

# 对汽轮机油中带水进行现场 FTIR 定量分析

应用简报

## 作者

Frank Higgins

安捷伦科技公司  
美国康涅狄格州



## 前言

设计紧凑、简单易用、性价比高的 Agilent 5500t FTIR 光谱仪一经推出，便为诸如汽轮机等昂贵资产进行实时和现场分析提供了有力手段。现在借助 5500t FTIR 光谱仪，润滑专家得以监测重要参数，诸如监测润滑油中的氧化程度、添加剂损耗以及含水量。本应用简报展示了 Agilent 5500t FTIR 光谱仪在测定汽轮机油带水量的应用中具有出色的灵敏度、准确性以及重现性，避免了使用传统的卡尔费休 (Karl Fischer) 水分测定技术需要面对的难题。



**Agilent Technologies**

## 汽轮机油中带水

### 需要测定的重要参数

汽轮机油中带水量对设备的性能和寿命至关重要。过量的汽轮机油中带水会导致汽轮机部件提前损坏，通常是由于水引起的润滑油物理性质变化所导致。水的存在对汽轮机油的物理特性的影响包括粘度（衡量油的抗流动性），比重（油相对于水的密度比值）以及表面张力（衡量液体表面分子间的粘性）。这几项特性对油的包覆性、润滑性以及保护重要的机械间隙的能力起着十分重要的作用。此外，汽轮机油中带水还会加速添加剂损耗并导致化学降解反应，比如氧化、硝化以及形成漆膜。

### 现场分析的必要性

提取样品后尽快现场测定带水量是获得准确水量结果的重要条件。样品的储存、运输以及装载会导致水量发生变化，因此油中微量水的非现场分析可能会不准确。此外，汽轮机油含有的反乳化添加剂会导致微小水滴从油中分离出，在容器底部和侧面沉积成层。反乳化作用会缓慢发生，可导致分析测定结果出现较大差异。此外，油样品在储存的过程中有时会吸水或失水，取决于使用的样品容器种类。

### 测定汽轮机油中带水量

通常使用卡尔费休 (KF) 库仑滴定法测定汽轮机油中带水量。进行现场分析时，KF 法在操作方面存在一些弊端，包括样品制备复杂、需使用有害且昂贵的化学试剂以及分析时间较长。但是，KF 分析法能提供准确无误的结果，因此被认为是分析油中带水的“金标准”方法。

FTIR 光谱仪分析法可避免 KF 滴定法测定水量的许多劣势。光谱法的分析时间要远短于 KF 分析法，并且不需要化学试剂，而采用坚固耐用、简单易用的 FTIR 系统（比如 5500t 仪器）可实现现场分析。KF 滴定法需花费约 10-15 分钟，而且仪器要进行适当调试并且平衡过夜。此外，油注入滴定容器前后必须使用高精度天平进行仔细称重。此后的每次分析都需要再经过 5 至 10 分钟重新达到平衡。相比而言，FTIR 分析法仅需要 2 分钟，用纸巾简单清洁后即可进行下一个样品分析。

本应用简报将展示测定汽轮机中带水量时，使用 5500t FTIR 光谱仪分析法在必要的分析范围内能达到与 KF 法一样的准确度。我们开发出两种使用 5500t FTIR 分析汽轮机油中带水量的方法，并对照 KF 滴定法进行了校正和评估。

### 使用 FTIR 分析法测定汽轮机油中带水量

用过的汽轮机油 (C&C Oil Co.) 经水均匀分散，在 70 °C 下静置陈化过夜，得到高含水量标样。然后，用不同量的用过的汽轮机油混合物稀释此标样，混合物含有已使用四个月的油以及另一种琥珀色的品质更差的油。这些稀释品含有不同量的水，取决于加入此类油的多少。样品混合均匀后平衡约 1 小时，然后使用库仑法卡氏水分测定仪 (Metrohm 756 KF Coulometer) 测定含水量。每个样品各两份采用 KF 分析仪进行测试，然后使用 5500t FTIR 光谱仪获得红外谱图。所制得标样的含水浓度范围为 22-3720 ppm。将每个标样中水的红外吸收测量结果和相对应的 KF 仪测得的水量数据进行绘图，得到剩余最小二乘线性回归曲线。同时使用偏最小二乘法分析 IR 光谱，建立定量预测油中带水量的回归模型。

## 校准结果

红外分析和校准模型表明 5500t FTIR 测量结果与 KF 含水量数据结果之间具有极好的相关性。使用 5500t 光谱仪定量测定油中带水有两种方法。第一种方法是遵循比尔定律且相对简单的红外吸收模型，利用红外光谱中水吸收强烈的区域，即通常所说的 O-H 伸缩振动区。第二种方法借助偏最小二乘法 (PLS) 化学计量学建模，选取红外光谱中多个区域以减弱噪音效果、基线变异以及其他干扰因素。

## 比尔定律模型

使用第一种方法检测油中带水时，峰面积吸光度测量法的检测限约为 30 ppm (图 1)。选取 15 种样品 (KF 水量值范围为 7-270 ppm) 的红外光谱绘制符合比尔定律的线性校正曲线 (图 2)。图 1 中呈现出最弱水吸收的样品是含水量 30 ppm 的未用过的汽轮机油 (红色)，最强水吸收的样品则显示为蓝色，对应的 KF 水量值为 1460 ppm。图 2 显示了水量范围为 20-270 ppm 的校正曲线，相关系数  $R^2 = 0.977$ ，验证集标准误差 (SEV) 约为 40 ppm。将含水量更高的标样加入到校正曲线后，相关系数  $R^2$  提高至 0.996。

由此可见，该校正方法非常适用于低水量样品 (< 500 ppm)，但如果需要，用于预测更高水量 (> 500 ppm) 时仍足够精确。

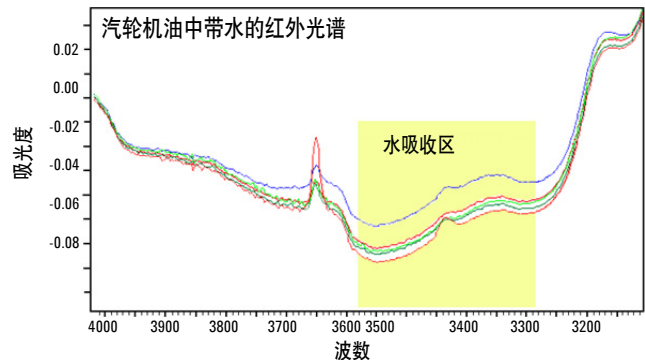


图 1. 汽轮机油中水吸收区的叠加红外光谱图，从下到上的水量值分别为 30 ppm (红色)，80 ppm (深绿色)，217 ppm (浅绿色)，533 ppm (红色) 和 1460 ppm (蓝色)

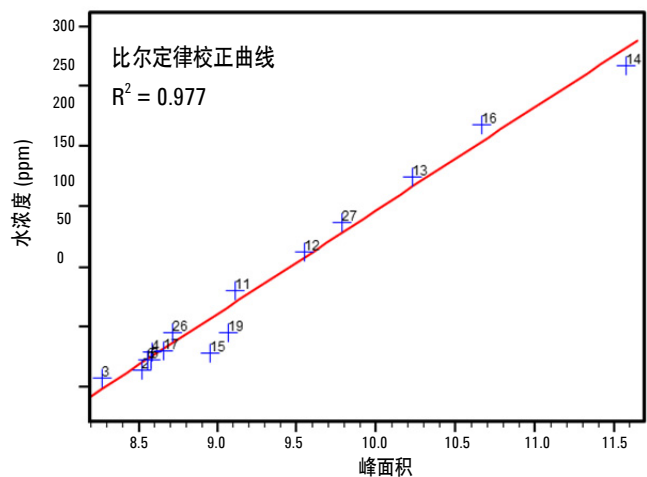


图 2. 使用比尔定律峰面积法得到的汽轮机油中带水的吸收峰面积与 KF 法水量值 (ppm) 作图得到的校正曲线

## PLS 模型

PLS 化学计量学模型使用更为复杂的数学方法来开发模型，与上述传统的比尔定律红外吸收法相比，该模型功能更强大、准确性更高。尽管测量油中带水的 PLS 和比尔定律定量分析法都能够以 100 ppm 为单位区分结果 (即 < 100 ppm, 100-200 ppm, 200-300 ppm 等)，但 PLS 分析法可在 30-1500 ppm 的整个范围内最准确地预测 KF 水量值。

为了开发测定油中带水的 PLS 分析法，选取水量范围涵盖 7-1460 ppm 的 23 种标样。然后记录红外光谱，使用 KF 分析法测定水量。采用偏最小二乘法对两组结果进行相关分析，图 3 绘制了预测 KF 值与实际 KF 值的相关性曲线，相关系数  $R^2 = 0.9831$ 。

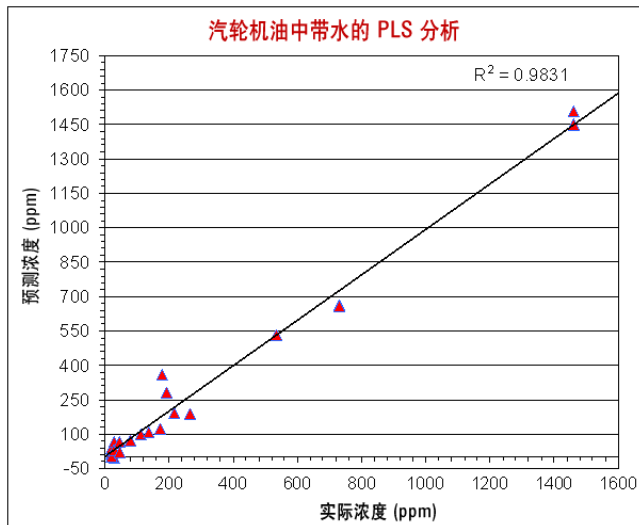


图 3. 使用 Agilent 4500 系列 FTIR 光谱仪得到的 PLS 预测的 KF 值与实际 KF 值的相关曲线

## 预测值

为验证每种 FTIR 分析法，将用过的汽轮机油和含水汽轮机油混合，得到 15 种未知混合物，使用 KF 法（重复分析两次）和 FTIR 法（重复分析三次）进行分析。使用 100 ppm 和 1000 ppm NIST 参考标样验证 KF 库仑滴定的性能。由于汽轮机油中带水具有非均匀性，因此彻底混合对于数据质量而言至关重要。在 100-1000 ppm 范围内连续测量时，环境和实验因素会导致两次 KF 重复测试结果通常相差 30-60 ppm。FTIR 法的水量预测值表明，同一样品在重复测量时也会出现类似的差异。表 1 比较了使用 KF 法和 FTIR 法重复测量所

得到的平均值。可以看到，两种 FTIR 分析法和 KF 分析法的测量结果十分一致，但 PLS 预测值在 100-1500 ppm 范围内具有更出色的统计学结果。在 0-700 ppm 范围内，除 11 号样品以外，PLS 预测平均值和 KF 平均值之间的标准误差均低于 30 ppm。比尔定律分析法的预测值在 0-100 ppm 范围内更为准确，足以将水量按以下几类范围划分：< 100 ppm，100-200 ppm，200-500 ppm，以及 500+ ppm。

验证样品	比尔定律法 (ppm)	PLS 法 (ppm)	KF 法 (ppm)
汽轮机油 1	26.5	-	27.5
汽轮机油 2	160	194.6	199.7
汽轮机油 3	125.2	139	145.1
汽轮机油 4	15.1	-	12.4
汽轮机油 5	21	-	19.8
汽轮机油 6	63	64.5	40.8
汽轮机油 7	251.8	219.3	215.3
汽轮机油 8	117.9	70.3	111.1
汽轮机油 9	539.3	685.4	663.3
汽轮机油 10	350	300	246
汽轮机油 11	340.7	367.3	285.7
汽轮机油 12	251.8	244.4	206.5
汽轮机油 13	2979.3	3780.5	3674.0
汽轮机油 14	1100.3	1375	1027.5
汽轮机油 15	1219.2	1541.9	1362.4

## 结论

本文表明，使用 Agilent 5500t FTIR 光谱仪能够测量影响汽轮机设备可靠运行相关浓度范围内的油中带水量。FTIR 光谱仪测量汽轮机油中带水的能力有效避免了 KF 测量中的相关问题，比如需使用昂贵且有害的消耗品、KF 测量耗费时间长、对用户的技能要求高，还要依赖于 KF 设备的运行状况。

同样重要的是，使用 FTIR 可在现场进行含水量测定，这也意味着对比将试样送至传统油分析实验室进行非现场分析来说，结果更为准确，重复性更高，且分析速度遥遥领先。如果样品暴露于空气中，低 ppm 水平的水量每小时都会发生变化，比如初始含量 200 ppm 的样品放置在敞开的样品容器中过夜，水量将会降至 100 ppm 以下。如果容器虽密闭但没有装满样品，水分也会蒸发到液面上方，水量同样会降低。

Agilent 5500t FTIR 光谱仪能够检测位于必要警戒浓度的水量。当含水量达到 100 ppm 时，系统会发出警报，当含水量达到 200 ppm 时，系统会发出危险警报。除了用于分析水量以外，安捷伦移动式 FTIR 光谱仪还可以测量汽轮机油中添加剂的损耗，以及氧化和硝化副产物的浓度。

安捷伦应用简报 5991-0672EN 介绍了采用专利的水稳定技术的 Agilent 4500 和 5500 FTIR 光谱仪测量油中带水的最新进展：*使用新型水稳定技术进行矿物油中带水的现场 FTIR 定量分析*。这项更加先进的技术进一步提高了测量多种不同类型的油的准确性、可重现性以及稳定性。



[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2007，  
2011，2013

2013年6月18日，中国印制  
出版号 5990-7806CHCN



**Agilent Technologies**