



中华人民共和国石油化工业标准

SH/T 0802—2007

绝缘油中 2,6-二叔丁基对甲酚测定法

Determination of 2,6-bi-tert-butyl-paracresol in insulating oils
(IEC 60666: 1979, Detection and determination of specified anti-oxidant
additives insulating oils, MOD)

2007-08-01 发布

2008-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用国际标准 IEC 60666: 1979《绝缘油中特定的抗氧剂的检测与测定》(英文版)。

本标准根据 IEC 60666: 1979 重新起草。

为了适合我国国情, 本标准在采用 IEC 60666: 1979 时进行了修改。本标准的章条编号与 IEC 60666: 1979 的章条编号对照表见附录 B。本标准与 IEC 60666: 1979 的主要技术差异如下:

——本标准名称改为《绝缘油中 2, 6 - 二叔丁基对甲酚测定法》;

——本标准的部分引用标准采用我国相应的国家标准;

——本标准只采纳了 IEC 60666: 1979 中 5.1 条红外光谱法定量测定 2, 6 - 二叔丁基对甲酚含量的相关内容, 未采纳薄层色谱法和分光光度法定性和定量检测 2, 6 - 二叔丁基对甲酚及其他抗氧剂的相关内容。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位: 中国石油天然气股份有限公司润滑油分公司克拉玛依润滑油研究所。

本标准主要起草人: 刘英、侯玉东、李云岗、张波、王金辉、尚宝珠、高红。

绝缘油中 2, 6 - 二叔丁基对甲酚测定法

1 范围

- 1.1 本标准规定了新的矿物绝缘油中特定抗氧化剂 2, 6 - 二叔丁基对甲酚(DBPC)含量的测定方法。
- 1.2 本标准是采用添加剂分子振动的特征红外吸收波长来测定其在油中的含量。即通过与基础油的红外光谱图对比确定 2, 6 - 二叔丁基对甲酚的含量。如果无基础油参比, 可测定存在的总酚。但测定的总精度可能会明显降低, 检测极限也会相应增大。
- 1.3 本标准适用于 DBPC 浓度范围 0.02% (质量分数) ~ 0.90% (质量分数)。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件, 其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本标准, 然而, 鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件, 其最新版本适用于本标准。

GB 7597 电力用油(变压器油、汽轮机油)取样方法

IEC 60590 新矿物绝缘油中芳烃含量测定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

比尔 - 朗伯定律(光的吸收定律) Beer - Lambert law of absorption (light absorption law)

当一束平行的单色光通过溶液时, 溶液的吸光度与溶液的浓度和厚度的乘积成正比。

4 方法概要

本标准是通过 1.5mm 光程长度的试验池测定 3650cm^{-1} 的 O—H 伸缩振动的吸收值, 向原基础油添加定量的 DBPC 得出标准物质标准曲线, 由曲线得出试样中 DBPC 含量。

5 试剂与材料

5.1 四氯化碳: 分析纯。

注: 四氯化碳在光谱中得到广泛应用。其他在油中完全溶解且在红外波长内无吸收的溶剂也可以使用。

5.2 2, 6 - 二叔丁基对甲酚: 分析纯。

注: 所有红外光谱中应用的试剂都应盛装在棕色瓶中并避光保存。

6 仪器

6.1 双光路红外光谱仪: 范围 4000cm^{-1} ~ 3000cm^{-1} , 3500cm^{-1} 处精度优于 5cm^{-1} 。

6.2 液体试验池: 一对匹配的带氯化钠窗口的试验池, 光程长度为 1.5mm。

7 取样和样品贮存

7.1 取样应按 GB 7597 的规定进行。

7.2 试样应遮盖起来, 避免受热和直接光照, 使用前应用干燥的滤纸过滤。

8 标定

8.1 在基础油中溶解定量的 DBPC 标准溶液。至少应制备 DBPC 含量从 0.02% ~ 0.50% (质量分数) 的五种含量不同的标准溶液。如果试样中的 DBPC 大概浓度已知, 在需要时可制备过渡标准溶液。

8.2 用 DBPC 标准溶液在 3650cm^{-1} (A_{3650}) 的吸收值与 DBPC 的百分比浓度绘制标准曲线, 根据比尔—朗伯定律, 标准曲线应是一条过原点的曲线, 标准溶液在 3650cm^{-1} 处的吸收值按式(1)计算:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = KCD \quad \text{..... (1)}$$

式中:

A ——吸收值;

I_0 ——入射光强度;

I ——出射光强度;

K ——消光系数, cm^{-1} ;

C ——DBPC 质量分数;

D ——光程长度, cm 。

9 参比油

9.1 最好用配制绝缘油的基础油作参比油。

9.2 如果无基础油, 可采用工艺白油、芳烃抽出油或电器用高芳烃油合成参比油, 这种合成的参比油比单独使用工艺白油作参比油, 其 DBPC 含量更接近真实值。

9.3 制备合成参比油的方法:

9.3.1 根据 IEC 60590, 测定试样油、工艺白油、芳烃抽出油或高芳烃油在 1600cm^{-1} 的吸收值, 计算每种组分的 A_{1600} 值, 然后在工艺白油中加入足量的精制过的芳烃抽出油或高芳烃油, 以得到与试样油 A_{1600} (芳烃含量) 相似的混合物。

9.3.2 此合成基础油可用作参比油, 还可用于制备一系列标准溶液。

10 步骤

10.1 匹配的液体试验池

10.1.1 准备两个匹配的液体试验池, 光程长度 1.5mm 并且带氯化钠窗口。在两个试验池内都注入基础油和四氯化碳混合物, 将一个放入光谱仪的样品光路, 将另一个放入光谱仪的参比光路, 检查 IR 光谱中 3800cm^{-1} ~ 3400cm^{-1} 是否为一条直线。记录透光率的百分比(95% ~ 100%)。

10.1.2 更换液体试验池, 将样品光路中的试验池放在参比光路中, 将参比光路中的试验池移到样品光路中, 重复光谱试验, 再次得到 95% ~ 100% 透光率的直线。

10.1.3 如果不能满足上述条件, 对在此范围内有吸收的窗口进行清洗, 抛光或废弃。重复这些步骤, 直到得到匹配成对的试验池, 成对的试验池可用于所有的测定。

10.2 试验溶液

称量干燥后的试样 4.4g, 精确至 0.01g, 装入清洁干燥的 10mL 的容量瓶中, 用四氯化碳稀释到 10mL, 在使用前要避光保存。

注: 日常 DBPC 的快速测定, 可省略上述步骤, 可使用不经稀释的标准物质和试样。如使用未经稀释的试样, 光程长度必须减小到 1mm。

10.3 将试样和四氯化碳的混合溶液倒满一个试验池, 放入参比光路内, 按顺序将另一个试验池倒满测试溶液, 放入样品光路内, 测试并得到 3800cm^{-1} ~ 3400cm^{-1} 之间的红外光谱图。典型 DBPC

红外光谱图见附录图 A. 1。

注：测试时，使用低扫描速率。

11 计算

11.1 在 3610cm^{-1} 和 3680cm^{-1} 之间划基线，记录基线与 3650cm^{-1} 交点的透光率，记录 3650cm^{-1} 峰顶端的透光率，试样在 3650cm^{-1} 处的吸收值按式(2)计算：

$$A_{3650} = \lg \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

式中：

A_{3650} ——吸收值；

I_0 ——入射光强度；

I ——出射光强度。

11.2 采用该方法制作已知标准物质浓度与吸收值的标准曲线，然后用测定的吸收值从标准曲线得出试样 DBPC 含量的浓度。

12 报告

报告至少应包括以下项目：测定日期，仪器名称，吸光度，DBPC 含量。

13 精密度

精密度有待测定。作为参考，以基础油为参比物质，4 个不同浓度的 12 个平行数据的标准偏差，在 DBPC 质量的 $0.002\% \sim 0.004\%$ (质量分数) 之间变化。这些数据是由同一操作者使用同一仪器所作的试验结果，其检测极限为 0.014% (质量分数)。

附 录 A
(资料性附录)
DBPC 红外光谱图

A.1 DBPC 红外光谱图见图 A.1。

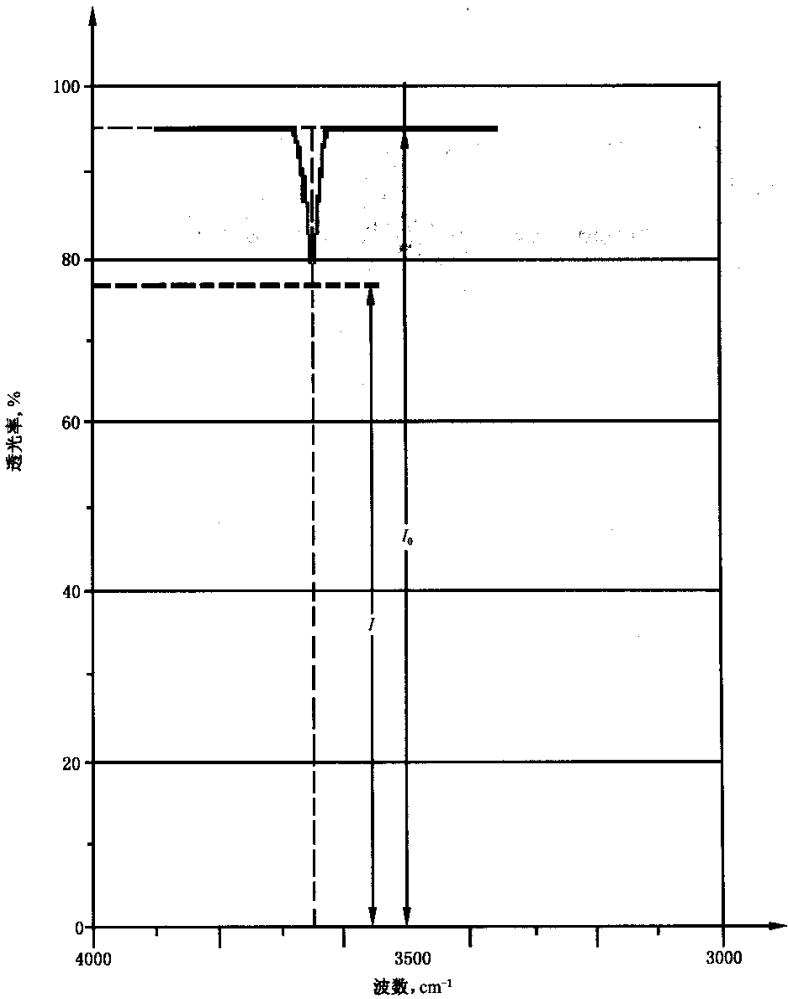


图 A.1 测定 DBPC 的红外光谱图

附 录 B
(资料性附录)

本标准章条编号与 IEC 60666：1979 的章条编号对照

B. 1 表 B. 1 为本标准章条编号与 IEC 60666：1979 章条编号的对照一览表。

表 B. 1 本标准章条编号与 IEC 60666：1979 章条编号对照

本标准章条编号	IEC 60666：1979 章条编号
1	5. 1. 1
2	—
3	—
4	5. 1. 1
5	5. 1. 2
6	5. 1. 3
7	5. 1. 4
8	5. 1. 5
9	5. 1. 6
10	5. 1. 7
11	5. 1. 8
12	—
13	5. 1. 9