

测定电气绝缘油中的酚类抗氧化剂 DBPC 和 DBP 的浓度

Agilent 5500、4500 和 Cary 630 FTIR 光谱仪

应用简报

作者

Dipak Mainali 与 Frank Higgins
安捷伦科技公司

前言

酚类抗氧化剂 2,6-二叔丁基对甲基苯酚 (DBPC)（又名丁羟甲苯 (BHT)）和 2,6-二叔丁基苯酚 (DBP) 是电气绝缘（变压器）油和矿物油型润滑油中添加的两种最常见的抗氧化剂。新鲜电气绝缘油中 DBPC 和 DBP 的常见推荐值约为 0.3%（按重量计）。这类抗氧化剂能防止电气绝缘油氧化降解，延长电气绝缘油的寿命。维持抗氧化剂的最适浓度，对确保变压器单元中用作绝缘剂或冷却剂的矿物质油发挥正常作用非常必要。电气绝缘油中抗氧化剂的消耗速率取决于多种因素，包括氧气量、可溶性污染物、催化剂和温度。因此，定期检测电气绝缘油中的抗氧化剂有利于确保其在变压器单元等高价值资产中发挥可靠作用。

ASTM 2668 和 IEC 60666 是标准检测方法，使用红外光谱技术 (IR) 监测电气绝缘油中的 DBPC 和 DBP 浓度。这些检测方法用于测定新的电气绝缘油是否符合抗氧化剂初始浓度规范，还可用于监测在用电气绝缘油中的抗氧化剂浓度。如果抗氧化剂已消耗至临界浓度，需要额外添加抗氧化剂。如此看来，标准检测方法对于生产控制、规格验收和在用电气绝缘油中抗氧化剂浓度的定期监测都非常必要。



Agilent Technologies

本应用简报描述了根据 ASTM 2668 和 IEC 60666 开发出的方法用于测量电气绝缘油中 DBPC 和 DBP 的浓度。本文所描述的方法适用于所有矿物油型基础油 [1]，包括涡轮机油、液压油、齿轮油、压缩机油和曲轴箱润滑油。本应用简报中描述的 ASTM 和 IEC 方法能检测新旧矿物油中高达 1%（重量）的 DBPC 和 0.8%（重量）的 DBP，这两个值均高于 ASTM 2668 或 IEC 60666 检测方法所覆盖的 0.5%（重量）范围。使用 Agilent 5500、4500 或 Cary 630 FTIR 光谱仪开发的方法能够快速轻松地进行测量，另外采用便携式 5500 和全便携式 4500 FTIR 可执行现场测量。

材料与方法

采用不含酚类抗氧化剂的非抗氧化标准矿物基础油配制校准样品，来开发 ASTM 2668 方法。标准矿物来自于 SPEX 标准品的 Base 20 和 Base 76。采用高精度分析天平称取 DBPC 溶于标准矿物油中，制得含 0%–1.0% DBPC 的校准样品。采用配备 Tumbler 或 DialPath 透射池组的 5500、4500 或 Cary 630 FTIR 光谱仪，以 $100\text{ }\mu\text{m}$ (0.1 mm) 的光程对样品进行测量。每个光谱的采集分辨率为 8 cm^{-1} ，扫描叠加次数为 128 次，测量时间约为 30 秒。

采用高精度分析天平将 DBPC 加入 Base 20 矿物油（来自 SPEX 标准品）中制得含 0%–0.8%（重量）DBPC 的校准标样，用于开发 IEC 60666 方法。使用 Tumbler 和 DialPath 透射池以三种不同光程 ($200\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1000\text{ }\mu\text{m}$) 对校准样品进行测量。每个光谱的采集分辨率为 4 cm^{-1} ，扫描叠加次数为 64 次。

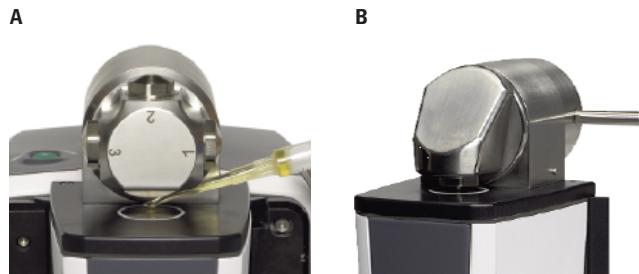


图 1. A) DialPath 附件和 (B) Tumbler 附件

结果与讨论

对于 ASTM 和 IEC 方法校准，用于测定 DBPC 浓度的 FTIR 光谱区域为 3650 cm^{-1} 处的酚羟基伸展（图 2）。FTIR 光谱表明，不同粘度的矿物油在 3650 cm^{-1} 的酚羟基伸展测量目标区域没有明显区别。

对于 ASTM 2668 方法，将峰面积（ 3650 cm^{-1} 处）通过双重基线对 DBPC 浓度做线性回归图得到校准常数，如图 3 所示。校准曲线线性出色， $R^2 = 1.00$ ，预测结果的重复性和重现性远优于 ASTM 规定的 0.04%（重量）限值。

如表 1 中的验证结果所示，采用本方法分别在 0%–0.5%（重量）和 0.5%–1%（重量）范围内测量标样，得到的最大方差分别为 0.01%（重量）和 0.02%（重量）。第二个测量范围 0.5%–1%（重量）超出了 ASTM 2668 方法的覆盖范围，但满足该方法的性能标准。因此，使用 5500、4500 或 Cary 630 光谱仪开发的 ASTM 2668 方法对 DBPC 的测量范围最高可达 1%（重量），并使 DBPC 定量测量获得优异的重复性和重现性。

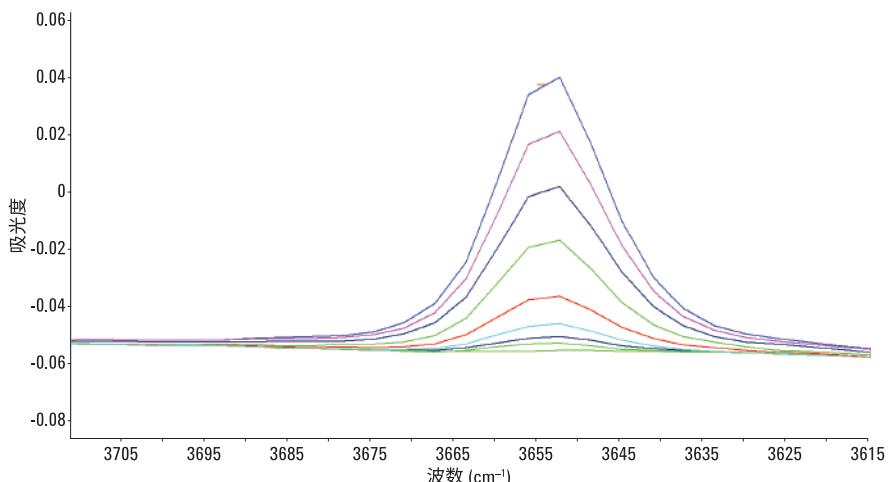


图 2. 矿物油中 DBPC 酚羟基伸展吸收带的红外光谱 (IR) 叠加图 (0%–1%，按重量计)

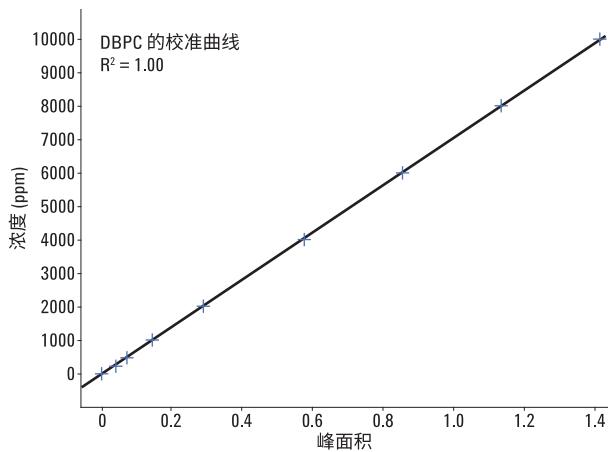


图 3. 矿物油型基础油中 DBPC（又名 BHT）的校准曲线，单位为 ppm，ppm 乘以 0.0001 得到重量百分比值

表 1. 使用 ASTM 2668 方法测得的校准数据集的预测值和实际值

ASTM 2668 方法

样品编号	DBPC 浓度（重量%）	
	实际值	预测值 ¹
1	0	0 ± 0
2	0.03	0.03 ± 0
3	0.05	0.05 ± 0
4	0.1	0.10 ± 0
5	0.2	0.20 ± 0
6	0.4	0.40 ± 0.010
7	0.6	0.60 ± 0.016
8	0.8	0.80 ± 0.016
9	1	1.0 ± 0.02

¹ 四台不同的仪器测得的四个数值的平均值 \pm 两个标准差

图 4 显示，在 IEC 60666 方法中，通过将 3650 cm^{-1} 处（光程 $1000\text{ }\mu\text{m}$ ）的吸光度相对于 DBPC 重量百分比作图，得出标样的校准曲线。校准曲线具有出色的线性， $R^2 = 0.999$ 。这一校准曲线与采用 $200\text{ }\mu\text{m}$ 和 $500\text{ }\mu\text{m}$ 光程测量样品得到的曲线相似。

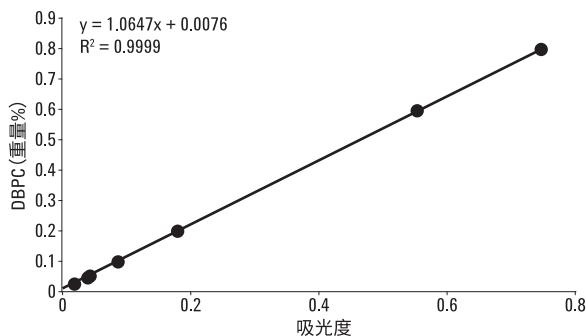


图 4. 以 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的光程测得的矿物油中 DBPC 的校准曲线

表 2 显示了采用 IEC 方法以 $1000\text{ }\mu\text{m}$ (1 mm) 的光程测量样品得到的验证结果。重复性和重现性均处于 IEC 60666 方法规定的限值之内。

表 2. 使用 IEC 60666 方法测得的校准数据集的实际值和预测值

IEC 60666 方法

样品编号	DBPC 浓度（重量%）	
	实际值	预测值
1	0.00	0.00
2	0.10	0.09
3	0.20	0.19
4	0.03	0.03
5	0.05	0.05
6	0.60	0.60
7	0.80	0.82

在用于 ASTM 和 IEC 的 Agilent MicroLab 方法中，用户可以根据各自的分析需求设置阈值（图 4）。最终结果显示为彩色代码（红色、黄色或绿色）形式，突出显示所分析油样品中 DBPC 的状态（图 5）。同样，MicroLab 方法中可描述根据阈值得出的建议，这一建议在最终结果中显示，帮助分析人员采取适当措施（图 6）。MicroLab 软件独特的彩色代码和建议功能可帮助新操人员更轻松地理解结果，并采取适当措施。

结论

使用配备 Tumbler 和 DialPath 透射池的 Agilent 5500、Agilent 4500 FTIR 或 Agilent Cary 630 光谱仪开发的 ASTM D2668 和 IEC 60666 方法可提供必要的高灵敏度结果，协助相关人工监测电气绝缘油中的 DBPC 和 DBP 浓度。当酚类抗氧化剂到达或接近消耗限值时，方法中预设的浓度警报功能可提醒分析人员。这样有助于分析人员将高价值资产（如变压器单元、涡轮机和引擎）中所用绝缘油中的 DBPC 和 DBP 维持在适当浓度。

另外，5500 和 4500 FTIR 光谱仪可现场测量 DBPC 和 DBP，免去了将样本运送至非现场实验室的麻烦，并降低了随之产生的成本。得益于 MicroLab 软件方法的直观易用，测量过程快速简便，最大程度减少了操作人员技能水平对测量结果的影响。

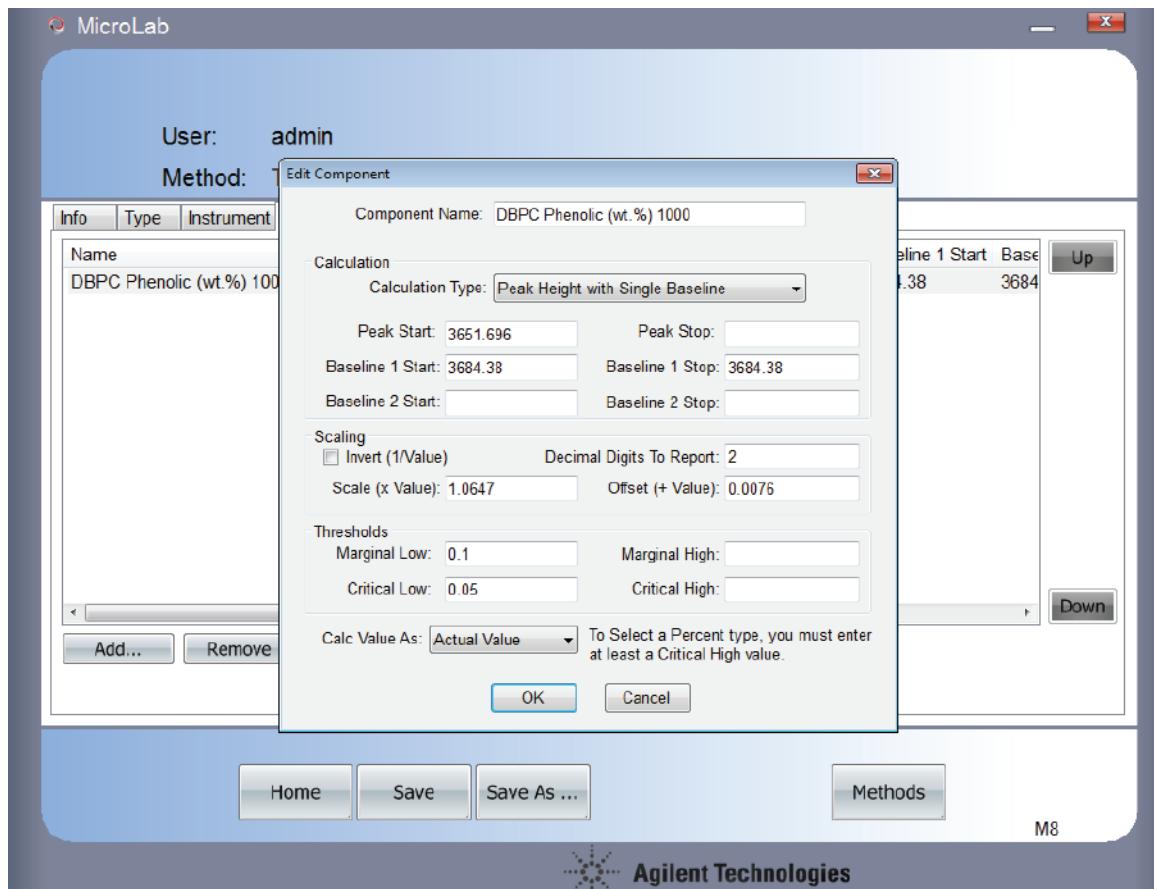


图5. MicroLab 软件的DBPC 浓度阈限值定义功能

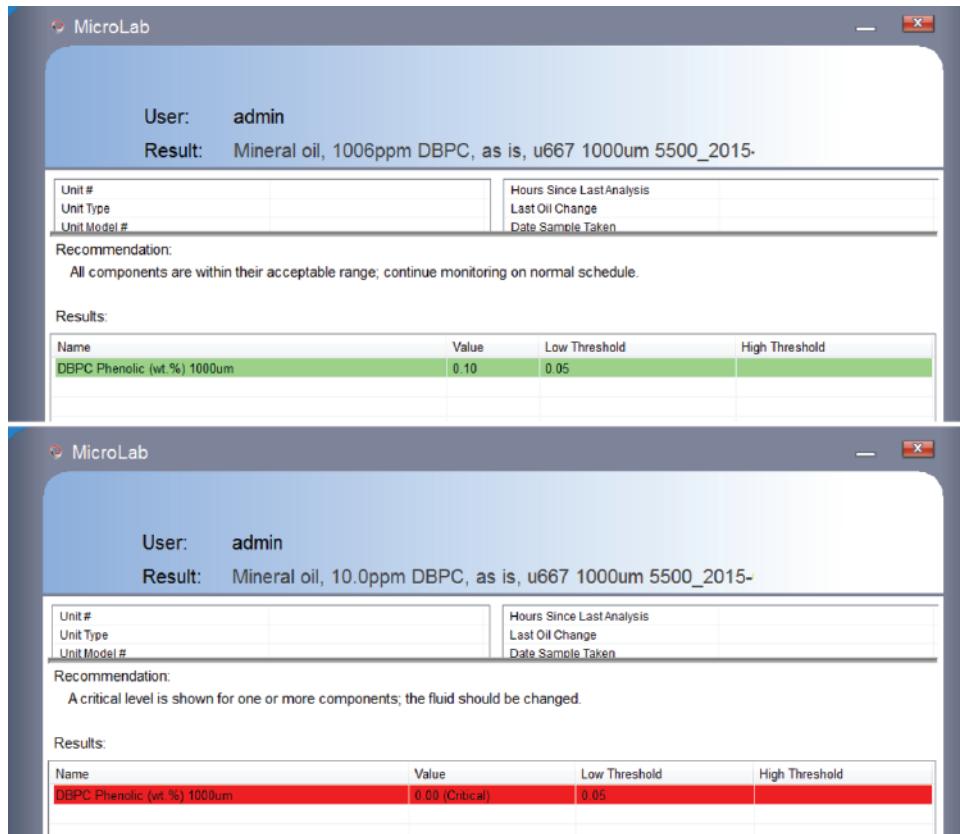


图 6. MicroLab 最终结果的屏幕显示，结果显示为颜色代码，并附带建议。绿色表明 DBPC 处于所需浓度下，而红色表示 DBPC 已消耗至临界浓度

参考文献

1. F. Higgins, Onsite additive depletion monitoring in turbine oils by FTIR spectroscopy (使用 FTIR 光谱仪对涡轮机油中的添加剂消耗进行现场监测)，安捷伦科技公司，出版号 5990-7801EN (2011)

www.agilent.com

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。

本资料中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2015
2015 年 11 月 12 日，中国出版
5991-6380CHCN

更多信息

这些数据仅代表典型的结果。有关我们的产品与服务的详细信息，请访问我们的网站 www.agilent.com。



Agilent Technologies