验的、被各类军事及工业客户所广泛接受的、可靠的检测技术及检测设备，可以用于实现对关键用油设备的状态监控，也可以实现对润滑油的质量管控。

参考文献

[1] Rhine, W.E., Saba, C.S., and Kaufman, R.E., “Metal Detection Capabilities of Rotating Disc Emission spectrometers”, Lubrication Engineering, Vol. 42, #12, p 755

[2] Lukas, M., and Giering, L.P., “The Effects of Metal Particle Size in the Analysis of Wear Metals using the Rotating Disc Atomic Emission Technique”, presented at the International Symposium on Oil Analysis, Erding, Germany, July 1978.

[3] Lukas, M. & Anderson, D.P., “Rotrode Filter Spectroscopy - A new Method for Multi-Element Analysis of Particles in Used Oil Samples”, Proceedings of the XI NCIT, January 22-25, 1995, physical property. 334-342.

[4] Anderson, D.P. & Lukas, M., “Diesel Engine Coolant Analysis. New Application for Established Instrumentation”, Presented at 1998 Technology Showcase, JOAP International Condition Monitoring Conference, Mobile, AL, April 20-24, 1998.

[5] Lukas, M. & Anderson, D. P., Machine and Lubricant Condition Monitoring for Extended Equipment Lifetimes and Predictive Maintenance at Power Plants, Proceedings of Power-Gen International, Jakarta, Indonesia, 1996.