

QE、QF 级机油在使用过程中老化衰败规律的红外差谱及羰基峰分峰技术研究

周小虹 李象璐 阮竹

(石油大学化工学部 北京 102200)

摘要 用硅胶-离子交换树脂分离 QE、QF 汽油机油高温高速行驶试验在用油及新油,在不同行驶里程取样得到酸性分,分别做红外差谱图,可以看到各类氧化产物混合物的大致变化趋势。在族组分定性分析的基础上,用 FTIR 分峰程序对差谱的羰基峰进行分峰处理,从而对含羰基的各类氧化产物族组分的相对含量有一个半定量的认识。

关键词 汽油机油 老化衰败 红外分峰

一、前言

汽油机油在使用过程中受到高温氧化、有害气体、金属催化的作用,油品发生一系列复杂的物理及化学变化,生成的醇、醛、酮、酸、酯等氧化产物可使油品粘度和酸值增大,产生沉积物、漆膜,导致油品老化衰败。探索汽油机油在使用过程中的老化降解规律,对于了解汽油机油使用的性能。指导换油期及研究油品的配方都有十分重要的意义。

红外光谱是研究油品老化衰败规律的重要手段,前人已做了不少的工作,但大多是通过考察红外光谱官能团的变化以及氧化值和硝化值的变化来研究油品的衰败规律的,还有人用红外差谱的方法对油品氧化衰败进行了一些研究^[1-5]。

由于油品衰败生成的氧化产物极为复杂,分离十分困难。我们将 QE、QF 级汽油机油高温高速行驶试验在用油及新油(行车为零公里)经硅胶-阴离子交换树脂分离为酸性分、碱性分和中性分。而含氧化合物主要富集在酸性分(以下简称 QE、QF 油,均指酸性分)。对不同行驶里程取样得到的 QE、QF 油分别做红外谱图,并减去新油的红外谱图,得到了一系列差谱图,观察差谱图的羰基峰,可以看到各类氧化产物混合物的大致变化趋势,为了进一步了解各类氧化产物的相对含量,我们尝试用 FTIR 分峰程序对差谱的羰基

峰进行了分峰处理,从而对含羰基的各类氧化产物族组分的相对含量有了一个半定量的认识。此方法十分简便,因此有一定的实际意义。

二、实验部分

(一) 样品及主要族组分*

1. QE 油样品分别为 3000KM、6000KM、9000KM、12000KM、15000KM 取样分离得到的,用红外光谱和场解吸质谱进行分析,其主要成分为羧酸类、酮酸类、过氧酯类等酸性物质。(见[4])

2. QF 油样品分别为 7500KM、10500KM、16500KM、22500KM、25500KM 取样分离得到的,其组成主要为酯类、内酯类、过氧化物、羧酸类(见[5])。

(二) 仪器

美国 Nicolet 公司 5SXC 型傅里叶变换红外光谱仪 4cm^{-1} 分辨率 32 次扫描。

(三) 实验方法

1. FTIP 差谱的研究

傅里叶变换红外光谱(FTIP)差谱是以在用油 FTIR 图减去新油 FTIR 图得到的(见图 1、图 2 图中所得正峰即为在用油中的氧化生成物。随行驶里程增加, QE 油差谱图中羰基峰($1830\sim 1680\text{cm}^{-1}$)有明显增大趋势,在 12000KM 左右,羰基峰增幅突然加大,可观察到拐点,由此可知

* 族组分是指同一类化合物的总称。

QE 油已衰败, 而 QF 油的差谱峰则无此突然增大现象证明 QF 油仍可正常使用, 未发生衰败变

质。

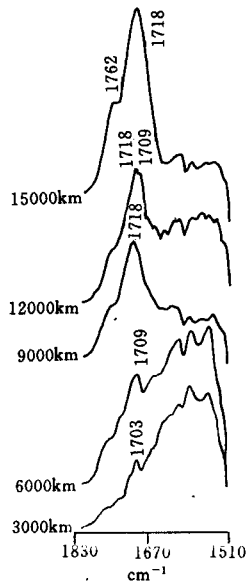


图 1 QE 油的红外差减光谱

2. 用 FTIR 分峰程序对 QE、QF 油的羰基峰进行分峰

羰基峰是行车试验油酸性分差谱中最主要的特征峰, 可用于研究生成的氧化物变化情况, 它是衡量油品是否衰败的一个重要依据。由于氧化产物十分复杂, 羰基峰是各种含羰基族组分的混合吸收峰。用差谱研究, 只能得到各族组分混合物大致变化趋势的定性结果。为了了解各羰基化合物族组分的相对含量, 我们尝试用 FTIR 分峰程序对羰基峰的族组分进行分峰处理。虽然只能得到半定量结果, 但在没有其它方法定量的情况下, 可作为参考。

(1) 初始值的确定

分峰技术现已广泛使用, 方法多种多样, 常用的有最小二乘曲线拟合法和解卷积法, 可以是手动寻优, 也可用自动寻优。本文采用的 FTIR 分峰程序为手动曲线拟合法, 首先输入四个参数初始值: 峰位、半峰宽、峰高、高斯分布百分数(高斯分布及洛仑兹分布所占百分数)然后在此基础上进行手动曲线拟合。初始值的确定有一定的随意性, 因此必须用其它方法确定样品的基本族组分, 根据族组分类型和峰形, 并参考参数统计值^[6]范围来确定初始值。QE、QF 油的氧化产物族组分已用红外光谱、场解吸质谱和高压液相色谱

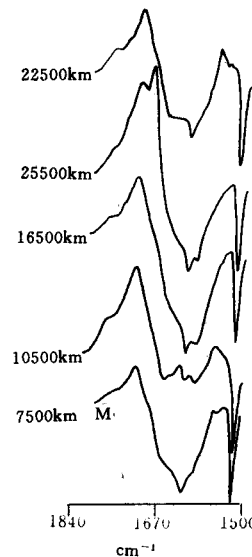


图 2 QF 油的红外差减光谱

等方法确定了, 因此初始值的确定就有了根据。

(2) 分峰示例

输入初始值后, 用手动寻优的方法进行曲线拟合, 拟合中必须以原曲线峰形为准, 适当改变四个参数, 才能使曲线得到很好的拟合。此外, 在做差谱前已进行过基线校正, 因此在进行差谱分峰时, 为避免引入误差, 不能在分峰前再次进行基线校正, 所以低波数一端出现了曲线高于基线的情况并使拟合困难。对 QF 油来说, 在 1830~1680cm⁻¹的分峰范围内, 低波数端较接近基线, 分为四个峰后, 拟合较好, 而 QE 油的低波数端较高, 为拟合得更好, 将分峰范围扩大为 1830~1660cm⁻¹, 并增加了一个小峰(此峰很小, 未计入表内)。图 3、图 4 分别为 QE、QF 油的分峰示例。

3. 分峰后的数据处理

分出的各小峰的峰面积 A_i ($i=1-4$) 是以峰高乘以半峰宽得到的, 由于样品量极少, 不能配成溶液, 用准确厚度的液池测得 IR 图, 只能用涂片法, 但各涂片的厚度是不相同的, 为此必须将所得的峰面积进行校正, 校正方法如下: 以 C-H 峰(1500~1414cm⁻¹)峰面积作为基准, 即假定在行车试验条件下, C-H 峰变化不大, 其峰面积基本不变。对每个样品的 IR 图中 1500~1414cm⁻¹

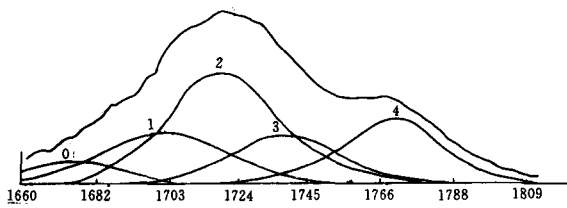


图3 QE油(15000公里)羰基峰的曲线拟合结果范围的峰面积进行积分,用此峰面积去除该样品差谱羰基峰分出的各个峰面积,即: $A_i' = A_i /$

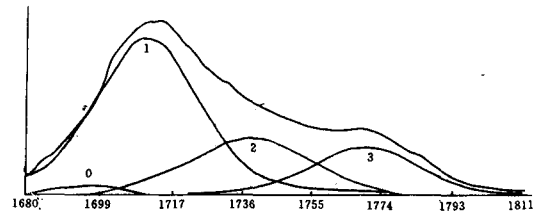


图4 QE油(25500公里)羰基峰曲线拟合结果 $A_{1500 \sim 1414 \text{cm}^{-1}}$ (A_i' 为峰面积校正值),表1为所得结果。

表1 QE油与QF油羰基峰 FTIR 拟合结果

面积校正 峰位 cm^{-1}	里程 正值 km	3000	6000	7500	9000	10500	12000	15000	16500	22500	25500
QE1703		0.09838	0.1099		0.1573		0.1436	0.2006			
QF1689				0.000038		0.01443			0.000255	0.09683	0.002135
QE1715		0.04623	0.1205		0.1803		0.1735	0.3864			
QF1712				0.07689		0.2267			0.1425	0.2054	0.1295
QE1740		0.05030	0.08758		0.1365		0.1190	0.1714			
QF1736				0.03103		0.07356			0.04056	0.09353	0.05791
QE1770		0.03853	0.06584		0.1047		0.09076	0.1882			
QF1768				0.02133		0.08614			0.03684	0.04136	0.04031

* 表内数据均为用 A (1500-1414cm) 校正后的结果

三、结果与讨论

1. QE 油的差谱羰基峰分为 1703cm^{-1} , 1715cm^{-1} , 1740cm^{-1} 和 1770cm^{-1} 四个峰,参照 QE 油酸性分的族组成, 1703cm^{-1} 峰可表征为羧酸类, 1715cm^{-1} 峰可归属为酮酸大量生成时的酮羰基类和某些羧酸类(如环烷酸,其羰基峰为 1710cm^{-1} 左右), 1740cm^{-1} 可表征为过氧酸和酯类, 1770cm^{-1} 峰可表征为过氧酯类。

2. QF 油的差谱峰分为 1689cm^{-1} , 1712cm^{-1} , 1736cm^{-1} 和 1768cm^{-1} 四个峰。参照 QF 油酸性分的族组成分析结果, 1689cm^{-1} 峰可表征为带有芳环的羧酸类羰基峰族组成,其波数较一般烃类形成的羧酸为低。 1712cm^{-1} 峰其波数范围为 $1710 \sim 1714\text{cm}^{-1}$,大部分仍为羧酸类,一部分为酮酸的酮羰基类, 1736cm^{-1} 峰可能为过氧酸酯类和内酯类, 1768cm^{-1} 峰表征为过氧酯类化合物。

3. QE 油和 QF 油对比

从上述分峰结果可知, QE、QF 油所分出的

族组分的小峰是一一对应的,峰位大致相同,可以通过对应小峰的对比找出 QE、QF 油的氧化产物的含量随行车里程的增加而变化的规律,我们将表 1 中的各组对应峰分别作图进行比较(见图 5)。

表 1 和图 5 可以看出: QE 油各峰均呈增加趋势,尤其在 12000KM 后曲线变陡,出现一个拐点,说明油已衰败,氧化产物突然增大,需立即换油。而 QF 油四条曲线均大大低于 QE 油,且增加趋势缓慢,说明 QF 油仍在稳定使用期,其使用性能大大优于 QE 油。

4. 半定量分析的可信程度

本文在分峰时以论文 [4]、[5] 中定性分析的结果为依据,确定了峰的位置,参考了 [6] 中的统计数据作为分峰的初始值,并在此基础上对各羰基峰进行很好的拟合,得到的结果有一定的可靠性。但由于氧化产物十分复杂,各峰中可能有不同的族组成的交叉(如 QE 油的 1715cm^{-1} 峰及 QF 油的 1712cm^{-1} 峰中可以有羧酸的贡献,也有酮羰基的贡献),此外,各类羰基峰的值不同,

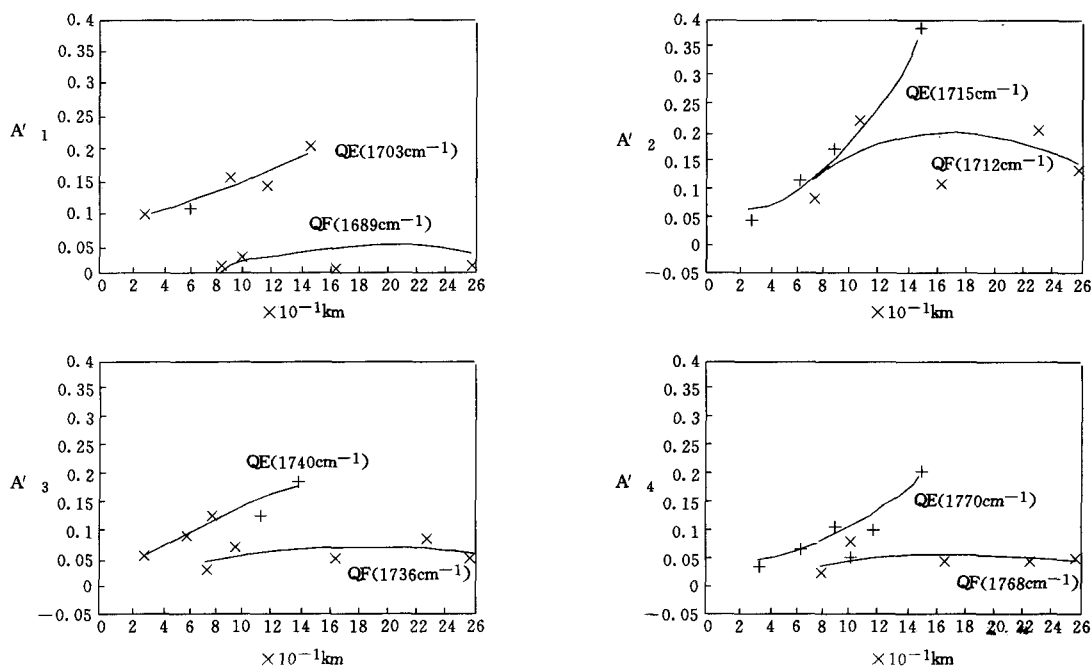


图5 QE油与QF油羰基峰曲线拟合结果比较

应当用不同的值对各小峰进行校正，由于摩尔吸光系数 ϵ 值差别不太大，均为 10^2 数量级^[6]，本文未进行校正，故分峰只有半定量的意义。

四、结 论

QE、QF 油组成是十分复杂的，用柱分离得到的酸性分可以用红外光谱、高压液相和场解吸质谱进行分析。但只能得到氧化产物的各类族组分的定性结果，用 FTIR 差谱可以得到酸性分氧化产物随车里程变化的大致趋势，用 FTIR 分峰程序可得到各族组分相对含量的半定量结果，

方法简便，因此在实际工作中有一定作用。

参 考 文 献

- [1] J. P. Coates et al., ASLE Transactions, 29 (3), 1986, 394~401
- [2] B. J. Lawrence et al., NARA aper, 1983, 83~88
- [3] J. B. Coates et al., SAEP aper, 831681, 1983, 37~50
- [4] 徐杰等,《润滑油》, 1994, 9 (6) 28~34
- [5] 刘大海等,《石油大学学报》1996, 20(3), 72~78
- [6] 周小虹等,《石油学报(石油加工)》1995, 11(4), 62~67

Determination of the Relative Contents of Carbonyl Containing Components in Acid Fraction of the Used Oil by IR Differential Spectrometry and Peak Curve Fitting Technique

Zhou Xiaohong Li Xiangrong Ruan Zhu

(Department of Chemical Engineering, Petroleum University, Beijing 102200)

Abstract The acid fractions can be gained by separating QE and QF used oil and new oil from high-temperature and high-speed road test of different mileage using silica gel ion exchange chromatographic method. On the qualitative analyses the semi-quantitative results of different carbonyl group compounds can be obtained by FTIR peak curve fitting method.

Key word Engine oil Aging and deterioration Infrared Peak curve fitting.