

红外光谱法在烷烃油组族分析中的应用

栾德文, 张丽丽

(山东玲珑轮胎股份有限公司, 山东 招远 265406)

摘要:采用红外光谱(IR)法分析烷烃油的碳型组成,同时与SH/T 0725方法(n-d-M法)测试的结果进行对比。结果表明,采用n-d-M法检测时, C_A 值(芳香环碳原子数所占比例)经常出现负值,与理论不符,而用IR法检测时, C_A 值不会出现负值,说明IR法适合烷烃油的碳型组成检测。与n-d-M法相比,IR法具有操作快速、简便,稳定性好的特点。

关键词:红外光谱法;烷烃油;碳型组成

中图分类号:TQ330.38⁺4;TQ330.7⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)05-0311-04

橡胶用油的质量很大程度上与油品的化学组族有关,研究油品的化学组族是控制油品质量和不同胶料配方中油品选用最基础的工作。化学组族(又称碳型组成)是将组成复杂的油品看成是由芳香基、环烷基和链烷基的结构单元组成的混合物,其中 C_A 值是指芳香环上的碳原子数占整个分子总碳原子数的百分比^[1]。

目前国际测定碳型组成的分析方法有ASTM D 2140,ASTM D 3238,IEC 60590和Brandes等,国内测定碳型组成的分析方法有SH/T 0725(修改采用ASTM D 2140),SH/T 0729(修改采用ASTM D 3238),GB/T 7603(修改采用IEC 60590)和DL/T 929^[1]。在采用SH/T 0725规定的方法进行测试和计算时, C_A 值经常出现负值,与理论不符,说明该标准方法不适用于 C_A 值较低的烷烃油的碳型组成分析。为寻找适合烷烃油的碳型组成检测方法,本研究采用红外光谱(IR)法进行测试、计算,同时与n-d-M法(SH/T 0725)的结果作对比。

1 实验

1.1 主要原材料

烷烃油,型号P-3005,北京艾迪尔复合材料有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

AVATAR360型红外光谱仪、is10型红外光谱

作者简介:栾德文(1980—),男,山东招远人,山东玲珑轮胎股份有限公司工程师,主要从事原材料质量控制、检测及实验室质量管理体系管理工作。

仪,美国Thermo公司产品;BSY-109A型石油产品密度测定器,大连北港石油仪器有限公司产品;SYD-265D-1型石油产品运动粘度计,上海昌吉地质仪器公司产品;WAY-Z型阿贝折光仪,上海仪电物理光学仪器有限公司产品。

1.3 试验原理

1.3.1 方法简介

ASTM D 2140(SH/T 0725^[2])方法(n-d-M法)是通过测定基础油的密度、运动粘度和折光率来计算其 C_A 、 C_N (环烷碳原子数所占比例)和 C_p (链烷碳原子数所占比例)的值。IR法(GB/T 7603^[3],DL/T 929^[4])采用红外光谱仪,将 $1\ 610\text{ cm}^{-1}$ ^[2]和 720 cm^{-1} ^[4]处的吸光度与n-d-M法进行关联,分别计算 C_A 和 C_p 值,差值法计算 C_N 值。

1.3.2 IR法原理

IR法根据吸光度-浓度关系,得出经验公式,其测试原理是油品中芳香烃在红外光谱区 $1\ 610\text{ cm}^{-1}$ 、链烷烃在 720 cm^{-1} 处有特征吸收峰,将其吸光度代入经验公式,从而计算出油结构族组成中芳香碳、链烷碳和环烷碳的原子数所占比例。

$$C_A = 10.32A_{1\ 610}/l + 0.23$$

$$C_p = 6.9A_{720}/l + 28.38$$

$$C_N = 100 - (C_A + C_p)$$

式中, $A_{1\ 610}$ 和 A_{720} 分别为在波数 $1\ 610$ 和 720 cm^{-1} 的吸光度; l 为液池程长,mm。

1.4 试验内容

1.4.1 液池程长的测定

采用干涉条纹法测定,将可调的空液池放在

仪器中扫描,扫描范围为 $1\,900\sim 600\text{ cm}^{-1}$,得到如图1所示的含有极大和极小值的规则干涉条纹。

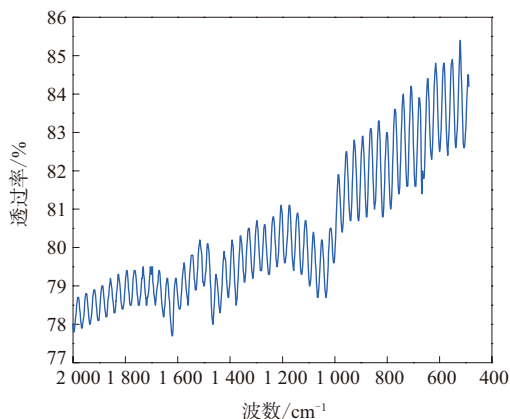


图1 干涉条纹

根据所得的干涉条纹的个数和对应的波数,代入下式求出液池程长:

$$l = n/2 \times [1/(\gamma_1 - \gamma_2)] \times 10 \quad (1)$$

式中 n ——干涉条纹的个数;

γ_1 ——干涉条纹对应的高波数, cm^{-1} ;

γ_2 ——干涉条纹对应的低波数, cm^{-1} 。

1.4.2 试样测定

(1)用玻璃注射器将油品试样小心注入液池中(注意液池中不得有气泡,否则重新进样),将液池放在光路中进行扫描。

进样装置如图2所示。

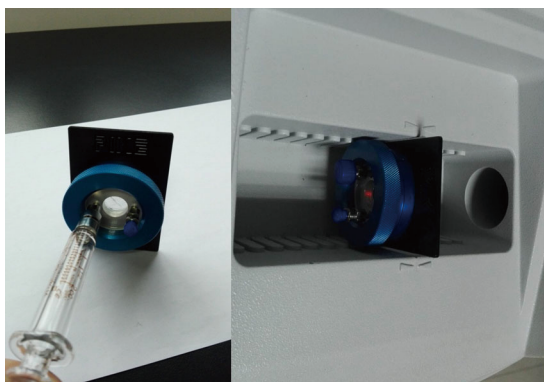


图2 进样装置

(2)将扫描的谱图作基线,记录试样在 $1\,610$ 和 720 cm^{-1} 处的吸光度,如图3所示。

(3)将上一步得到的吸光度代入经验公式,便可以得到 C_A , C_P , C_N 。

(4)将扫描完成的液池取下,用吸耳球将液池

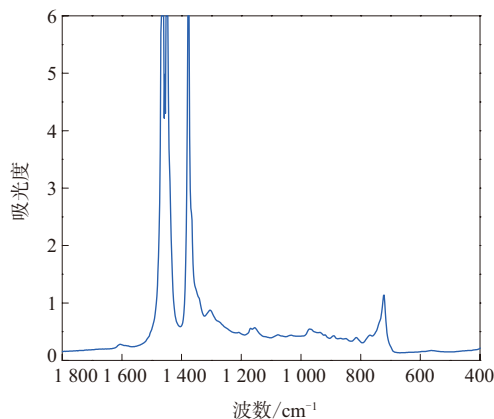


图3 试样的红外吸收光谱

中的油吹出,并用干净的注射器将四氯化碳溶剂冲洗,如此反复操作,直到液池内的油污全部清洗干净。

(5)重复(1)~(4)的操作。

2 数据分析

2.1 检测结果分析

同一批次试样平行测定结果如图4所示。

从同一批次的数据对比结果来看, n -d-M法计算的 C_A 值为负值,IR法计算的结果为正值,负值与理论不符。

同一批次试样结果分析如表1所示,不同批次试样结果分析如表2所示。

从不同批次的数据对比结果来看,IR法计算的 C_A 值全部大于零,而 n -d-M法计算的 C_A 值有正有负,且批次之间标准偏差大于IR法结果。两种方法计算的 C_P 值接近。

2.2 精密度

(a)重复性:同一操作者使用同一仪器在相同的操作条件下,对同一试样测定得到的两个试验结果之差。

两次测定 C_A , C_P 和 C_N 结果的算术平均值之差分别不大于0.2%,1.0%和1.2%。

(b)再现性:不同的操作者在不同的实验室,对同一试样测定得到的两个试验结果之差。

公司内部两个实验室采用不同型号的红外光谱仪测定 C_A , C_P 和 C_N 结果的算术平均值之差分别不大于0.1%,0.2%和0.3%。

从重复性和再现性数据可以看出,IR法检测

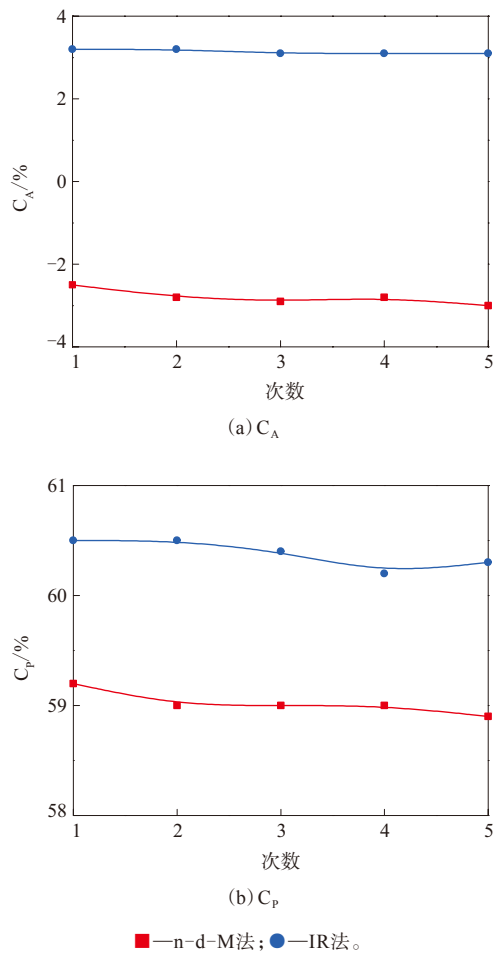


图4 同一批次试样平行测定结果

表1 同一批次试样结果分析

项 目	n-d-M法		IR法	
	C _A /%	C _p /%	C _A /%	C _p /%
平均值	-2.8	59.0	3.1	60.4
标准偏差	0.19	0.11	0.05	0.13

表2 不同批次试样结果分析

项 目	n-d-M法		IR法	
	C _A /%	C _p /%	C _A /%	C _p /%
批次1	-2.4	57.0	3.7	57.8
批次2	1.1	58.9	3.8	58.4
批次3	0	61.5	3.5	62.0
批次4	-2.5	59.2	3.2	60.5
平均值	-1.9	58.9	3.6	59.7
标准偏差	2.63	1.69	0.26	1.93

烷烃油的数据的精密度完全满足DL/T 929标准的要求,说明该方法适用于烷烃油的检测。

2.3 方法稳定性(抗干扰性)

以下数据为计算所得,并非测试数据,主要对

比原始数据波动对碳型组成结果的影响,以同一试样为例。

2.3.1 n-d-M法

原始数据(不含物理量的单位):20℃密度0.879,20℃折光率1.480,37.8℃运动粘度59.8。当2个原始数据不变,其余1个为变量时计算结果如下。

20℃密度变化0.002个值:C_A值变化1.2~2.0个值,C_N值变化3.2~4.5个值,C_p值变化2.0~2.5个值。

20℃折光率变化0.001个值:C_A值变化1.6~2.5个值,C_N值变化2.5~4.0个值,C_p值变化0.9~1.8个值。

37.8℃运动粘度变化2.2%:C_A值变化0.1个值,C_N值变化0.1个值,C_p值变化0.1~0.2个值。

运动粘度^[5]:重复性(算术平均值的1.0%),再现性(算术平均值的2.2%)。

密度^[6]:重复性(0.000 6),再现性(0.001 5)。

2.3.2 IR法

原始数据:程长0.2 mm,722 cm⁻¹处吸光度为0.852,1 610 cm⁻¹处吸光度为0.068。

1 610 cm⁻¹处吸光度变化0.002个值,C_A值变化0.1个值。

722 cm⁻¹处吸光度变化0.003个值,C_p值变化0.1个值。

IR法中C_A最小值为0.23(>0)。

在原始数据允许的误差范围内,n-d-M法中密度和折光率变化对碳型组成计算结果影响较大,总体来看,IR法的稳定性高于n-d-M法。

2.4 对比分析

SH/T 0725 (ASTM D 2140)和DL/T 929标准的适用范围、测试原理及优缺点等对比分析如表3所示。

3 结论

(1)用IR法得到的C_A值,无论是同一批次还是不同批次,试样的标准偏差均小于n-d-M法计算结果,说明该方法精密度较高。

(2)n-d-M法测试烷烃油的碳型组成时,C_A经常出现负值,而用IR法测试的C_A数据不会出现负值,这与测试原理有关,有效解决了用SH/T 0725

表3 SH/T 0725 (ASTM D 2140) 和DL/T 929标准的适用范围、测试原理及优缺点等对比分析

项 目	SH/T 0725 (ASTM D 2140)	DL/T 929
适用范围	平均相对分子质量:200~600 ^[2] C _A :0~50%	平均相对分子质量:290~500 ^[4] 一般C _A :<25%,C _P :40%~70%
测试原理	n-d-M法 根据原始数据计算C _N 和C _P 值	IR法 根据原始数据计算C _A 和C _P 值
原始数据	37.8℃运动粘度 20℃密度 20℃折光率	1 610 cm ⁻¹ 处吸光度 720 cm ⁻¹ 处吸光度
公式中数据	由运动粘度和密度计算得到粘重常数(VGC),由折光率和密度计算得到比折光(<i>r_i</i>),由VGC和 <i>r_i</i> 计算得到C _N 和C _P ,C _A =(100-C _N -C _P)×100%	根据1 610 cm ⁻¹ 处的吸光度计算C _A 值,根据720 cm ⁻¹ 处的吸光度计算C _P 值,C _N =(100-C _A -C _P)×100%
优点	采用密度等常规试验数据,一般实验室均可满足	1)方法重复性和再现性好 2)试样用量小,测试周期短 3)因原始数据测试引入的误差因素少
缺点	需要的原始数据较多,导致引入误差的因素多	需要红外光谱仪,一般实验室难以满足

计算时C_A值出现负值、与理论不符的问题。

(3)与n-d-M法比较,IR法具有操作快速、简便,稳定性好的特点。

参考文献:

[1] 马书杰,刘英.几种润滑油基础油碳型组成分析方法对比[J].润滑油,2009,24(1):60-64.

[2] SH/T 0725—2002.石油基绝缘油碳型组成计算方法[S].

[3] GB/T 7603—1987.矿物绝缘油中芳碳含量测定法(红外光谱分析法)[S].

[4] DL/T 929—2005.矿物绝缘油、润滑油结构组成的红外光谱测定法[S].

[5] GB/T 265—1988.石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法[S].

[6] GB/T 1884—2000.原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)[S].

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Application of Infrared Spectrum Method in Carbon-type Composition Analysis of Alkane Oils

LUAN Dewen,ZHANG Lili

(Shandong Linglong Tire Co.,Ltd,Zhaoyuan 265406,China)

Abstract: The infrared spectrum (IR) method was used to analyze carbon-type composition of alkane oils. The test results showed that, by using the SH/T 0725 method (n-d-M method), negative C_A value was often obtained, which was incorrect. The problem could be solved by using IR method, which did not generate any negative C_A value and was useful for determining the carbon-type composition of alkane oils. In addition, the IR method was faster, more convenient and stable than n-d-M method.

Key words: infrared spectrum method; alkane oil; carbon-type composition

X光检测机冷却系统改进

中图分类号:TQ330.4⁺92 文献标志码:B

检测载重子午线轮胎骨架结构的X光检测机的核心部件X光管在工作时会产生大量的热,其冷却循环水的运行情况直接影响X光管的散热效果,同时也是直接影响X光管寿命的关键因素。因此改善冷却循环水的运行情况有助于X光管散热,延

长X光管的使用寿命。

本工作通过在X光管上加装冷却器,改善X光管的散热效果,从而提高X光检测机的使用寿命。

1 X光管温度升高的原因

(1)使用X光检测机检测轮胎时,X光管会发出X射线,这时X光管会产生大量的热。