

使用新型水稳定技术进行现场 FTIR 矿物油中水的定量分析

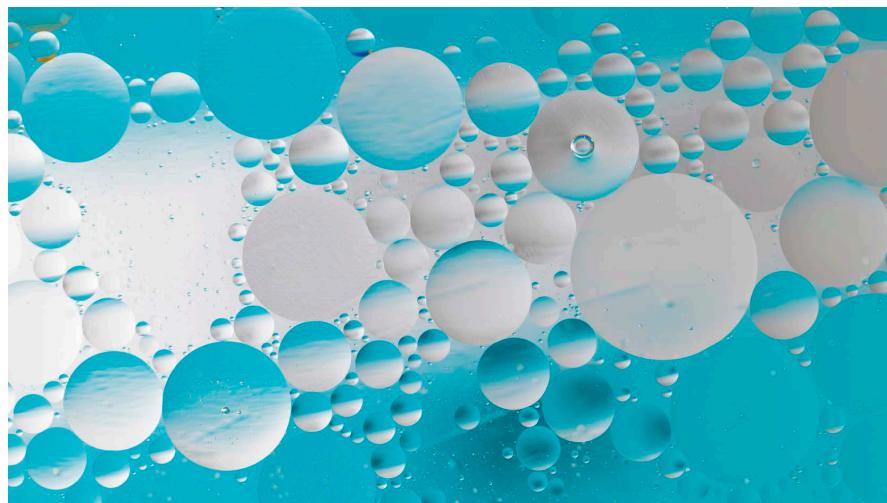
应用简报

能源和燃料

作者

Frank Higgins 和 John Seelenbinder

安捷伦科技
美国康涅狄格州丹伯里



前言

水是所有润滑油中需要检测的一种重要污染物。红外光谱 (FTIR) 是一种测量水的简单方法。但是，红外方法目前还不能满足润滑油行业所需的测量精度和范围。安捷伦科技公司攻克了关键的技术难题，开发了一种测量矿物油中水的方法。该方法使用 Agilent 5500t 光谱仪，可以测量矿物油中水的浓度，其精度和范围与行业标准的 Karl Fischer 方法相当。本文将讨论这种方法用于汽轮机油的测量，该方法也可用于基于矿物油的液压油及齿轮油的测量。



Agilent Technologies

汽轮机油中水定量 — 需要测定的重要参数

汽轮机油中的带水量是决定设备性能和寿命长短的关键因素。汽轮机油含水过多，会引起透平机组的过早报废，通常是因为水的存在引发了其物理性质的改变。水会影响油的物理性质，包括粘度（油流动阻力的度量）、比重（油相对于水的密度）和表面张力（衡量液体表面分子间的粘性）。所有这些性质对油的覆盖、润滑和保护关键机械间隙的能力至关重要。此外，汽轮机油带水会加速添加剂损耗，导致如氧化、硝化、形成漆膜等化学降解过程。

现场分析急不可待

现场对润滑液体中水含量进行测量可获得更为准确的结果。非现场分析时，油品中痕量水的含量很可能因样品在储存、运输过程中发生改变。此外，汽轮机油中的抗乳化剂可以使油中的微小水滴从油中脱离，在容器的底部和侧壁沉积成层。该抗乳化作用会缓慢发生，可导致分析测定结果出现较大差异。另外，油样中的水可以通过蒸发或挂壁而减少。在安捷伦进行的一个短期研究中，使用标准的 Karl Fischer 法，在几天时间里对加水的汽轮机油样品进行了测量。结果发现，汽轮机油在 24 小时内失去了约 100 ppm 的水。混合过程也会产生气泡，可以通过蒸发加快水的流失。为了得到汽轮机油中准确的水含量，需要在机器中的油样取出后迅速测量。这表明了对现场分析的需求。

测定汽轮机油中带水量

Karl Fischer (KF) 库仑滴定法通常用于测定汽轮机油中含水量。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。但是即使有这些问题，KF 分析法能提供准确无误的结果，因此被认为是分析油中水含量的“黄金标准”方法。在理想的情况下，KF 法预测油中水含量的精度为 3% ~ 5%。

FTIR 光谱分析法用于水含量的测定消除了 KF 滴定法存在的许多问题。与 KF 法相比，光谱法的测量时间要短很多，而且不需要毒性试剂。如果使用坚固和易于使用的 FTIR 系统（如 Agilent 500/5500 系列光谱仪），那么 FTIR 光谱仪是非常适用于现场分析的。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一夜。KF 分析中，油样在注入滴定容器前后，都需要使用高精度天平仔细称量。称量误差会对 KF 分析的准确性产生不利影响。每个 KF 分析之后，KF 库仑滴定仪需要 5 到 10 分钟重新平衡。相反，FTIR 分析仅需要大约 2 分钟便可完成，并且在使用棉签简单的清洗后，仪器可以立即用于下一个样品的分析。

虽然 FTIR 分析法比 KF 方法更简单快捷，但是 FTIR 法却被认为不能准确测量水含量。我们仔细研究了传统 FTIR 法的误差所在，发现了可以消除这些误差的方法。我们已经开发出一种用于测量矿物油含水量的方法，其准确性可与 KF 方法相媲美。如果将 KF 法潜在的称量误差也考虑在内，新 FTIR 方法的误差相对来说甚至更小。

汽轮机油中含水量测试 — FTIR 法

常规方法

直接测量矿物油中水含量的方法已经使用 30 多年了。ASTM E2412 方法规定可以通过 3350 cm^{-1} 附近的吸收峰直接得到水的浓度，其吸收峰的面积与水浓度线性相关。图 1 给出了汽轮机油含水样品的吸收谱图，并标出了水的吸收峰位置。在该测量方法中，使用了 100 微米光程的样品池测量了油的透射率。

常规方法的问题

ASTM 2412 方法最初设计用于机油。机油中含有能使水融入油的添加剂。通常含有 1000 至 2000 ppm 的水。该 FTIR 方法适用于测量这些油中高浓度的水含量，相应的测量误差也很大。与之不同的是，汽轮机油的含水量要少得多，通常为 50 至 100 ppm。大量的水会形成小液滴，并最终沉积于汽轮机油底部。一个基于 ASTM 2412 的方法被开发

用于测量汽轮机油中的含水量。该方法对于相同的油样具有高达 40% 的差异。由于水分的分离，经过配制的可快速分离水分的油品（如 Mobile DTE 和 Chevron GST）重现性更为糟糕。因此随后建立了第二种测量净油的方法。在第二种方法中，使用了偏最小二乘 (PLS) 算法来考虑油品的基线差异。该方法预测的更好，但得到的结果对于机器维护而言是不够的。图 2 给出了使用第二种方法从 Mobile DTE 和 Chevron GST 汽轮机油中得到的水标定测试结果。曲线给出了基于 Karl Fischer 法得到的实际浓度与基于 PLS FTIR 法得到的预测浓度的对比。这种方法的误差为 $\pm 250\text{ ppm}$ ，应对机器维护明显不够。

测量汽轮机油中水含量的常规 FTIR 方法误差大的主要原因是水会与油发生分离，变成小液滴分散在汽轮机油中。这些小水滴会散射而不是吸收红外光。而在 FTIR 方法中，只有光被吸收，才有助于水含量的测量。液滴的大小和数量

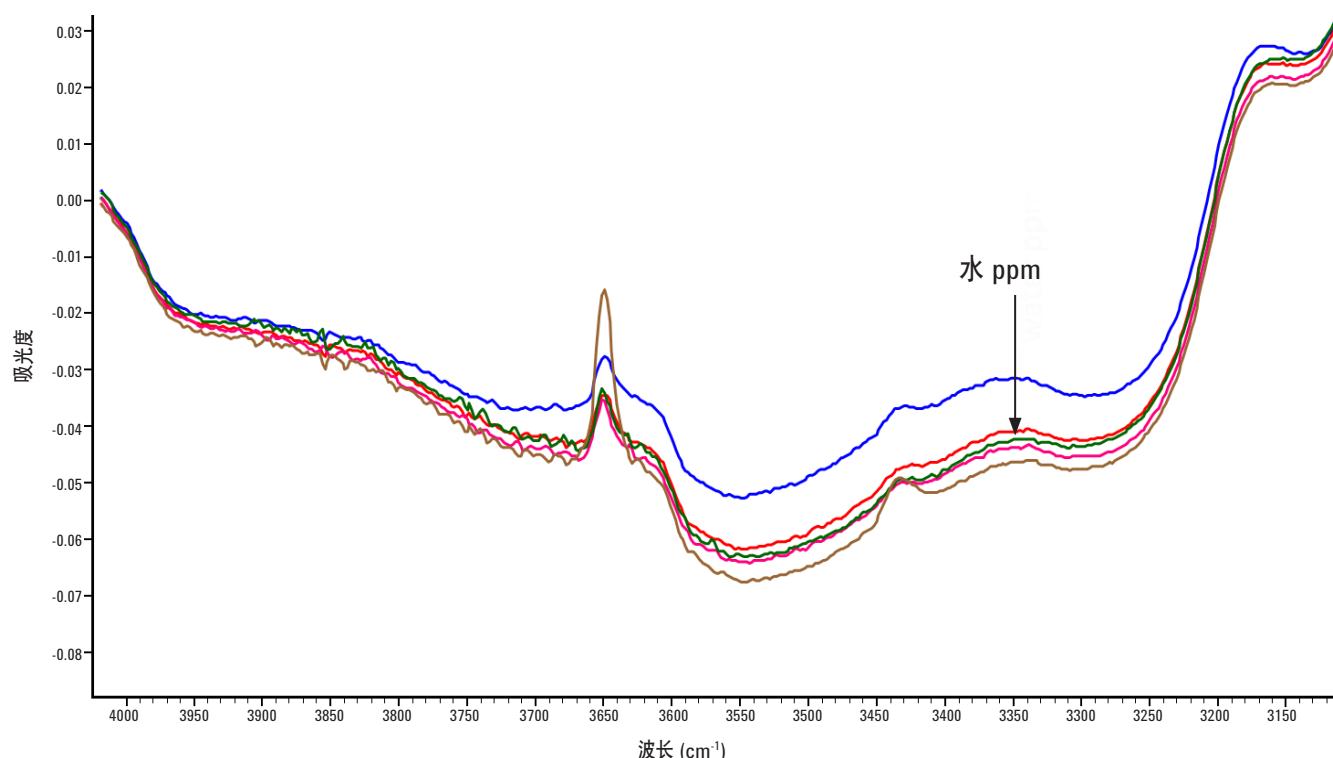


图 1. 汽轮机油的红外光谱重叠图，对水的吸收区域进行了放大。从下到上，水含量分别为 30 ppm (红色)、80 ppm (深绿色)、217 ppm (浅绿色)、533 ppm (粉色) 和 1460 ppm (蓝色)

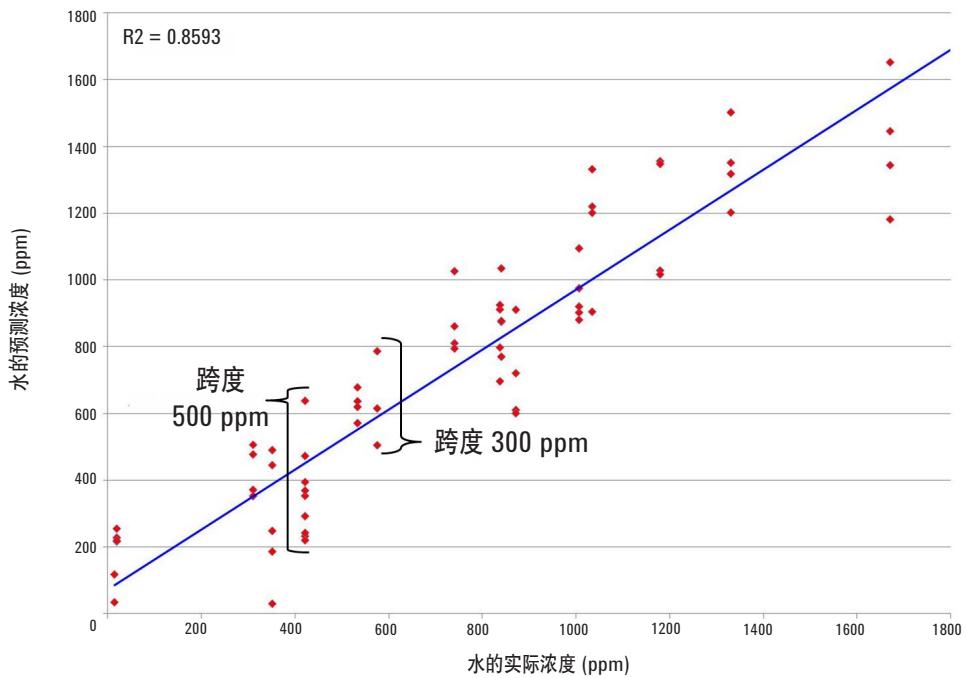


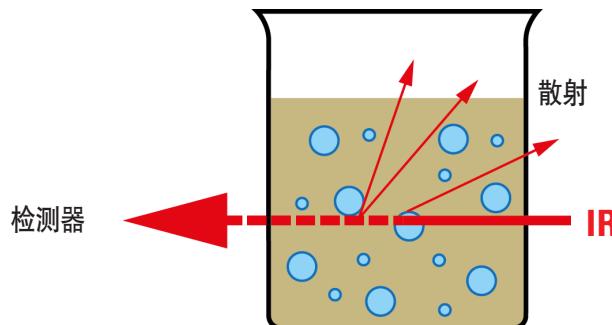
图 2. GST 和 DTE 汽轮机油带水的预测结果。X 轴为实测浓度, Y 轴为使用了常规方法 PLS 校准的预测浓度

会影响多少光被散射, 多少光被吸收, 图 3 为散射和吸收对比的示意图。大液滴会散射红外光 (图 3a), 而小液滴只吸收红外光 (图 3b)。油中水滴的数量和大小取决于油混合的均匀程度, 混合时间, 以及油中使用的分散剂。最终, 散射会增加测量误差, 散射量还会随着时间混合过程发生变化。图 4 给出了重复测量 GST 油得到的 FTIR 谱图。油中各成分的光谱已扣除, 只剩下水的光谱。从这些谱图中可以得到两个结论。首先, 3350 cm^{-1} 附近水吸收峰的高度各不相同, 这表明不同样品吸收了不等量的红外光。其次, 各谱图的基线也各不相同, 这表明未被吸收的光散射掉了。由于红外吸光度的这些差异不能通过校正消除, 因此, 需要一种方法来使油中存在的水达到稳定状态, 以减小这种变动。

安捷伦水稳定法

安捷伦发明了一种测量油带水的方法。这种新方法使用表面活性剂来分散和稳定油中的水。表面活性剂可以得到含有大小均一水滴的稳定乳液。此外, 表面活性剂还可以帮助油中水达到稳态, 使水测量具有一致性。这两个效果保证了吸收测试的可重复性, 从而得到更准确的水浓度测量结果。加入大约 3% 的预混合非离子型聚环氧乙烷型表面活性剂混合物, 并缓慢混合, 便可以稳定油中的水。图 5 给出了使用 5500t FTIR, 测量到的加入表面活性剂后的 Mobile DTE 油带水的吸收光谱 (扣除了油本身的吸收谱)。与图 4 相比, OH 基团的吸收峰大约高 3 倍, 一致性也更好。此外, 基线也很平滑和一致, 说明几乎没有散射。

A. 大液滴散射红外光



A. 小液滴吸收红外光

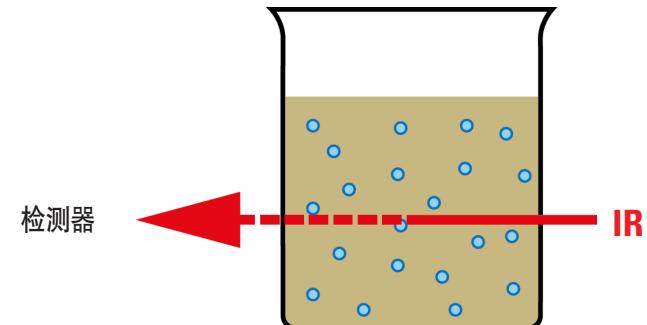


图 3. 这是一个图示, A) 使用红外分析含有一系列尺寸的水滴的油样, 大液滴散射光; B) 使用红外分析水滴大小均匀的油样, 小水滴吸收红外光

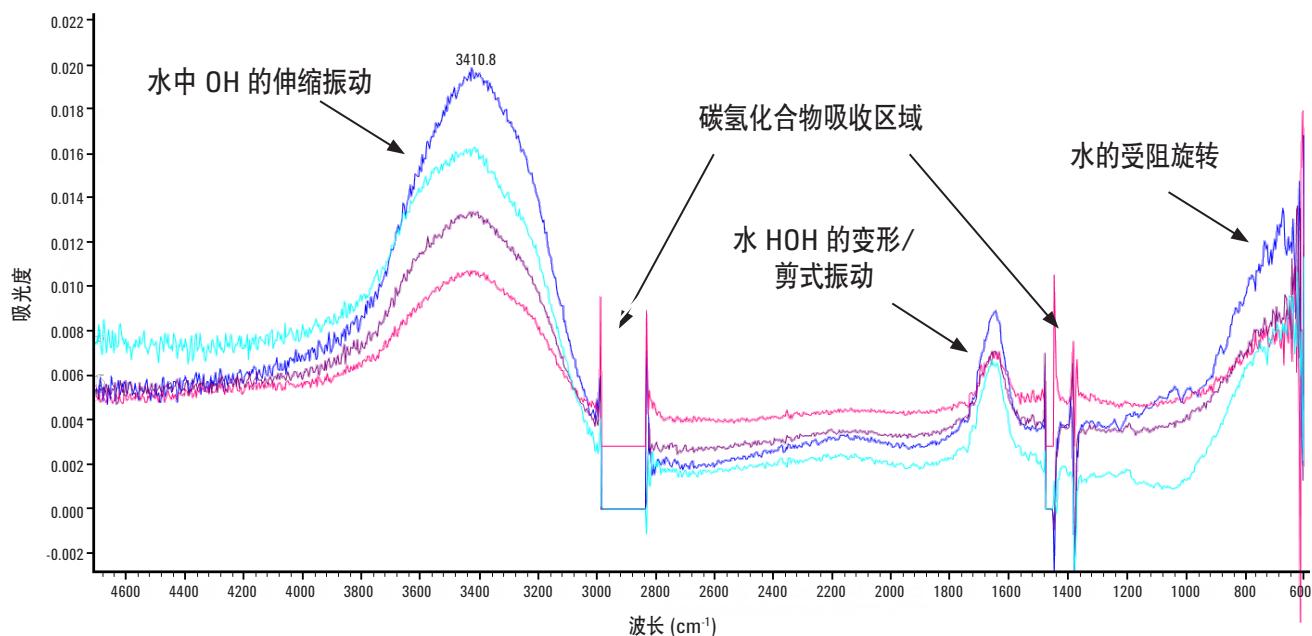


图 4. 四次重复测量含水 1200 ppm 的 Chevron GST 油扣除空白油后的结果。这些测量与 ASTM E2412 方法中的类似。水的吸光度不重叠, 基线漂移表示散射

在 5500t FTIR 上使用结合表面活性稳定剂的 PLS 法测量汽轮机油中水含量的方法是采用两种使用最广泛的汽轮机油品牌, Chevron GST 32 和 Mobil DTE 797 进行开发的。在四台 5500t FTIR 光谱仪上测定了十七种不同汽轮机油带水量的标准物。标准物是采用重量分析使用新油 (135 °C 下老化 4 小时) 和在使用中的旧油 (从多个发电设施获取)

制备的, 含水量范围为 5- 5300 ppm。通过移液管加入表面活性剂, 同时缓慢地做圆周运动, 以防止气泡进入样品。不需要剧烈振动表面活性剂就能与水反应。待红外光谱测定完毕后不久, 用 Karl Fischer (KF) 库伦滴定法测试标准物。使用不同仪器上得到的光谱数据和 KF 结果建立 PLS 方法, 其交叉检验标准误差 (SECV) 为 85, R^2 值为 0.9985 (图 6)。

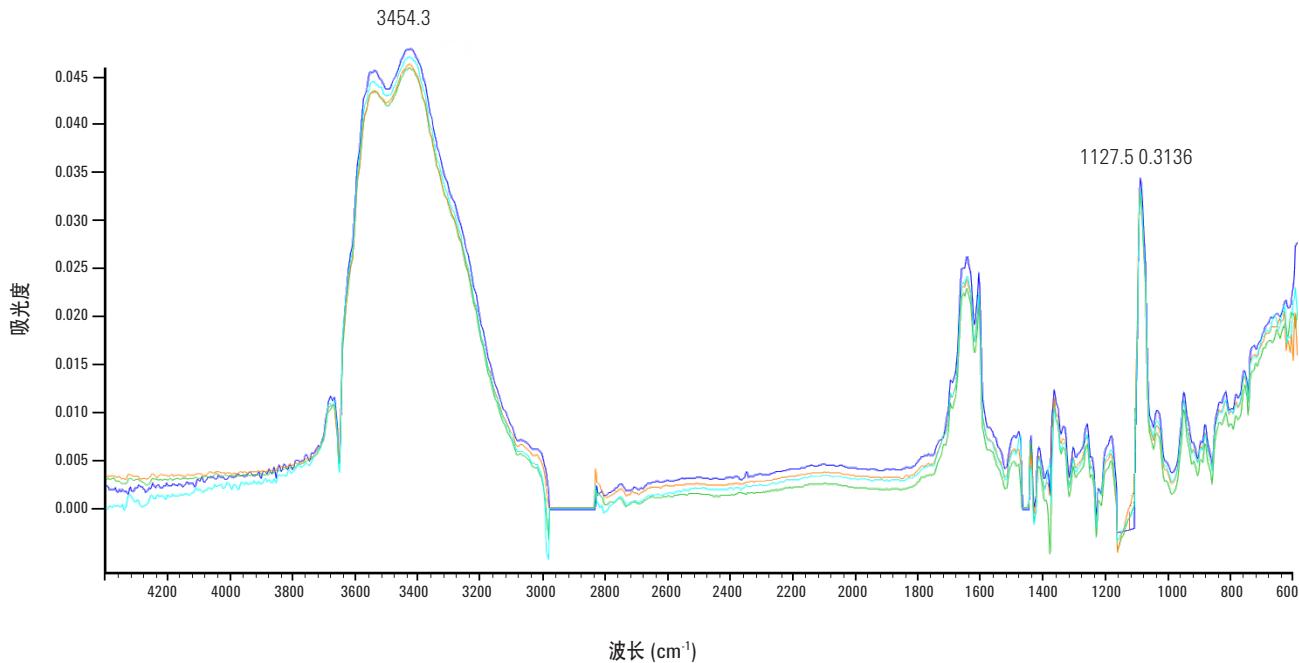


图 5. 四次重复测量加有安捷伦表面活性剂, 含水 1200 ppm 的 Mobile DTE 油 (扣除空白油)。表面活性剂保证了水吸光度的一致性, 这得益于油中的水滴几乎没有散射

PLS 方法采用了三个因素和四个交叉验证。预处理包括平均中心化、厚度和基线校正。表面活性剂为样本贡献了 25.5 ppm 的水, 因此在开发 PLS 方法之前, 需要从 KF 结果中将其扣除。这种方法的校准结果如图 6 所示。

该方法使用一个独立的验证标准物集 (含水量分别为 500 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm, 3000 ppm 和 5000 ppm) 进行验证, 并在四台 5500t FTIR 光谱仪进行红外光谱分析前, 加入表面活性剂。

验证集的预测平均误差为 5%, 表 1 中给出了来自其中一个仪器的预测值与 KF 值的对比。预测的相对标准偏差均小于 2% (1000–5000 ppm) 和小于 5% (500 ppm)。

表 1. 汽轮机油带水 (ppm) 的预测值 (5500t 系统) 与 KF 法实际值的对比

5500t (ppm)	KF (ppm)	差值 (ppm)	误差 (%)
508	504	4	0.8
1054	965	89	9.2
2043	2002	41	2.0
2946	2838	108	3.8
4710	4753	43	0.9

注: 表 1 中的 ~1000 ppm 样本得到了一个比预期稍高的相对误差, 显得很突出。这很可能是由于该样品通过 KF 法测得的值偏低。几个因素, 如改变 KF 溶剂、湿度/漂移、采样程序或样品混合, 都可以引起这种程度的 KF 误差。FTIR 法得到的 1054 ppm 结果更加可信, 这是因为这种方法可以进行快速的重复测量加以确认, 并且 FTIR 技术产生的实验误差来源更少。

安捷伦水稳定方法消除了使用 FTIR 测量油中水含量误差的主要来源。表面活性剂不仅降低了校准和验证结果的误差, 还使水的吸收增加了 3 倍。

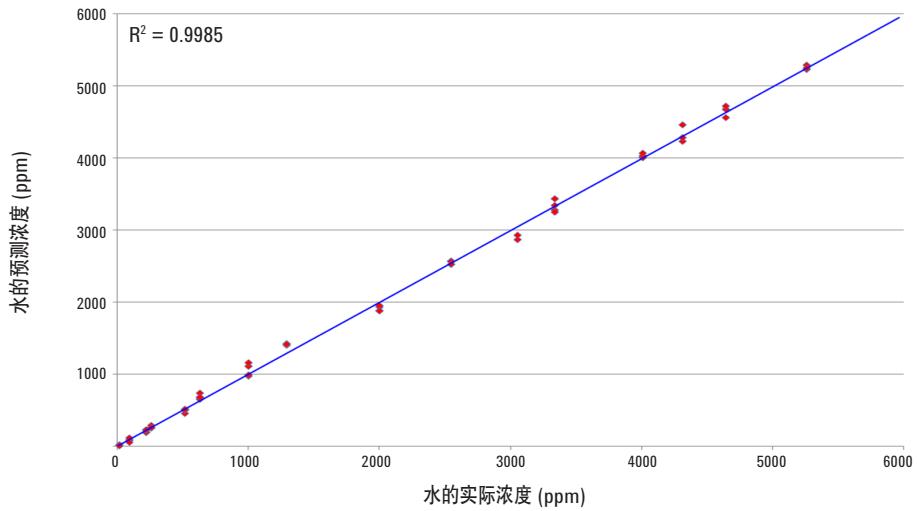


图 6. 表面活性剂法的校准结果表明，雪佛龙 GST 和美孚 DTE 汽轮机油中水含量的测量值与预测值具有很好的相关性

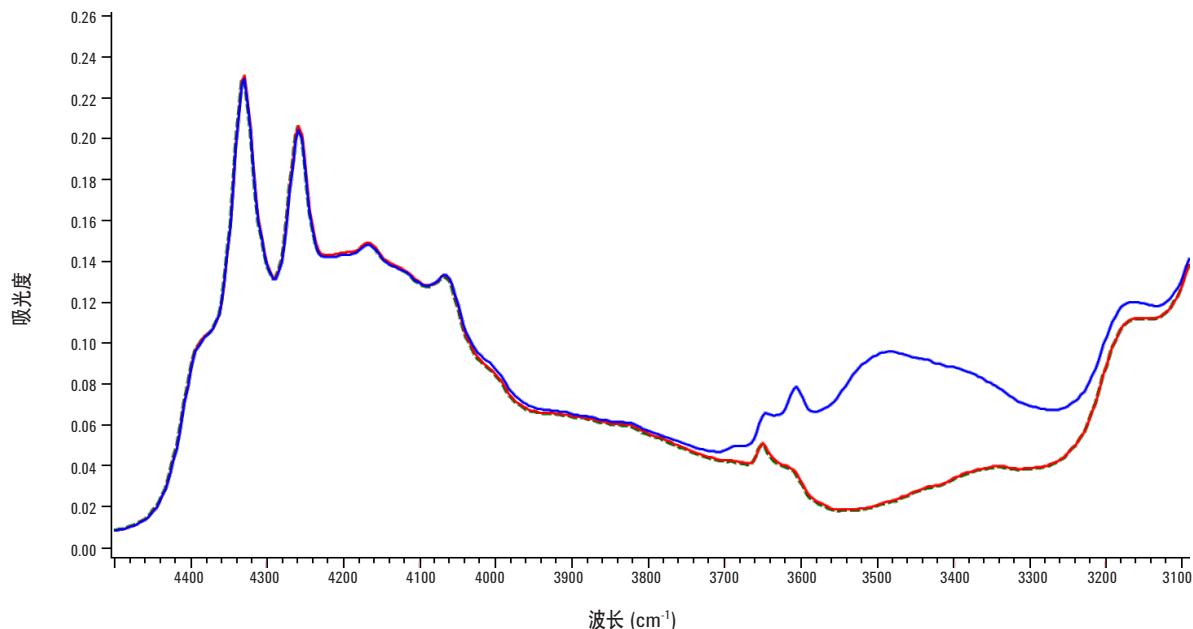


图 7. 汽轮机油中水峰的 OH 伸缩振动区域的 FTIR 光谱重叠图。蓝色和红色光谱均含水 1120 ppm (0.11%)。蓝色光谱图的油中加入了安捷伦水稳定剂，红色光谱图的油中未添加。绿色虚线光谱是不添加水或稳定剂的空白汽轮机油，表明不加入稳定剂时，水的吸光度不会增加。表面活性剂水稳定剂在 OH 伸缩振动的 3500 cm^{-1} 区域有少量吸收（蓝色光谱）。

表面活性剂的使用可以使水的吸收增加，如图 7 给出了两个含水量相同的汽轮机油 (1120 ppm) 的重叠红外光谱。蓝色光谱是含水量 1120 ppm 的样品加入表面活性稳定剂后得到的光谱图。红色光谱是含水量 1120 ppm 的不含表面活性剂的油样谱图。绿色虚线谱图是不含水或表面活性剂的

汽轮机油谱图。含水量 1120 ppm 的未稳定样品谱图（红色）与空白汽轮机油样品谱图几乎重叠。显然，表面活性剂减小了水滴的大小，使其形成了微团（能够吸收，而不是散射红外光）。部分水也可能完全溶于表面活性剂。使用表面活性剂增加水的红外吸光度在矿物质油润滑剂中效果

最明显，如汽轮机油、液压油、变压器油、柴油、原油以及压缩机油，并且也能大大改善设计用于保水的油中含水量的测量，比如曲轴箱油或齿轮油。表面活性剂除了提高准确度和重复性以外，也提高了每天油带水的稳定性。因为挥发作用，不含表面活性剂的汽轮机油样品在 24 小时里会损失 100 ppm 的水。这与测量技术完全没有关联。经过安捷伦表面活性剂混合处理的样品同期失水量小于 10 ppm。

安捷伦的水稳定方法提供了一个准确测量汽轮机油水含量的简便方法。预混合的表面活性稳定剂、经校准的分液器、样品瓶、在 5500t FTIR 仪器上进行的方法可通过套件的方式获取。表面活性剂具有不挥发、无腐蚀和不易燃的特点，可以安全地用于非实验室环境。这种方法的精确性可与 KF 法相媲美，分析时间更短，而且不使用有毒试剂。

结论

红外光谱为润滑液中水含量、氧化程度和添加剂损耗的测量提供了一个易于使用的方法。然而直到现在，由于水在某些油中分散性不均匀造成测量误差仍然很大。安捷伦的水稳定方法解决了这些问题，其准确度可与行业标准的 Karl Fischer 分析法相媲美。该方法采用安全的表面活性剂使水在油中均匀分散。用于油中水的现场测量更加简易和轻便。

www.agilent.com/chem/cn

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司, 2012

2013 年 9 月 10 日, 中国印刷

出版号: 5991-0672CHCN



Agilent Technologies