



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4368—2015

工业润滑油残留原始抗氧化剂含量的测定 线性扫描伏安法

Determination of remaining primary antioxidant content in industrial
lubricating oils—Linear sweep voltammetry

2015-12-04 发布

2016-07-01 实施



中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准参考美国试验与材料协会标准 ASTM D 7590—09^{e1}《一种使用中工业润滑油残留原始抗氧化剂含量检测指南》编制。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准主要起草单位：中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：林振兴、王晓娟、叶佳楣、邬蓓蕾、王群威、奚中威。

工业润滑油残留原始抗氧化剂含量的测定

线性扫描伏安法

1 范围

本标准规定了测定使用中工业润滑油中芳胺类、受阻酚类和二烷基二硫代磷酸锌类抗氧化剂残留原始相对含量的伏安分析法。

本标准适用于测定使用中工业润滑油中芳胺类、受阻酚类和二烷基二硫代磷酸锌类抗氧化剂残留原始相对含量。

本标准可作为润滑油状态的监测规程,在润滑油的使用过程中,监测油中抗氧化剂的衰减要比测定其含量重要。本标准可用于监测含抗氧化剂润滑油的状态,为了防止基础油过度降解,抗氧化剂在保护润滑油、防止其过度降解中起了重要作用。本标准提供了一种鉴别润滑油降解状况的有效方法,作为监控规程时,监控频率可参照附录 A 进行。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SN/T 0826 进出口石油及液体石油产品取样法(手工取样)

3 方法原理

用丙酮或乙醇电解液萃取待测油样中的抗氧化剂,使用白色石英砂将油沉积下来,将三电极体系插入电解液中,在电化学分析仪上采用线性扫描伏安法检测抗氧化剂的含量,根据线性扫描伏安曲线峰面积进行定量分析。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析中仅使用分析纯的试剂,实验用水为符合 GB/T 6682 规定的二级水。

- 4.1 异丙醇。
- 4.2 高氯酸锂:优级纯。
- 4.3 氢氧化锂:优级纯。
- 4.4 异丙醇-水(7+3,体积比)。
- 4.5 丙酮电解液:5 mL,内含 1 g 石英砂和 0.053 g 高氯酸锂。
- 4.6 乙醇电解液:5 mL,内含 1 g 石英砂和 0.012 g 氢氧化锂。
- 4.7 脱脂棉:用异丙醇溶液(4.4)浸泡,电极清洗用。
- 4.8 擦镜纸。

5 仪器

5.1 伏安分析仪:配有数字输出系统。最大控制电位范围: $-10\text{ V}\sim 10\text{ V}$;最大电流: $\geq 100\text{ mA}$;电位精度:优于 0.2% ;测试电流精度:优于 $0.2\%\times$ 电流挡量程;测试电流分辨率:优于 $0.001\%\times$ 电流挡量程;最大扫描速率: $\geq 10\text{ V/s}$ 。

5.2 电极:三电极体系。其中,工作电极为玻碳电极(直径为 3 mm),参比电极为铂丝电极(直径为 0.5 mm),辅助电极为铂丝电极(直径为 0.5 mm)。

5.3 漩涡振荡器:转速为 $2\ 800\text{ r/min}\sim 3\ 000\text{ r/min}$,带有合适的垫子。

5.4 超声波仪。

5.5 移液管:量程 $0.10\text{ mL}\sim 0.60\text{ mL}$, $3.0\text{ mL}\sim 5.0\text{ mL}$ 或相当者。

6 样品

6.1 取样

按 GB/T 4756 或 SN/T 0826 取得代表性样品,样品应贮存于密闭干燥的容器内。

6.2 样品制备

在每次取得试样前,应将样品充分混合均匀。对于黏稠样品,应以适当的加热方法把样品预热至流动状态,再进行混匀。

7 测定步骤

7.1 测试前准备

测试前,使用脱脂棉(4.7)将电极表面擦干净,并立即用干净的擦镜纸擦干,玻碳电极表面要抛光至镜面。

7.2 空白样品测定

将三电极体系(5.2)垂直插入空白电解液(4.5 或 4.6)中,将电极底部表面浸没,同时不能碰到玻璃瓶底部的石英砂,采用线性扫描伏安法记录电解液的线性扫描伏安曲线,其中,扫描电位为从 0 V 向 1.7 V 进行扫描,扫描速率为 0.1 V/s ,记录峰面积为空白值 A_0 ,将电极从空白电解液中取出,并用脱脂棉(4.7)将电极表面擦干净。将空白电解液测试至少 2 次,在测试前确保电极表面干净。

7.3 新鲜油样的测定

准确移取 0.4 mL 新鲜油样,加入电解液(4.5 或 4.6)中,盖上塞子,用漩涡振荡器(5.3)猛烈振荡 20 s 或用手振荡,使玻璃瓶中混合体系混合均匀,也可使用超声波仪(5.4)进行混合。静置 30 s (最长放置时间不超过 5 min),待混合体系上部形成清澈的分析液,石英砂和油沉积在瓶底,立即将三电极体系垂直插入上层清液中,采用线性扫描伏安法记录电解液的线性扫描伏安曲线,其中,扫描电位为从 0 V 向 1.7 V 进行扫描,扫描速率为 0.1 V/s ,此时记录的峰面积值为新鲜油样中抗氧剂的峰面积值 A_1 。将电极从溶液中取出,并用脱脂棉(4.7)将电极表面擦干净。将新鲜油样溶液测试至少 2 次,确保测试结果的稳定性和重复性。

7.4 使用中油样的测定

准确移取 0.4 mL 使用中油样,按 7.3 步骤进行测试,此时记录的峰面积值为使用中油样的抗氧化剂的峰面积值 A_2 。将电极从溶液中取出,并用脱脂棉(4.7)将电极表面擦干净。将样品溶液测试至少 2 次,确保测试结果的稳定性和重复性。

- 注 1: 对于抗氧化剂浓度小于 2 mmol/L 或具有较高噪声的新鲜油样,增加油样体积至 0.6 mL;对于浓度太高的油样,减小油样体积,过高的峰电流会导致结果不准确,并造成电极损坏。
- 注 2: 对于空白样品、新鲜油样和使用中油样,所使用的电解液溶液和线性扫描伏安测试条件应保持一致;新鲜油样和使用中油样测定时,加入的样品体积要一致。
- 注 3: 本标准规定的三类抗氧化剂,丙酮电解液(4.5)均适用;对于只含受阻酚类抗氧化剂的润滑油样品,也可使用乙醇电解液(4.6)作为电解液,且其效果比使用丙酮电解液(4.5)更好。三类抗氧化剂的线性扫描伏安图参见附录 B。
- 注 4: 在样品测定中出现如峰位置偏移、锯齿状峰形或重复性变差等异常情况,可参照附录 C 处理。

8 计算

新鲜油样中的抗氧化剂含量以百分含量 100%计,使用中油样中的残留原始抗氧化剂相对含量 X 则按式(1)计算:

$$X = \frac{A_2 - A_0}{A_1 - A_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

- 式中:
- X ——使用中油样中的残留原始抗氧化剂相对含量,%;
- A_0 ——空白峰面积值;
- A_1 ——新鲜油样抗氧化剂峰面积值;
- A_2 ——使用中油样抗氧化剂峰面积值。

9 精密度

9.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于算术平均值的 15%。

9.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于算术平均值的 25%。

SN/T 4368—2015

附 录 A
(资料性附录)
油样监控的分析频率

油样监控的分析频率见表 A.1。

表 A.1 油样监控的分析频率

残留原始抗氧化剂相对含量 $X/\%$	油样的分析频率(除汽轮机油外)	汽轮机润滑油分析频率
50~100	3 个月至 6 个月一次	3 个月一次
25~50	最多 3 个月一次	每个月一次
<25	每个月一次	每 2 周一次

附录 B
(资料性附录)

三种抗氧化剂的线性扫描伏安曲线图

三种抗氧化剂的线性扫描伏安曲线图见图 B.1～图 B.4。

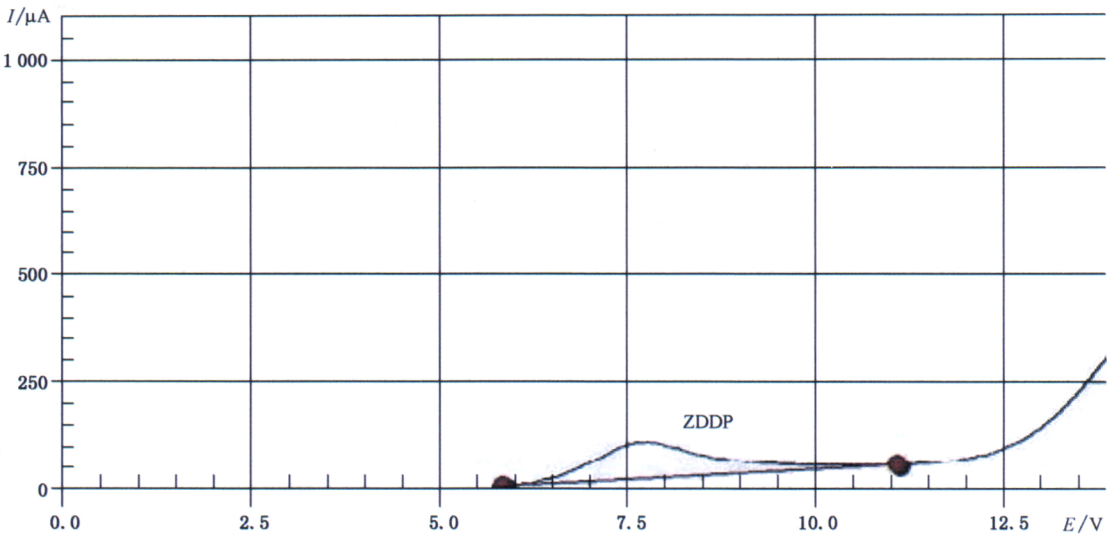


图 B.1 二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)在丙酮电解液中扣除背景值后的伏安响应

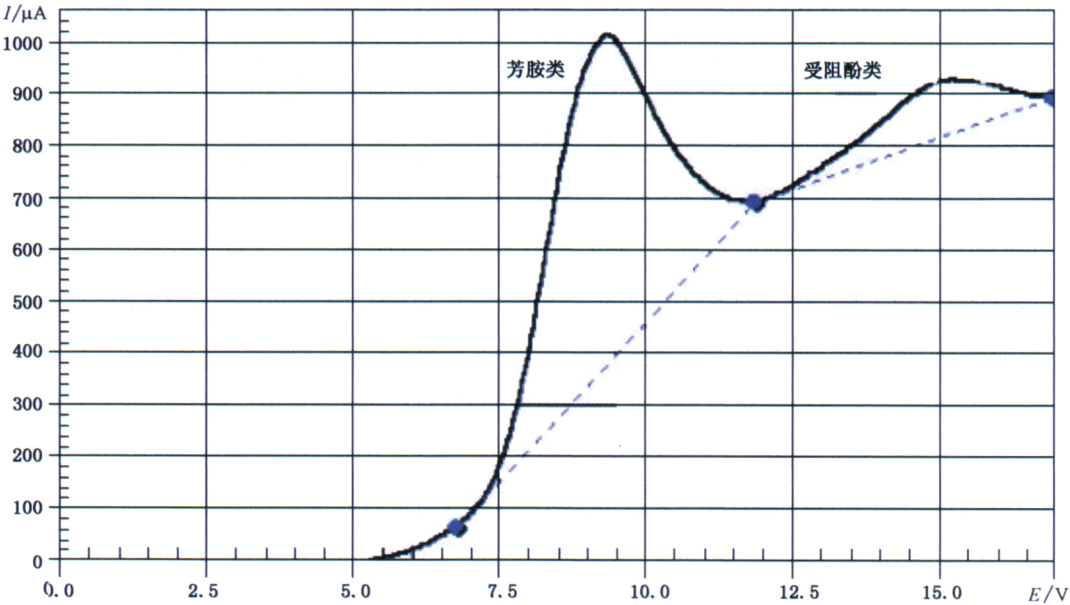


图 B.2 芳胺类和受阻酚类抗氧化剂在丙酮电解液中扣除背景电流后的伏安响应

SN/T 4368—2015

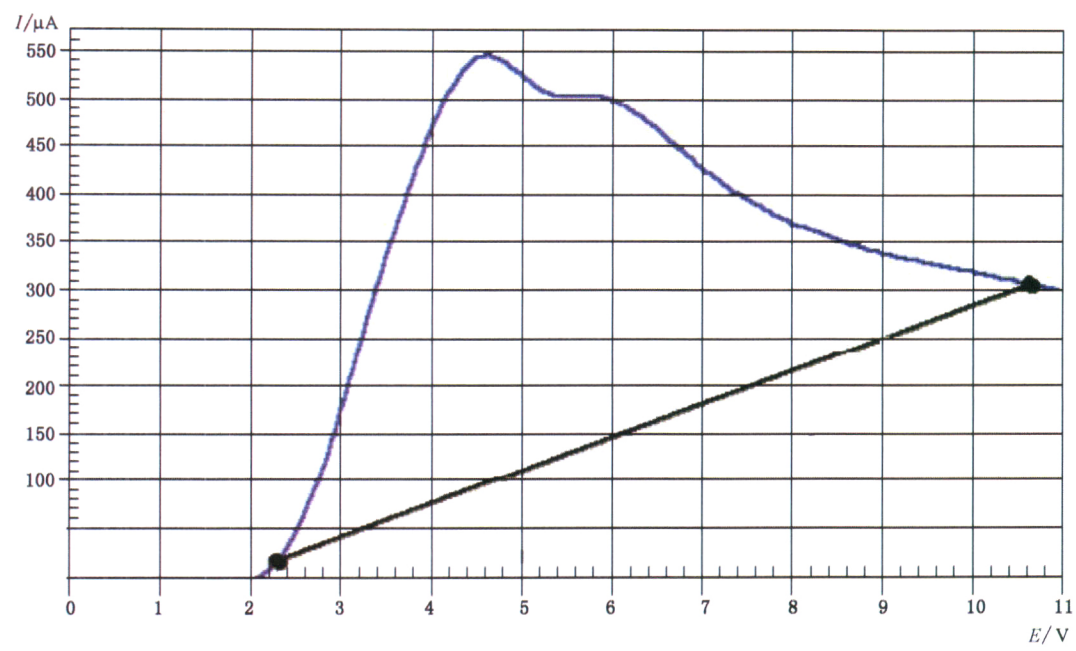


图 B.3 受阻酚类抗氧化剂在丙酮电解液中扣除背景电流后的伏安响应

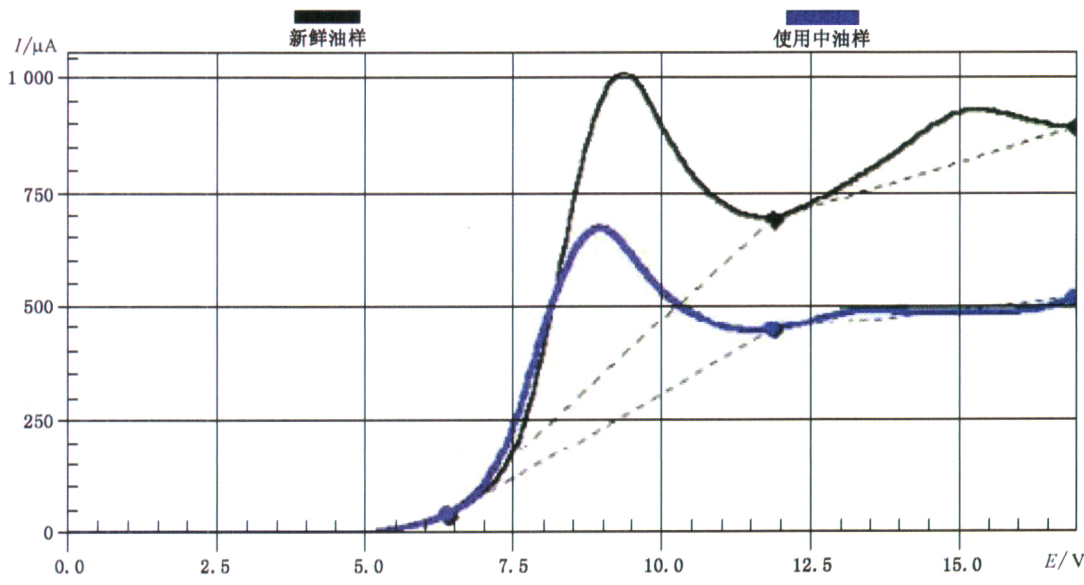


图 B.4 在丙酮电解液中使用中油样和新鲜油样中芳胺类和受阻酚类抗氧化剂伏安响应比较——新鲜油样(高线)和使用中油样(低线)

附 录 C
(资料性附录)
常见问题及处理

C.1 测试电极表面变模糊

C.1.1 对于电解液中溶解性不好的润滑油样品,或者测定抗氧化剂浓度过高的样品时,电极表面易变得模糊从而影响测试结果。伏安电流峰将会出现峰位置偏移、锯齿状峰形和重复性变差等现象,如图 C.1~图 C.3 所示。

C.1.2 如果有中等大小或大滴的油滴浮在电解液表面,建议重新混合振荡电解液和油样品的混合液。某些加氢精制过的润滑油或合成润滑油很难在电解液中溶解,从而会在电极表面形成一层油膜。在此状况下,建议使用滤纸吸附除去油滴直至悬浮的油滴全部除去,再进行测试。

C.1.3 如果油样的溶解性良好,油滴和石英砂一起沉淀在瓶底,测试溶液变得澄清,但伏安扫描的峰型不佳,如图 C.3 所示,这可能是抗氧化剂浓度太高(伏安测试电流峰过高),则应重新进行试验,如果该问题继续存在,建议减小样品体积为原体积的一半,再重新进行一次试验。

C.2 伏安电流峰偏移

如果伏安电流峰发生偏移,如图 C.2 所示,建议采取以下三种措施:

- a) 检查混合测试溶液表面的油滴,按 C.1 步骤进行处理。
- b) 重复测试,确保电极表面清洁,按 7.1 步骤进行处理。
- c) 确保所测样品属于同种牌号的润滑油。

C.3 导致峰偏移的其他原因

C.3.1 氧化产物的出现将使出峰时间延长 5 min~10 min,按 C.4 步骤进行处理。

C.3.2 电极损坏。

C.3.3 为核查伏安峰偏移的主要原因,标准使用者应该重新分析新油,确认是否仍出现峰偏移。如果仍然有峰偏移存在,就需要更换电极或校准仪器。

C.4 氧化产物对伏安曲线图的影响

C.4.1 当润滑油已被严重降解,油中残留抗氧化剂浓度很低,如涡轮机油中的残留抗氧化剂含量小于原始抗氧化剂含量 20%时,氧化产物的影响将增大,此时氧化产物的极性会导致电解液电导率的增大,将会造成伏安曲线的拖尾。标准使用者应注意氧化产物的出现会影响抗氧化剂含量的计算,如图 C.4 所示。

C.4.2 如果在使用中的油样出现了氧化产物,则该氧化产物的伏安峰位置应在 1.3 V~1.4 V(13 s~14 s)之间。计算时不能将这些增加的面积看作抗氧化剂含量的增加,抗氧化剂含量的计算应是对于单个抗氧化剂伏安曲线峰谷之间峰面积的比较。

C.5 不同润滑油混合对伏安曲线图的影响

出峰位置和峰面积大小反映了抗氧化剂种类和浓度的不同。由于不同类型或批次的润滑油中所含的抗氧化剂的种类不同,因此不同类型或批次的润滑油样品混合会使得伏安电流峰的位置或峰型会发生改变,或者使得伏安电流峰的峰面积增大,造成使用中油样的残留原始抗氧化剂含量 X 超过 100%。

如图 C.5 所示,使用中油样的伏安曲线与新鲜油样相比,除了原有抗氧化剂外,还出现了另一种抗氧化剂(1.0 V 或 10 s 处为芳胺类抗氧化剂),标准使用者应注意这可能是由于不同润滑油的混合而引起的问题。

如图 C.6 所示,使用中油样比新鲜油样的峰型更高,峰面积更大,这可能是由于油样中混进了另一种润滑油引起的。当混合后油样的残留原始抗氧化剂的相对含量 X 超过 100% 时,可将该油用作新的参比油。为核查和确保混合油中含有不同类型的抗氧化剂,标准使用者最好使用另外一种电解液对该油进行测试。此外,不同的抗氧化剂的消耗趋势不同,因此建议标准使用者针对每种抗氧化剂选择最合适的电解液进行测试,如图 C.7 和图 C.8 所示。从图 C.7 和图 C.8 中可以看出,涡轮机油中的受阻酚类抗氧化剂已消耗殆尽,而与此同时,芳胺类抗氧化剂残留量为 66%,仅消耗了 34%,如图 C.7 所示。样品在乙醇电解液和丙酮电解液中的测试结果一致,如图 C.8 所示,该结果证实了前面的说法。

C.6 伏安电流峰过低

如果伏安电流峰太低,伏安读数太低,如图 C.9 所示,无法进行计算,建议标准使用者增加测试油样体积,但由于电解液的溶解度有限,油样的加入体积受到限制,因此最多只可加至 0.6 mL。但润滑脂不在此列,这是由于样品的厚度不会影响电极表面,因此对润滑脂没有重量限制。

C.7 伏安电流峰过高

如果伏安电流超过仪器的最大量程,建议标准使用者减少测试油样的体积,重新进行测试。因为过高的抗氧化剂会影响结果的准确性,并在电极表面形成一层不可逆的油膜。

C.8 测试结果的重复性

当测试结果无法重现,可能存在电极未被清洗干净的问题。标准使用者应核实是否已使用了合适的清洁试剂。对于高度污染和氧化的油样,使用丙酮取代异丙醇作为清洗剂,清洗效果更好。

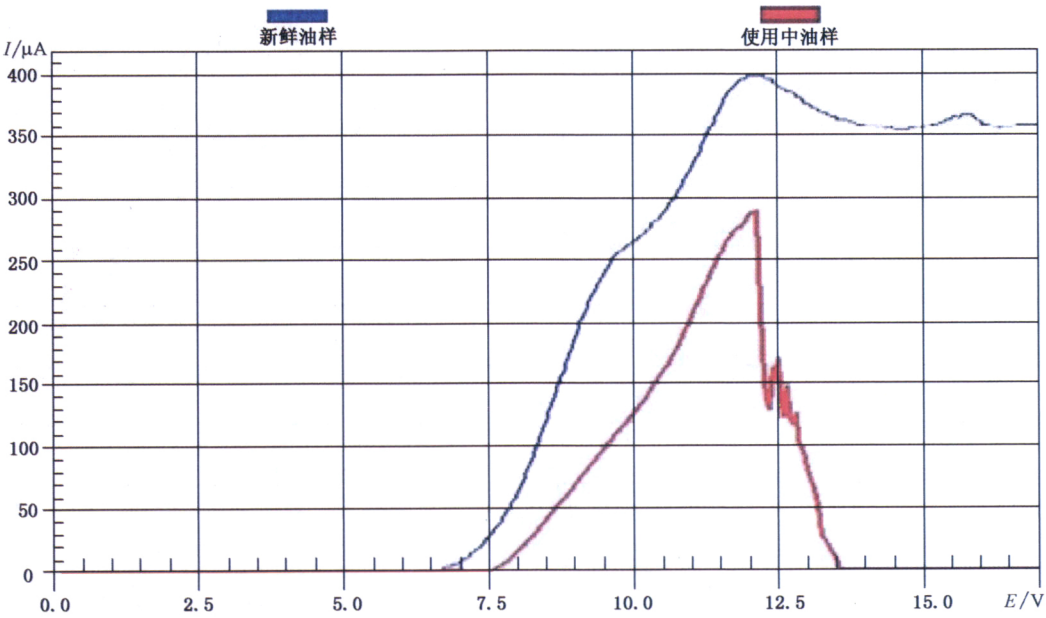


图 C.1 样品溶解性差引起的电极表面变模糊问题

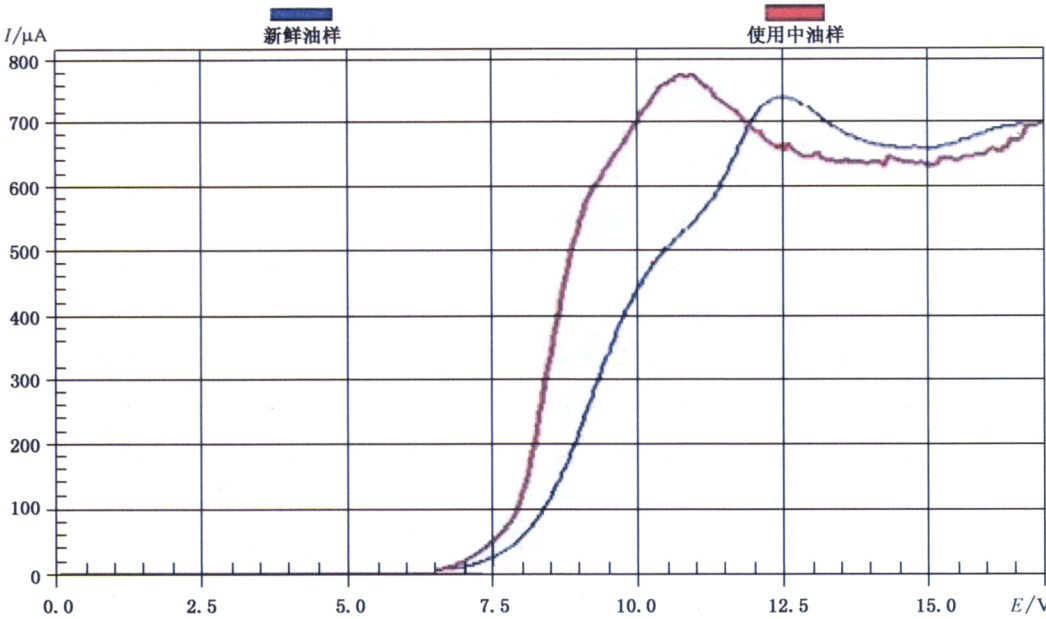


图 C.2 样品溶解性差引起的抗氧化剂峰偏移

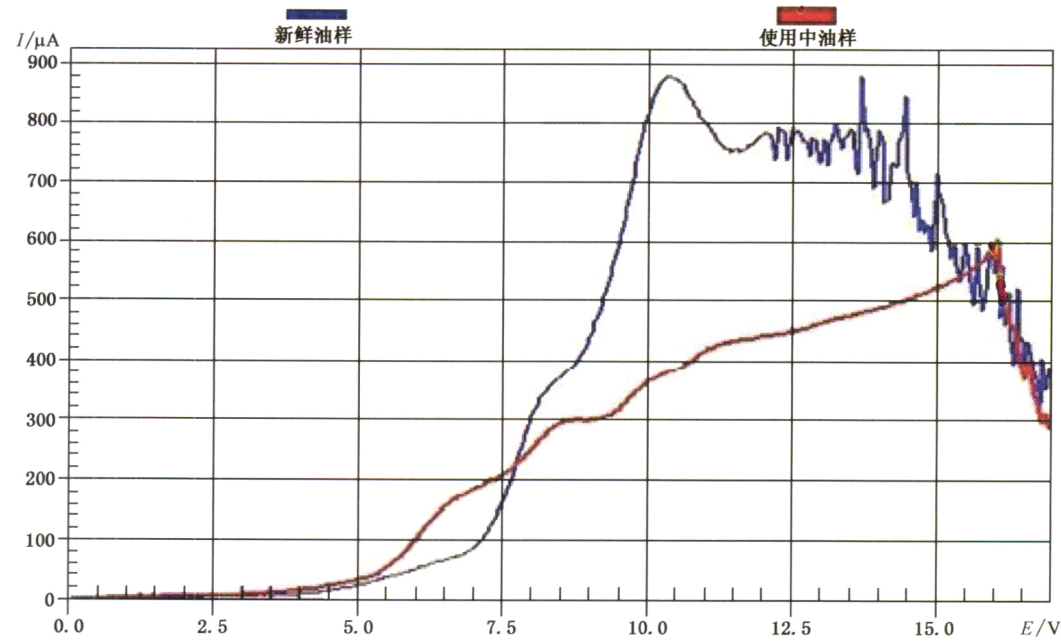


图 C.3 抗氧化剂浓度过高引起的电极表面变模糊问题

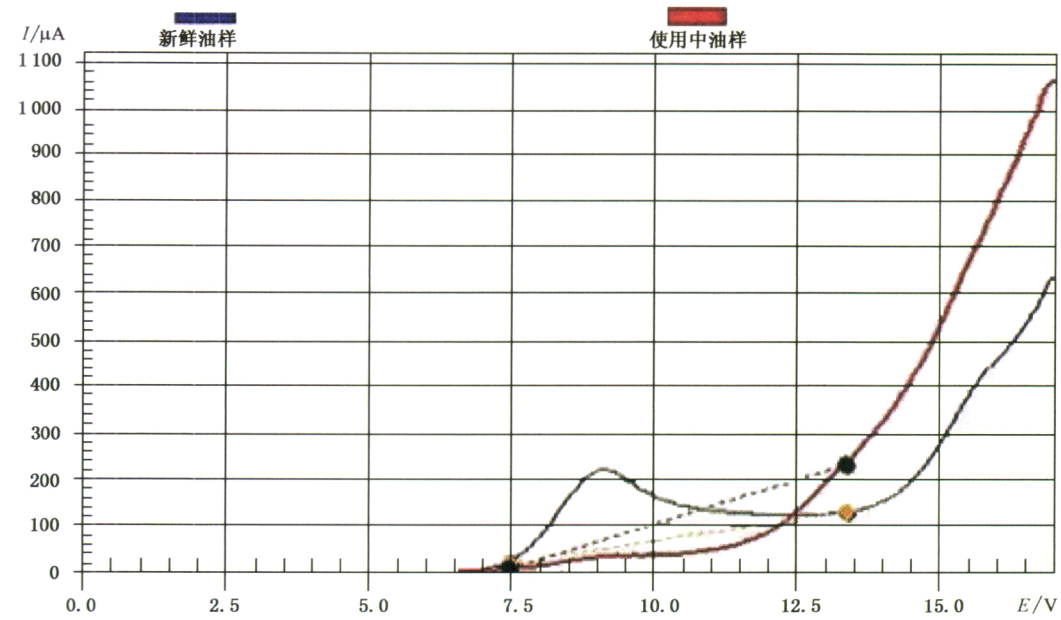


图 C.4 氧化产物(13 s~16 s)的伏安曲线

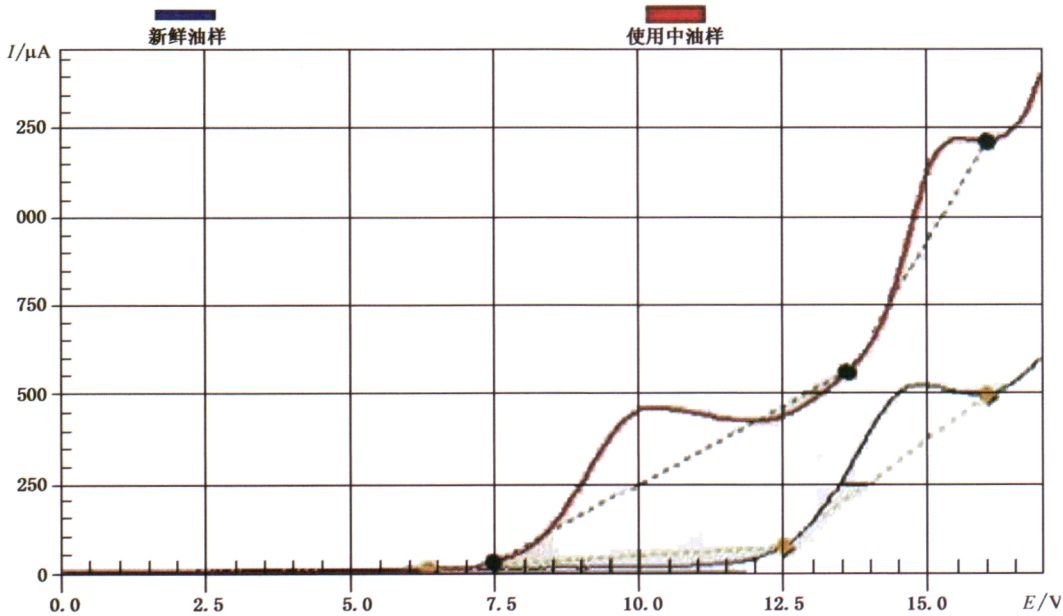


图 C.5 两种不同润滑油混合后出现了新伏安峰的伏安曲线

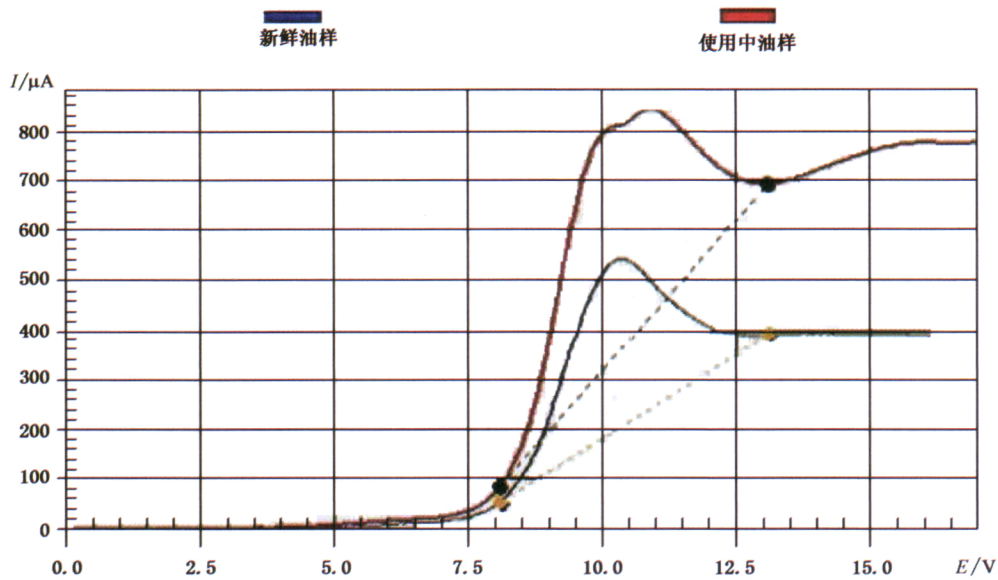


图 C.6 不同的油和使用中油混合后的油样(上面的曲线)和新油(下面的曲线)的伏安曲线

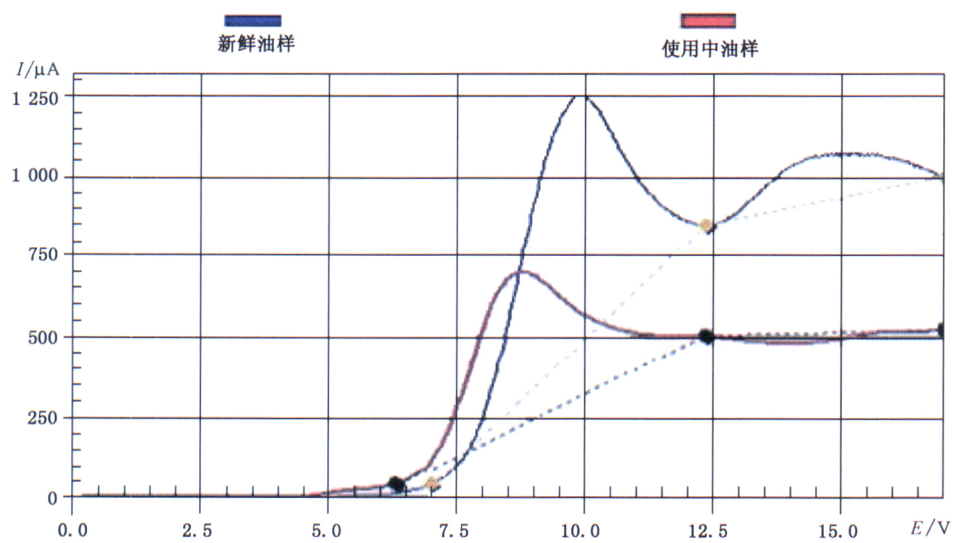


图 C.7 丙酮电解液中涡轮机油的伏安曲线

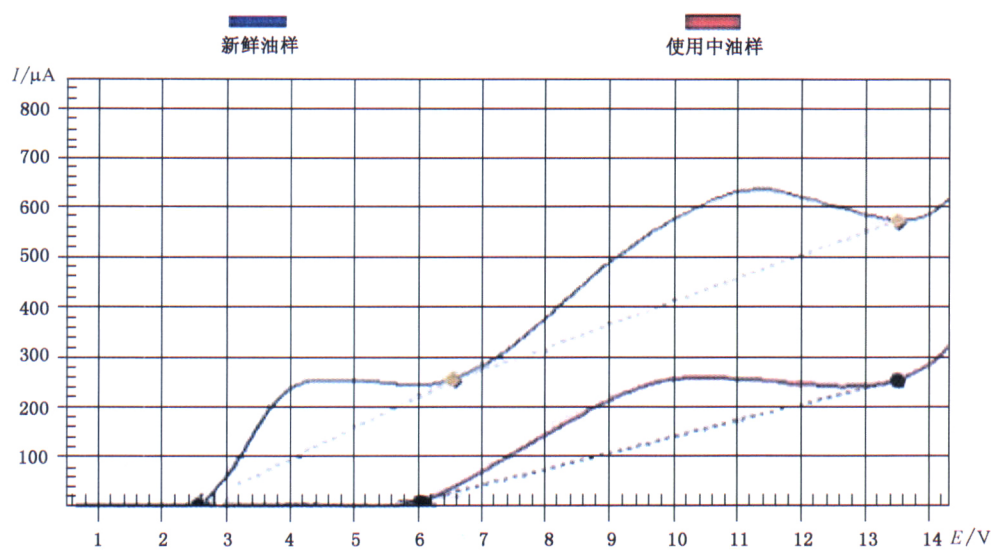


图 C.8 乙醇电解液中同种涡轮机油的伏安曲线图

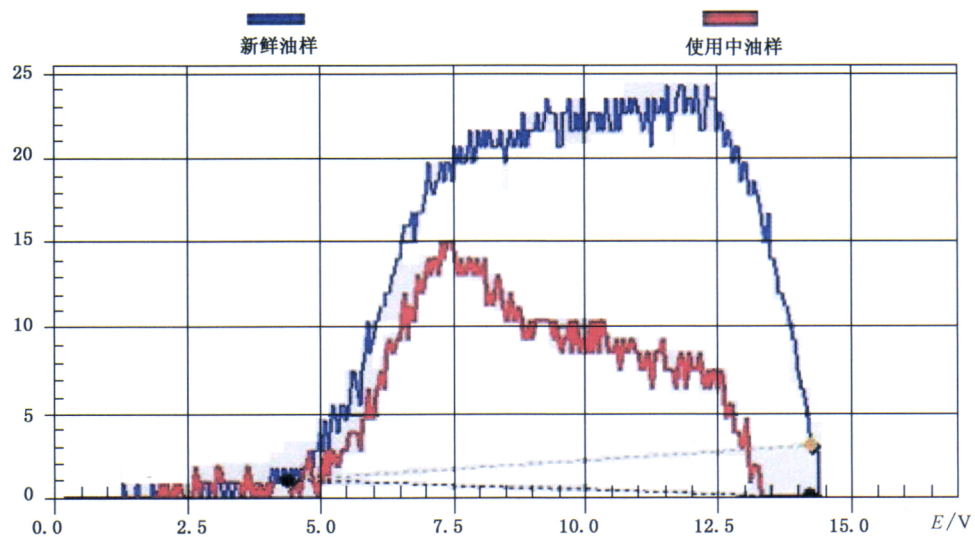


图 C.9 过低的伏安响应曲线图