

ICS 75.100
E 31

SH

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0853—2010

在用润滑油状态监测法 傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱趋势分析法

Standard practice for condition monitoring of used lubricants
by trend analysis using fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry



2011-01-09 发布

2011-05-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM E2412 -04《在用润滑油状态监测法 傅里叶变换红外(FT-IR)光谱趋势分析法》。

为了适合我国国情,本标准与 ASTM E2412 -04 的主要差异如下:

——引用标准采用我国现行的国家标准和行业标准。对于 ASTM E2412 -04 中引用的标准,我国无相应标准的在文本中加以说明,不再引用其标准。

为了使用方便,本标准还做了如下编辑性修改:

——按照我国标准编写格式对 ASTM E2412 -04 进行了编辑性修改。

将 ASTM E2412 -04 中附件 A1、A2、A3 分别改为规范性附录 A、附录 B 和附录 C;附录改为资料性附录 D。

标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会润滑油换油指标分技术委员会(SAC/TC280/SC6)归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:杨玉蕊。

本标准为首次发布。

在用润滑油状态监测法

傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱趋势分析法

1 范围

1.1 本标准适用于傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱法监测机械润滑油、液压油和用于机械设备常规运行的其他液体中的添加剂消耗、污染物的累积和油品的降解等。污染物监测包括水、烟炱、乙二醇、燃料和不确定的油。当润滑油有降解迹象时，可以监测到氧化、硝化和磺化产物。这种监测行为的目的是根据在用润滑油的质量来诊断机器的运行状况。测量法和数据解释参数允许向不同的 FT-IR 光谱仪操作人员提供，以便采用相同技术比较结果。

1.2 本标准基于中红外光谱测量法的趋势分析和分布响应分析。可以对油品的理化指标进行校正，但多数情况下是没有必要或不切合实际。警告或报警极限 (在监测机器时推荐或要求的维修行为的起点) 可以通过统计学分析、历史上相同或相似的设备，对比试验或与设备性能相关的其他方法来确定。警告或报警极限可以是与单一测量结果对比的最大值或最小值，也可以根据测量响应变化率来确定。本标准描述了分布状态但不排除使用变化率来确定警告或报警极限。

注：对任何机器建立或推荐正常的、警告的、预警或报警极限不是本标准的目的。该极限应该由机器制造商和维修组织共同提出建议和指导来建立。

1.3 本标准提出的范围和分布概况仅供参考，不作为建立润滑油或机械设备的准则。

1.4 在用润滑油的状态监测建立了一种快速、简单的光谱测量方法；利用中红外光谱特征辅助检测机械设备的健康状态，例如水分、油的氧化和在 1.1 条中描述的其他特性。本方法产生的红外光谱数据用于与其他试验方法数据相结合，例如，本方法不能用于测量金属磨损和元素分析；不适用预测润滑油的物理性质 (例如，黏度、总碱值、总酸值等)。本标准的目的是监测在用润滑油，辅助确定常规机械设备的状态，而不是为了分析润滑油的组成、润滑性能或添加剂的配方等。

1.5 本标准没有对所涉及到的所有安全问题提出建议。因此，在使用本标准前，用户必须建立适当的安全和保护措施，确定相关规章限制的适用性。

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/T 265 石油产品运动黏度测量法和动力黏度计算法

GB/T 4756 石油液体手工取样法 (GB/T 4756—1998, eqv ISO 3170:1988)

GB/T 11133 液体石油产品水含量测量法 (卡尔·费休法)

GB/T 17476 使用过的润滑油中添加剂元素、磨损金属和污染物以及基础油中某些元素测量法 (电感耦合等离子体发射光谱法)

SH/T 0251 石油产品碱值测量法 (高氯酸电位滴定法)

3 术语和定义

3.1

傅里叶变换红外 (FT-IR) 光谱法 **Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry**

一种获得干涉图的红外光谱形式，干涉图经过傅里叶变换后获得振幅 - 波数 (或波长) 光谱。

3.2

状态监测 condition monitoring

选定的物理参数与机器运行相关的技术活动的一个领域，是周期性或连续性监测、测量和记录；为了减少、分析、比较和显示数据和信息的中期目的，以便利用中期结果获得和达到最终目的，以支持判断相关机器的运行和维修状态。

3.3

机器状态 machinery health

是机器的零部件、部件和整机的运行状况的定性表达，用于表达维修和运行的建议或要求，以便决定机器是否继续运行、制定维修时间或立即进行维修。

3.4

趋势分析 trend analysis

适用于本标准，监测参数的浓度随运行时间变化率的监测。

3.5

在用润滑油 used oil

在机器上使用的润滑油，并且在机器的操作温度下至少运行1小时以上。

注：机器运行1小时后取样，允许基准点的测量供以后的趋势分析。取样后往机器中添加任何润滑油（例如运行开始添加润滑油可能改变趋势的基准点）都可能导致错误的监测结果。

3.6

新油 newoil

从生产厂家的包装中抽取，加入机器之前的润滑油。

3.7

参比油 referenceoil

见新油。

4 方法概要

定期从监测中的发动机或设备中取样，在足够的信噪比(S/N)条件下，采集 4000cm^{-1} ~ 550cm^{-1} 光谱范围内样品的红外光谱，并测量相应的吸收峰面积。精确的数据采集参数取决于仪器的制造商，但大多数系统应该能够在一分钟之内采集到一个合适的吸收光谱。测量和报告红外光谱的分子水平组成特征（即水、燃料、防冻液、添加剂、降解物等等）以及根据监测系统的水平和趋势分析能够触发状态警告和报警。

5 意义和应用

润滑油的定期取样和分析很久以来被作为诊断整个机械设备状况的一种手段，原子发射(AE)和原子吸收光谱(AA)往往被用于金属磨损分析(例如GB/T 17476)。利用润滑油的理化性质与金属磨损分析来提供润滑油质量的信息(例如，SH/T 0251和GB/T 11133)。通过FT-IR光谱对润滑油和液压油的分子种类的分析，可以直接产生预期的分子组成信息，包括添加剂消耗、油品降解产物和外来物污染等，以辅助机器状态监测程序中的金属磨损分析和其他理化性质分析。

6 仪器

6.1 所需的部件

6.1.1 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)

仪器配有光源、分光镜和包含 550cm^{-1} ~ 4000cm^{-1} 的中红外区域的检测器。大多数仪器使用的是室温氘化三甘氨酸(DTGS)检测器，空气冷光源和镀锗的溴化钾(Ge/KBr)分光镜。替代光源、电子束分裂器和检测器组合在商业上可用，但在本标准中没有研究过。其他类型的检测器也可能适

用,但要慎重,特别是具有显著非线性的氮冷碲化汞-碲化镉(MCT)复合半导体检测器。

6.1.2 红外液体透过样品池

样品池可以由硒化锌(ZnSe)、氟化钡(BaF₂)、溴化钾(KBr)或其他窗片材料制成,光程为0.100mm(100μm),平行池间隔小于0.5°偏差。可接受光程范围从0.100mm~0.0120mm。超过这个光程范围,会引起低灵敏度和数据非线性。本标准的数据使用的样品池为ZnSe、NaCl或KBr材料,测量范围从4000cm⁻¹~700cm⁻¹。部分样品池的情况介绍如下:

材 料	说 明	透射范围/cm ⁻¹
ZnSe	见 6.1.2.1	4000 ~ 550
KBr	易受水损害	4000 ~ 400
NaCl	易受水损害	4000 ~ 650
BaF ₂	可受胺盐损害	4000 ~ 850
CaF ₂	可受胺盐损害	4000 ~ 1100

结果应以0.100mm光程校正,来计算光程的变化,以便提高其他仪器使用本标准的数据兼容性。

6.1.2.1 当红外光从空气进入ZnSe窗片时,由于折射率变化较大,必需减少干涉条纹以便得到一致性的结果。对于ZnSe样品池,减少干涉条纹可以通过电子、光学和机械的过程来实现。详细解释见附录D。在材料的透射范围和具体应用中应注意选择适当的窗片材料以确保测量到所需的参数。例如当使用盐窗片(KBr, NaCl, KCl)时,可不用干涉条纹校正,但是这些窗片很容易受到润滑油中水污染物的损害。有人已经注意到油的硝化产物能与盐窗片起反应,在下一个样品测量中能够观察到反应沉淀物。

6.1.3 样品池冲洗/清洗溶剂

理想的冲洗样品池的溶剂是能够尽量减少样品的携带、在状态监测的主要波长区域没有明显的吸收、空气吹扫样品池时能快速干燥。通常用于石油润滑油和合成润滑油的典型清洗剂为分析级的轻质脂肪烃,如庚烷或环己烷。对于更多特殊的合成润滑油可以使用其他的溶剂。但这些溶剂的使用、贮存和处理的健康和安全问题在此未涉及到,应查阅地方性法规和化学品安全说明书。

6.2 可选择的部件

6.2.1 进样泵系统

在测量样品时,可以使用能够把样品输送到透射池,并能抽空和清洗透射池的泵系统。为此许多厂商都提供了该类用途的不同类型的泵、油管 and 透射池。应该注意的是如果油品直立放置保存的时间太长,可能会发生不均匀的情况,测量时应该摇匀。

6.2.2 过滤器

使用泵装置时,强烈推荐使用颗粒物(例如0.090mm)过滤器过滤大的颗粒,以防止堵塞透射池。如果不使用颗粒物过滤器,透射池应该定期反向冲洗,以防堵塞。

6.2.3 密封样品仓

密封样品仓的配置应该能够预防有害的、易燃的或爆炸性气体进入红外光源。

6.2.4 油气泄漏报警

使用进样泵系统时,应该使用独立的可燃性气体传感器和报警装置,以便当管子、连接器或透射池发生泄漏时能及时提醒操作者。

6.2.5 检验液

当需要对个别实验室进行质量控制和程序检验,并与其他实验室进行对比时,可分析检验液或质量控制液。可以采用红外厂商已使用的商品正庚烷。检验液应该与本标准附录中使用的方法结果一致的物质。质量控制液是为了检验FT-IR光谱仪、透射池装置以及相关的进样系统和清洁部件是

否正常。

7 取样和样品处理

7.1 样品采集

采样是为了获得具有完整代表性的试验样品，实验室样品应按照 GB/T 4756 的要求采集。

7.2 样品准备

样品准备没有特殊要求。实验室样品在光谱采集时应该摇匀，确保从瓶子中取到的样品具有代表性。

8 仪器的准备

8.1 光谱采集参数：

8.1.1 光谱分辨率： 8cm^{-1} 或更高(更低数值)。

8.1.2 数据点间隔分辨率： 4cm^{-1} 或更高(更低数值)。

8.1.3 光谱范围： $4000\text{cm}^{-1} \sim 550\text{cm}^{-1}$ (见 6.1.2)。

8.1.4 光谱形式：吸光度与波数的函数。

8.1.5 其他光学、电子滤波和干涉图计算参数：这些参数应该由仪器制造商推荐或作为确定仪器质量的必要条件。个别参数设置将取决于仪器制造商，但是大多数 FT-IR 光谱仪应该能够在一分钟之内采集到合适的光谱。

注：为了所有样品的趋势分析的一致性应该使用相同的扫描采集参数。

8.2 背景采集

8.2.1 应该经常采集单光束背景(空系统参比扫描和在 FT-IR 光谱仪上存储的背景)，这样空气中水蒸气和其他周围环境的变化则不会显著影响样品的测量结果。采集背景的频率应该由每个实验室的条件和进样技术来决定。例如使用自动进样器进样时，每次采集样品光谱前完成背景扫描。

8.2.2 注意改变水蒸气的浓度会产生很大的影响，因为水蒸气有很强的红外吸收。水蒸气检验可以包含在软件中，监测水蒸气在单光束背景光谱中的强度。例如，用 $1609\text{cm}^{-1} \sim 1582\text{cm}^{-1}$ 平均基线点和测量水蒸气在单光束光谱 1540cm^{-1} 、 1559cm^{-1} 和 1652cm^{-1} 的平均基线的重叠峰。可以设置可接受的操作限度，例如，在单光束背景中测量的水蒸气重叠峰应该不超过单光束强度的 10%。

8.2.3 在使用该标准进行大量的研究和开发工作中，背景采集应该至少每 2 小时一次。个别参数和设置应取决于仪器制造商，但大部分 FT-IR 光谱仪能够在 1 分钟内采集到合适的光谱。

8.3 样品池光程检验：样品池光程检验对于验证样品池的一致性是有必要的。结果参考 6.1.2 中提到的 0.100mm 光程校正。该检验对于水溶性盐片样品池(例如 KBr)更为重要。对于系统使用固定的流动池，检验可以与采集背景同时完成。不同的仪器制造商可能使用不同的检验池子光程的技术和参比或检验液。基线干涉条纹测量样品池光程的方法在附录中讨论。应参考仪器制造商的说明和建议。

9 操作步骤、计算和报告

9.1 进样：将样品手动或用自动泵进样系统导入到红外光谱仪的样品池中，不同厂商提供的不同容量的自动进样器均可使用。

9.2 样品完整性检验：为了确保准确和一致的结果，应检验样品的红外光谱，以防止在数据采集时样品池没有完全充满或有气泡而影响结果。采谱软件中应包含自动检验程序。 $3000\text{cm}^{-1} \sim 1090\text{cm}^{-1}$ 光谱范围将用于评定多种类型的润滑油。精确的吸收强度取决于光谱的分辨率和所用样品池的光程。可以参考仪器制造商的建议。

9.2.1 石油基润滑油最大吸收在 $3000\text{cm}^{-1} \sim 2800\text{cm}^{-1}$ (透过值在 0% T 附近)。

9.2.2 酯基润滑油的最大吸收在 $1390\text{cm}^{-1} \sim 1090\text{cm}^{-1}$ 范围(透过值接近 0% T)。

9.3 采样系统的清洁和检查：为了防止样品的交叉污染和样品携带量达到最少，用少量的下一个样品或易挥发的溶剂冲洗样品池并干燥。如果池子未被干燥了，残留在样品池中前一个样品或残留的冲洗溶剂的吸光度值都能检测到。这个检验可以通过上面提到的光谱分析操作软件来完成。干燥后样品池的最大吸光度应该低于监测区域预设的阈值(即石油基润滑油的 CH 伸缩振动)。对于大多数的石油基润滑油、合成润滑油、清洗剂的吸收强度应低于 0.2 个吸光度单位。最佳阈值应由具体的系统配置来决定。有些系统设置了“排出”剩余的油样或清洗溶剂，“进下一个样品”的提示。应考虑厂商提供的意见和建议。

9.4 数据处理：所有的光谱都以波数对应吸光度的函数来表示。在出报告之前，计算出的数据必须参考 0.100mm 光程进行校正，以解决商用样品池的光程差异问题。任何其他光谱数据处理应该在计算结果前进行。

9.4.1 通过光谱数据处理结果，能直接得到在用润滑油的光谱变化趋势(直接趋势)。最佳的光谱数据处理是光谱校正或以 0.100mm 参比光程校正，如果需要，还可以应用光谱的干涉条纹减少算法。

9.4.2 光谱数据处理也可以通过光谱与参比光谱减法处理(光谱差减)获得。使用光谱差减，就是用在用润滑油光谱减去新油参比光谱产生的差减光谱。在用润滑油和新油参比的光谱在光谱差减前必须参考 0.100mm 光程校正，并且应使用 1:1 的差减因子。光谱差减结果能够得到在用润滑油随运行时间变化的趋势，并与红外光谱直接趋势法类似的方法处理。

9.4.2.1 最常用的参比样品是新油。如果可能，新油应该与在用润滑油为同一批次同一包装。更具代表性的参比油是采集达到工作温度 1 小时后的润滑油样品。

9.4.3 最终分析数据处理也可以采用乘法和其他的缩放技术。例如，为了便于维护人员的评价和表达，可以用“值×100”(见附录 A)。

9.5 样品光谱分析数据：选择的光谱区域应包含被测量和报告的相关状态监测的信息。不同类型的润滑油分析区域是特定的，当开始执行润滑油的分析程序时，新油样品的参数可以作为变化趋势的起点。附录中的统计学分析也提供了详细例子。光谱分析过程的详细资料可以在本标准的附录中查到。

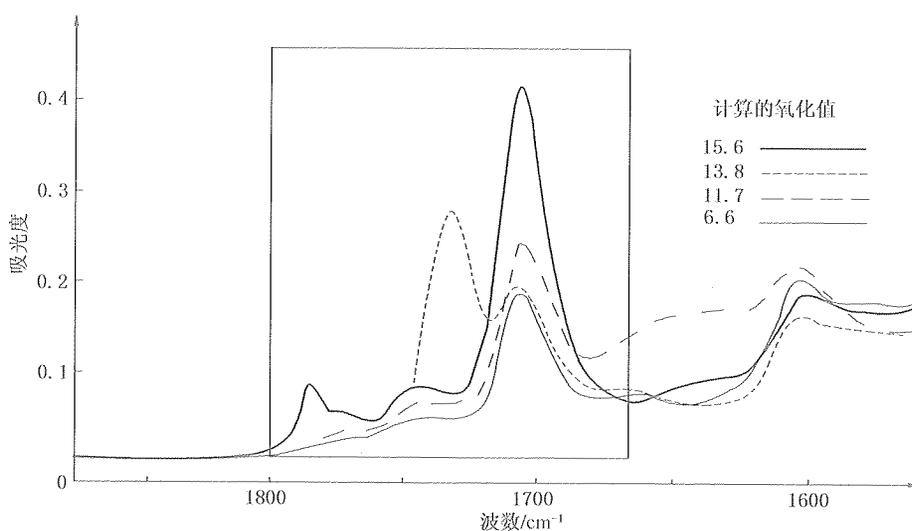


图1 新油配方中含有羰基组分的例子

10 润滑油配方的影响

10.1 不同配方的润滑油可能会影响附录 A 描述的各种测量报告的结果。例如：图 1 表示的是 4 个 10W/30 石油基润滑油氧化值光谱的羰基区域。在本例中，这些未使用过的润滑油中添加剂包含

了羰基的吸收，通过直接趋势法测量的氧化结果产生了 2 个不同的吸收峰。

10.2 结果应该是：

10.2.1 解释了相同配方未使用过润滑油相对值的测量。

10.2.2 来自于样品原始组成的直接趋势。

10.3 在状态监测程序中不同配方润滑油结果的分布特征通常应不被合并，除非通过现场试验证明是可行的。

11 关键词

复合添加剂；基础油降解，状态监测，污染物；傅里叶变换红外；FT-IR；燃料；乙二醇；红外线；润滑油；硝化值；氧化值；石油极压润滑油；石油润滑油；酯类合成润滑油；烟炱；磺化值；趋势分析；水。

附录 A

(规范性附录)

不同体系中分子参数的测量——直接趋势法

A.1 本附录的目的不是讨论所有类型的润滑油，只是介绍了石油基润滑油(例如，曲轴箱油)、极压抗磨润滑油和酯类润滑油的测量参数。当其他类型润滑油的数据可用时，也可以添加到本附录中。

注：对仪器和油品建立或提供正常的、警戒的、警告的或报警极限不是本标准的目的。这类极限应该由仪器制造商和维护团体的建议和指导来制定。

A.2 石油基润滑油(典型的柴油发动机油)

柴油发动机曲轴箱油是润滑油状态监测最常见的油品之一。状态监测分为污染物监测(通常为水、烟炱、燃料、乙二醇)和润滑油降解监测(通常为氧化值和硝化值等)。磺化降解产物可能是由润滑油组分降解产生，但通常是由柴油燃料中硫的副产物形成。汽油污染的测量也是可能的，较少数的汽油发动机已列入到状态监测程序中，但没有被广泛应用。另外也可以监测复合添加剂中抗磨剂组分二烷基二硫代磷酸锌的含量。曲轴箱油最常用的 FT-IR 状态监测参数以及一些光谱测量使用的峰面积列于表 A.1。在测量中优先采用完整的峰面积，已经“发现它比测量峰高更准确，因为是平均多点数据测量。”

A.2.1 水

A.2.1.1 柴油发动机曲轴箱油中水污染监测是通过测量在表 A.1 中给出的羟基(—OH)的伸缩振动范围，不同浓度水污染的例子见图 A.1。在图中(烟炱除外)红外光谱的峰面积沿着基线被涂暗，是完整的吸收峰面积的测量。通过计算机辅助技术，大多数红外光谱仪的软件包中都包含这些峰面积测量的方法。测量曲轴箱油中的水时，在 3500cm^{-1} ~ 3150cm^{-1} 的曲线下的面积被涂暗，表明了上面提到的峰面积测量的范围。

表 A.1 石油基润滑油(例如曲轴箱油)状态监测参数——直接趋势

组分	测量面积/ cm^{-1}	基线点/ cm^{-1}	报告值 ^a /(Abs/0.100mm)
水	3500 ~ 3150	4000 ~ 3680 和 2200 ~ 1900 最小吸收波长点	测量的报告值
烟炱	2000 cm^{-1} 处的吸收强度	无	值 × 100
氧化值	1800 ~ 1670	2200 ~ 1900 和 650 ~ 550 最小吸收波长点	测量值
硝化值	1650 ~ 1600	2200 ~ 1900 和 650 ~ 550 最小吸收波长点	测量值
抗磨组分 (磷酸盐，常用的 ZDDP)	1025 ~ 960	2200 ~ 1900 和 650 ~ 550 最小吸收波长点	测量值
汽油	755 ~ 745	780 ~ 760 和 750 ~ 730 最小吸收波长点	测量值
柴油(JP-5, JP-8) ^b	815 ~ 805	835 ~ 825 和 805 ~ 795	(值 + 2) × 100
磺化值类产物	1180 ~ 1120	2200 ~ 1900 和 650 ~ 550	测量值
乙二醇冷却液	1100 ~ 1030	1130 ~ 1100 和 1030 ~ 1010	测量值

^a 报告值单位为 Abs/0.100mm(见 6.1.2)。

^b 柴油和其他常用燃料的光谱特征有所不同，其他红外测量区域和技术目前正在研究；列出的测量可做为一项指标，但并不将成为唯一的燃料污染的红外测量法；检查可疑燃料的来源，建议验证吸收谱带的存在。

A. 2. 1. 2 干扰：高浓度烟炱(质量分数约 10% 的固体微粒)可能干扰柴油发动机曲轴箱油中水的测量，但超过烟炱极限(3% ~5% 的固体微粒)的干扰目前还没有遇到过。既然已经超过了烟炱的极限，已经影响到发动机的正常工作，对水的影响则不予考虑。由于多种红外影响因素，烟炱的精确定量测量是困难的，除此之外还有许多其他的烟炱的测量方法可以采用。

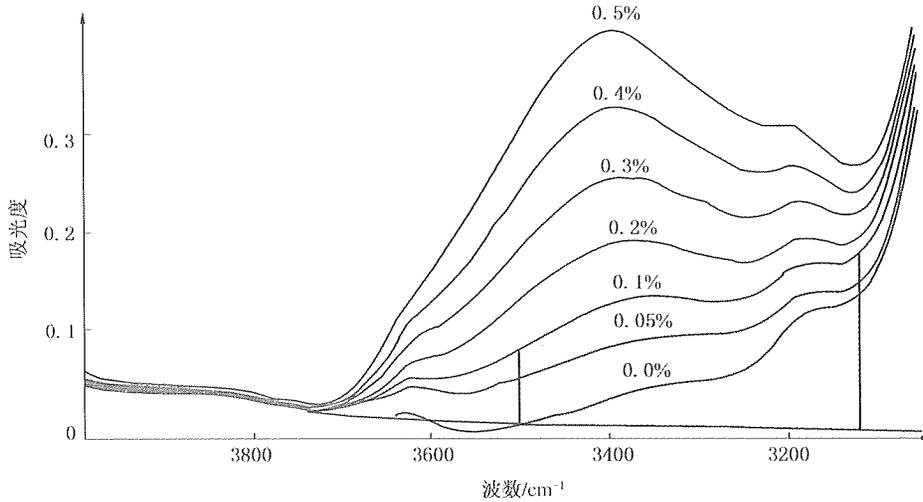


图 A. 1 曲轴箱润滑油中水的峰面积谱带测量

A. 2. 2 烟炱

A. 2. 2. 1 以基线在 2000cm⁻¹ 的偏移来测量烟炱，在表 A. 1 中作了说明。图 A. 2 显示了低的、中等的、高的和非常高的烟炱含量的例子(从 1 到 5 烟炱含量逐渐增加)。

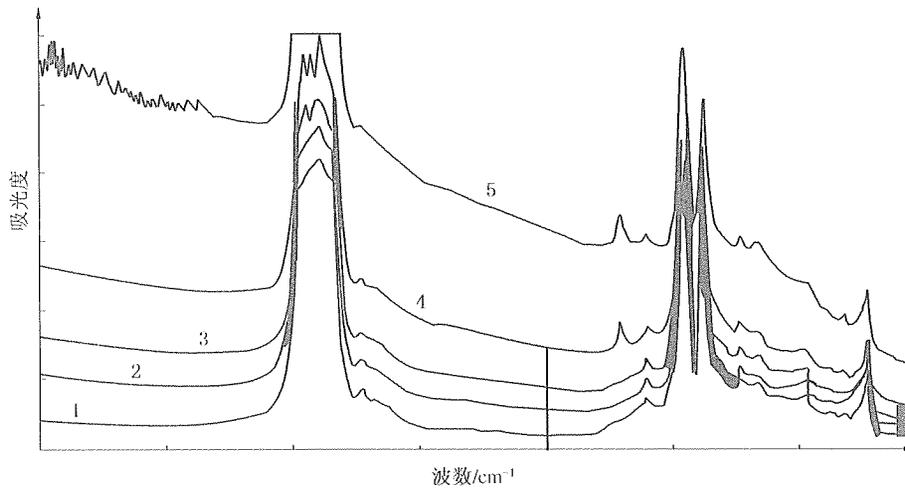


图 A. 2 柴油曲轴箱润滑油中烟炱的测量

A. 2. 2. 2 干扰：高浓度的水会对内燃机曲轴箱润滑油的烟炱测量产生干扰。当水含量小于 5% 时干扰并不严重；如果超过这个浓度，将可立即宣布润滑油失效，并且需要立即维修发动机，任何其他指标都不予考虑。

A. 2. 3 氧化、硝化和磺化

A. 2. 3. 1 和前面例子不同的是，曲轴箱油中的氧化、硝化和磺化的降解产物不能用纯的标准样品校正定量，因为不同类型的氧化物和硝化物在油中不断产生和累积。图 A. 3 是氧化值和硝化值监测的测量面积，图 A. 4 显示了磺化值产物测量的峰面积。

A. 2. 3. 2 干扰：和烟炱测量一样，非常高的水含量也能导致对氧化值和硝化值产生误报。然而，当含有大量水时即可立即宣布润滑油失效。曲轴箱油中高浓度的乙二醇(>5%)也可能干扰磺化

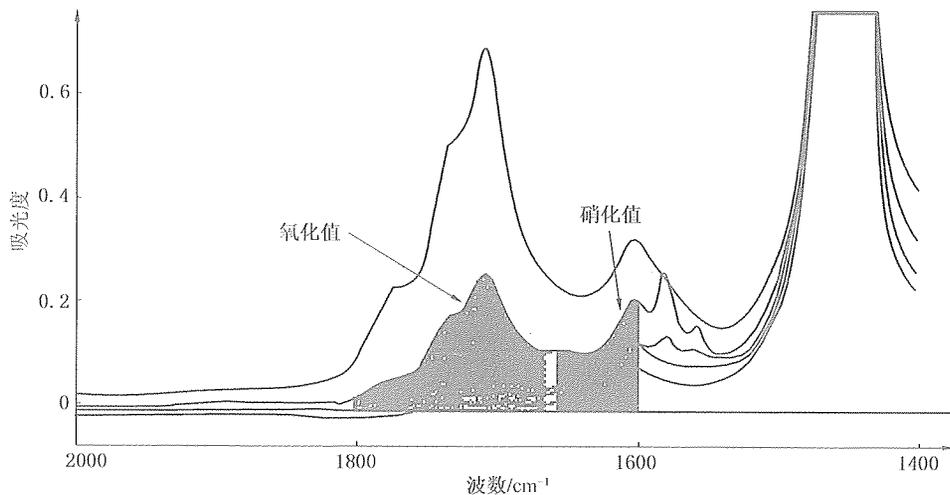


图 A.3 曲轴箱润滑油中氧化产物和硝化产物测量

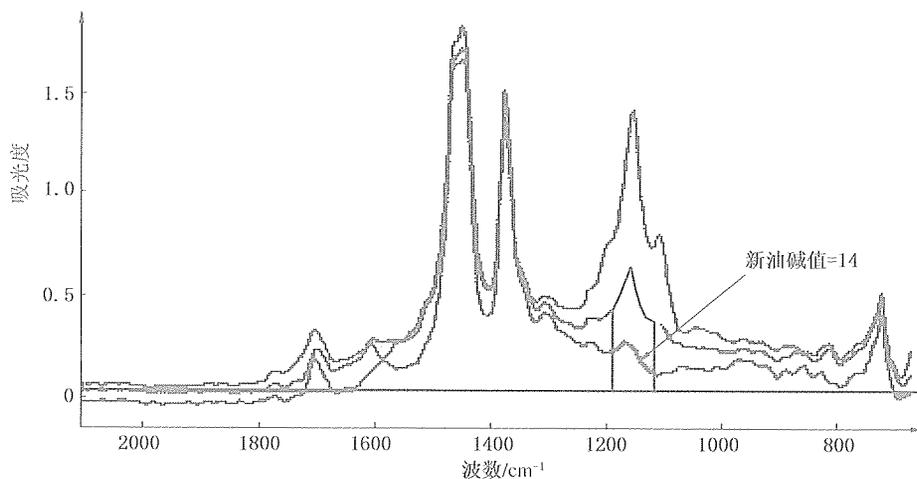


图 A.4 曲轴箱油磺化值测量

值的测量，但产生如此大量的污染物，应立即采取维修行动。不同的复合添加剂：如清净剂、分散剂、抗氧化剂、基础添加剂等等，在状态监测的有效区域内也都可能产生较强的吸收。石油基润滑油和大量的酯类油的混合物，不论是混合的基础油还是添加剂在氧化值区域内都有很强的吸收，这类润滑油在测量氧化值、硝化值和磺化值时不能存在。

A.2.4 燃料污染

A.2.4.1 通过测量 810cm^{-1} 吸收峰，来判断柴油曲轴箱油中燃料污染的可能性。已经发现柴油（图 A.5）与表 A.1 中的其他燃料的光谱特征是不同的。其他的柴油红外光谱测量区域和技术目前正在积极研究。所列出的测量范围可以作为一个方法使用，但并不作为燃料污染唯一的红外测量法。相关的试验，如黏度变化、闪点或气相色谱分析可以用来验证由 FT-IR 测量出的燃料油的存在。

A.2.5 乙二醇防冻剂污染

A.2.5.1 通过 C—O 的伸缩振动监测柴油机曲轴箱油中乙二醇的污染，见表 A.1。乙二醇的光谱特征见图 A.6。

A.2.5.2 由于乙二醇也含有羟基，它的存在将干扰水的精确定量；反之不然，因为乙二醇还有其他的用于测量和定量的光谱特征。因此，当乙二醇存在时，水可以被检测出但不能用 FT-IR 精确定量。这个问题可以不用考虑，因为更重要的是乙二醇已经进入了发动机操作系统中。和燃料测量一

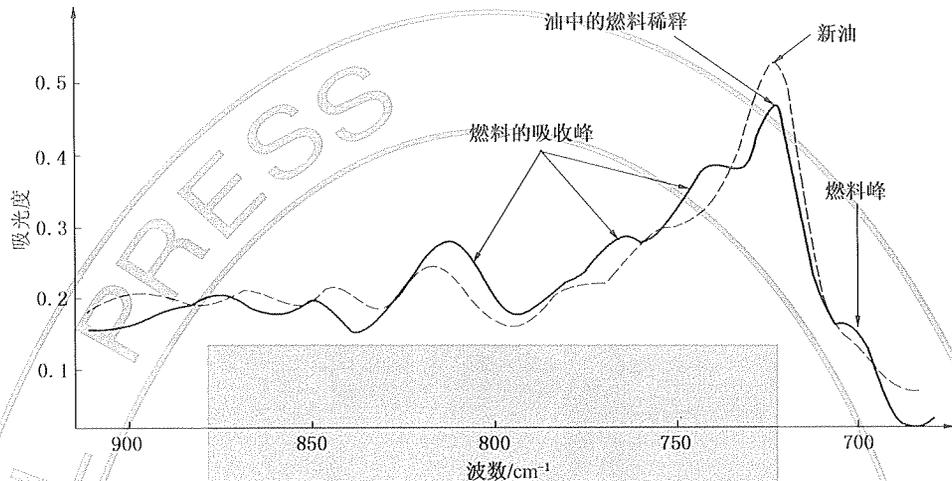


图 A.5 曲轴箱中燃料测量

样，乙二醇的存在也可以通过气相色谱、色度试验以及通过钠和硼的元素分析结果来证实乙二醇的存在。

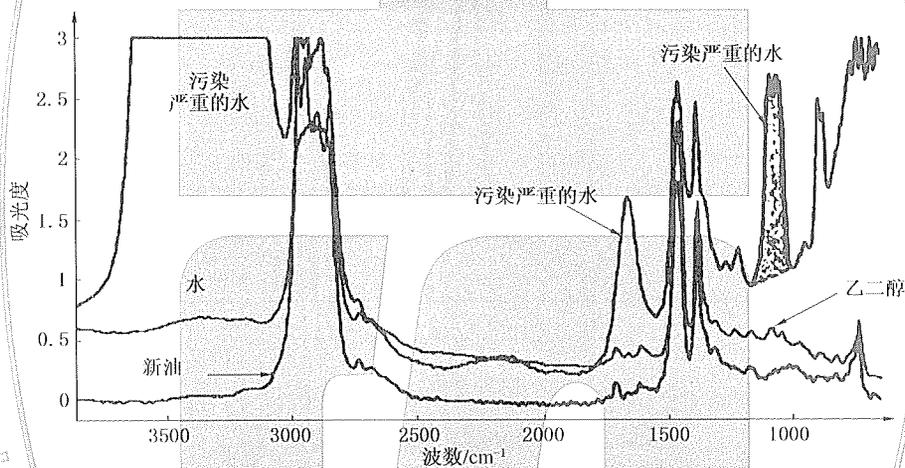


图 A.6 柴油发动机油乙二醇含量测量

A.3 极压抗磨液(典型的石油齿轮油或液压油)

A.3.1 除了上面提到的曲轴箱油的监测外，齿轮油和液压油的状态监测也被广泛应用。在该体系中，最常用的测量参数是水的污染和油的氧化降解，见表 A.2。

A.3.2 水

A.3.2.1 与曲轴箱油水的污染一样，水也是变速箱和液压系统润滑油中最常见的污染物。在这些体系中，水与极压抗磨液相互作用产生不同的红外响应，因此与曲轴箱油测量水的方法是不同的，在图 A.7 显示了这种不同的响应。极压抗磨液中水污染一般表现为整个红外光谱的水平基线的偏移，图中代表 3000mg/g(0.3%)水含量的光谱的整个区域被涂暗。当这种方法成为极压抗磨剂中水的主要测量方法时，非常高的水含量(大于 2%)会产生类似曲轴箱油的一OH 伸缩振动的谱带。

A.3.2.2 干扰

基于吸光度与非局部基线校正、烟尘、灰尘和高浓度的红外散射微粒相结合，测量水会产生高于预期水的读数。然而，典型的曲轴箱和液压系统润滑油不会含有引起严重基线偏移和倾斜的高浓度的微粒。金属磨损分析、粒子计数或其他的试验能够判别如此极端微粒水平的齿轮油和液压油。

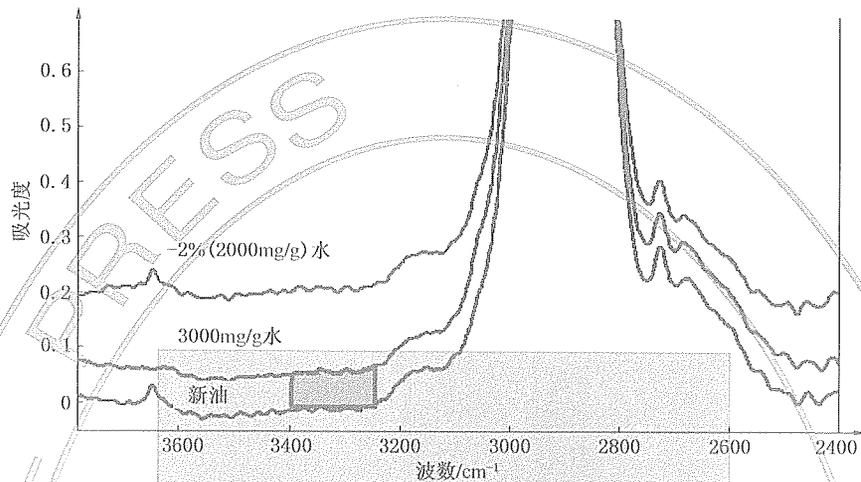


图 A.7 极压抗磨液体中水含量测量

表 A.2 石油基极压抗磨液状态监测参数——直接趋势

组分	测量面积/cm ⁻¹	基线点/cm ⁻¹	报告值*/(Abs/0.100mm)
水	3400 ~ 3250	无基线	测量值 × 20
氧化值	1800 ~ 1670	2200 ~ 1800 和 650 ~ 550 最小吸收波长点	测量值

* 报告值单位为 Abs/0.100mm(见 6.1.2)。

A.3.3 氧化

A.3.3.1 图 A.8 表明了石油极压抗磨液的氧化降解的测量，与 A.2.3.2 中讨论的石油曲轴箱油是相同的。注意，虽然图 A.8 也显示了磺化产物的增加，但并非所有极压抗磨液都能显示出这种结果。

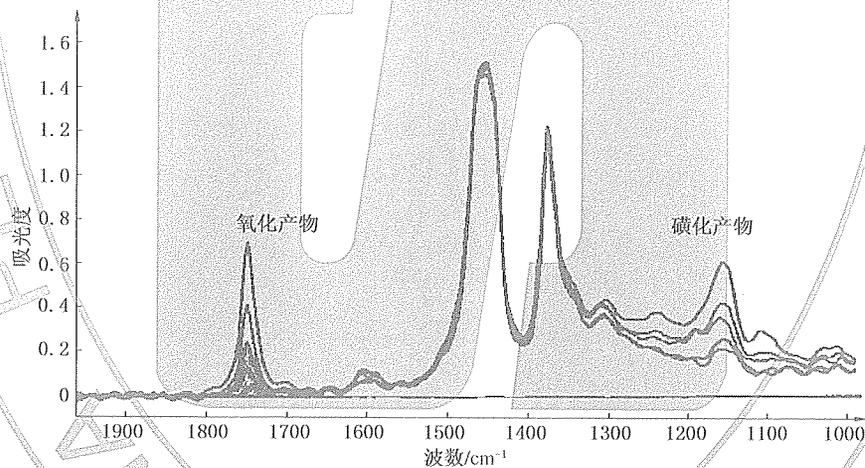


图 A.8 极压抗磨液中氧化产物测量

A.4 合成酯类润滑油(典型的航空燃气涡轮机油)

A.4.1 高性能的航空涡轮发动机的状态监测在军用和商用航空维护保养行业应用非常广泛。另外许多航空改型燃气涡轮发动机还可用于发电、海运和其他非航空业的应用。在该系统里，主要的润滑油是合成酯类润滑油，并且这类润滑油应符合各种不同的军用标准、商业项目要求和商标名称等。表 A.3 列出了用 FT-IR 测量所期望的状态监测组分及测量的谱带面积和基线点的范围。

A.4.2 水

A. 4. 2. 1 正如曲轴箱油和极压抗磨液中的组分相互干扰，需要调整水的红外光谱测量一样，不同水的测量区域对于酯类润滑油也是必要的。图 A. 9 表明了曲线下的面积是这些系统中完整的水污染的测量，以及样品含有 1000mg/g 以上水的重点测量。注意水在这个方法中显示出的是宽峰，类似曲轴箱润滑油，但是最强的响应比曲轴箱润滑油频率高(曲轴箱润滑油中的羟基吸收范围为 $3500\text{cm}^{-1} \sim 3150\text{cm}^{-1}$ ，酯类油中羟基吸收则在 $3700\text{cm}^{-1} \sim 3600\text{cm}^{-1}$)。

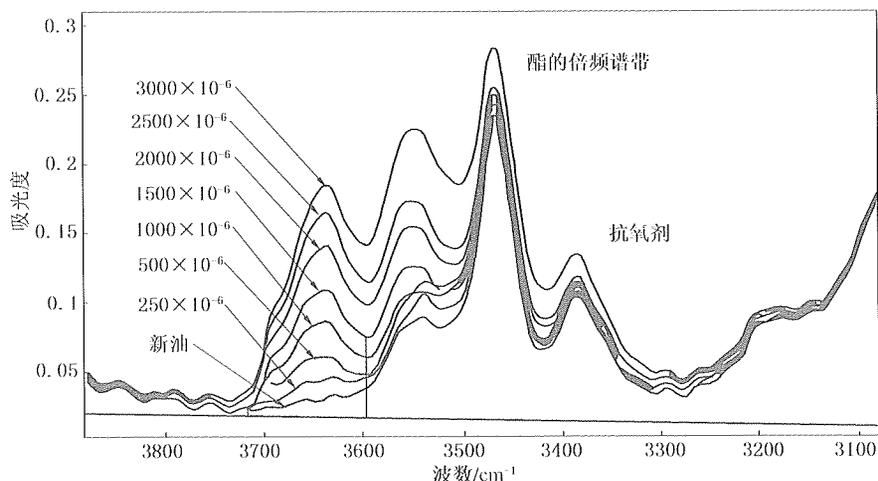


图 A. 9 酯类润滑油中水含量的测量

A. 4. 2. 2 干扰：在水的测量中，发现了最主要的干扰是酯类润滑油降解 I 的干扰(见 A. 4. 3 条)。在润滑油衰变严重的条件下，这个谱带开始重叠并影响整个水的测量面积，如下图 A. 10。但是，只有当润滑油严重降解时才能产生这些影响，这就决定了由于润滑油的严重降解应采取维修措施，而不需考虑水的实际含量。

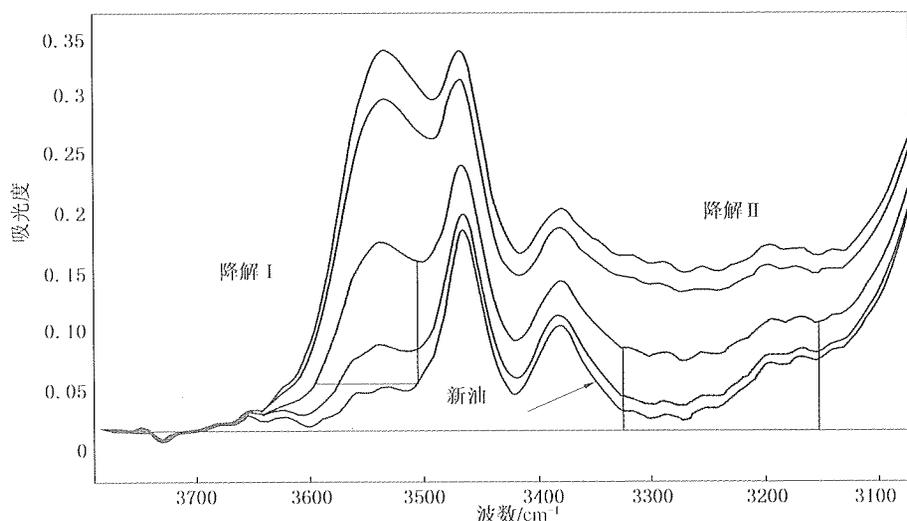


图 A. 10 酯类润滑油中酯基降解测量

A. 4. 3 酯类基础油降解 I

A. 4. 3. 1 由于酯基与石油基润滑油化学体系不同，二者产生的降解产物也不同。酯基润滑油主要降解机理是酯转化为酸和醇。

A. 4. 3. 2 酯类基础油降解 I：产生的酯类降解产物首先是在 $3595\text{cm}^{-1} \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 的范围，在表 A. 3 中给出了酯类降解的测量方法，并在图 A. 10 中标出。这个区域与水的测量区域紧密相邻，在单点基线 3595cm^{-1} 给出了低浓度水的局部校正(图 A. 10)。

A. 4. 3. 3 酯类基础油降解 II

除降解 I 区域以外, 与传统的—OH 伸缩振动相关的第二个区域(在曲轴箱润滑油中作为水的测量区域)随着润滑油降解也在增加。酯基润滑油 II 的区域与酯基润滑油的降解一样也需被监测。降解 II 的范围也在图 A. 10 中标示出。

A. 4. 3. 4 干扰: 和 A. 4. 2. 2 所述的一样, 过多的基础油降解干扰水的测量, 干扰结果与润滑油降解相似。过多的水含量可能导致润滑油降解的读数比实际浓度高。但是再次需要说明的是如此大量的水的存在, 就可以判别润滑油失效, 不需考虑实际的降解水平。

A. 4. 4 抗磨组分

A. 4. 4. 1 虽然用于曲轴箱中石油润滑油和酯基润滑油的抗磨组分不完全相同, 但是两种润滑油常用的抗磨组分都含有磷酸盐基团。为此建立 ZDDP 浓度测量和趋势分析对于监测磷酸三甲苯酯(TCP)同样有效。图 A. 11 是混入到酯基润滑油中 TCP 的浓度变化曲线。如前所述, 建立测量参数的标准曲线(当可以用纯的或期望的标准样品时)是可能的, 但没有必要, 因为润滑油的状态监测只需要可靠的, 可重复的测量方法。FT-IR 测量与物理值的相互关系的研究没有必要。

表 A. 3 酯基润滑油状态监测参数——直接趋势

组 分	测量面积/cm ⁻¹	基线点/cm ⁻¹	报告值 ^a / (Abs/0.100mm)
水	3700 ~ 3595	3950 ~ 3770 和 2200 ~ 1900 最小吸收波长点	测量值 × 10
酯类基础油降解 I	3595 ~ 3500	3595 单点基线	测量值 × 10
酯类基础油降解 II	3330 ~ 3150	3950 ~ 3770 和 2200 ~ 1900 最小吸收波长点	测量值 × 10
抗磨组分 (代表物为磷酸三甲苯酯)	1025 ~ 960	2200 ~ 1900 和 650 ~ 550 最小吸收波长点	测量的报告值
燃料(JP-4, JP-5, JP-8) ^b	815 ~ 805	835 ~ 825 和 805 ~ 795 最小吸收波长点	(测量值 + 2) × 100
酯类合成油中的其他污染物 (如石油基润滑油和液压油)	1425 ~ 1390 和 1090 ~ 1030 ^c	无	测量值

^a 报告值单位为 Abs/0.100mm(见 6.1.2)。

^b 已发现燃料主要的光谱特征不同, 目前正在研究其他红外测量区域; 列出的测量可做为—项指标, 但并不是唯一的燃料污染的红外测量法; 检查可疑燃料的来源, 建议确认吸收谱带的存在。

^c 标准 E1655 中的多元交互验证技术如 PCR、PLS 和因子分析等也可以应用。

A. 4. 5 燃料污染

A. 4. 5. 1 通过监测 810cm⁻¹ 处的吸收峰判断酯基润滑油燃料污染, 见 A. 2. 4 条。

A. 4. 6 其他液体污染

A. 4. 6. 1 除燃料污染之外, 外来油和液压油也可能会污染润滑油(例如, 酯基油被石油污染)。大多数情况下, 判断外来液体的存在对于产生一个适当的维护响应是必要的。对于各种潜在污染提出相应的测量方法可能是理想的。另外多频分布也有必要, 但在此没有考虑。测量区域列于表 A. 3, 表中表明了矿物油、磷酸酯油的存在或聚 α 烯烃(PAO)/双酯类混合物污染了酯基油。图 A. 12 显示了酯基油被聚 α 烯烃(PAO)/双酯混合物污染的例子。

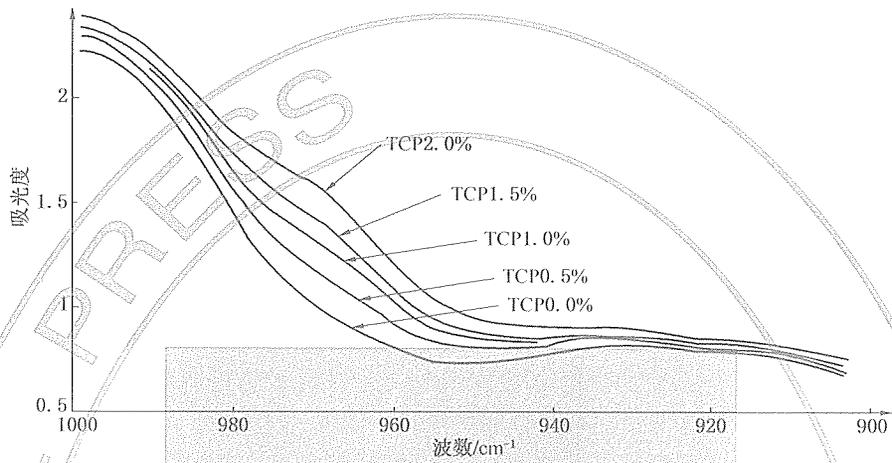


图 A.11 酯类润滑油中抗磨剂 (TCP) 的测量

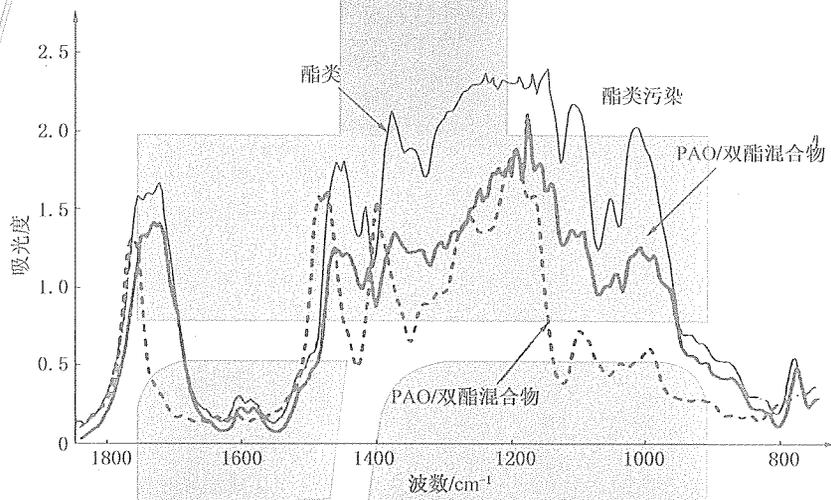


图 A.12 PAO/双酯混合物污染的酯基润滑油

附录 B

(规范性附录)

不同体系中分子参数的测量—光谱差减

B.1 该附录不是对所有润滑油都适用，推荐用于石油基润滑油的参数测量。当数据变为可用时，其他类型润滑油也可以添加到本附录中。

注：对仪器和油品建立或提供正常的、警戒的、警告的或报警极限不是本标准的目的。这类极限应该由仪器制造商和维护团体的建议和指导来制定。

B.1.1 不能使用从光谱库中搜索到的参比光谱进行光谱差减，这种做法将产生错误的结果，特别是防冻剂、燃料和水。如果润滑油的类型是未知的，最好选择使用同类润滑油进行光谱差减。如果不能获得合适的参比油，则不能执行光谱差减。

B.2 石油基曲轴箱油

按照附录 A 规定，曲轴箱油的状态监测分为污染物监测和降解物监测。光谱差减分析参数和直接趋势分析是相似的；不同的实验室在分析上有微小差异；这些不同的方法对于趋势分析同样有效，但是将产生不同数值的结果；一致性分析应该应用到每个程序中。表 B.1 是在用润滑油与新油光谱差减得到的具体分析参数的例子。在本节以后的部分提供更多的有关个别参数的详细介绍。

B.2.1 水污染

B.2.1.1 水有两个红外特征吸收(3400cm^{-1} 和 1640cm^{-1})，含量大约在 0.05% ~ 0.1% 时能检测到。水的红外光谱测量虽然不像其他方法那样灵敏，但它够有效地解决曲轴箱润滑油中水的问题。使用 3400cm^{-1} 处宽吸收峰来测量水的是羟基(—OH)的伸缩振动频率。如图 B.1 使用 3700cm^{-1} 的单点基线和 3428cm^{-1} 的峰高来测量水，或采用 3740cm^{-1} ~ 3120cm^{-1} 两点基线测量水的最大值。水的浓度值用质量分数表示。

B.2.1.2 校正：水的校正通常是从 0.05% ~ 0.5%，但也有可能高达 1.0%。但超过这个点，用类似红外光谱方法测量润滑油中的水时，会变得非线性。标准样品是将水加入到干性油中现场制备；水标准样品应该是新制备的并且经过分析，并充分混合以确保有效的结果；用超声波振荡或机械摇动混匀样品至少 15min，不能使用塑料容器。

B.2.1.3 干扰：由于乙二醇也含有羟基，它的存在将干扰水的精确定量；反之不然，因为乙二醇还有其他的用于测量和定量的光谱特征。因此，当乙二醇存在时，水可以被检测出但不能用 FT-IR 精确定量。这是不需考虑的问题，因为更重要的是乙二醇已经进入到发动机操作系统中。

B.2.2 烟炱微粒

B.2.2.1 悬浮的烟炱微粒是燃料不完全燃烧的结果，只是在柴油发动机中才被考虑。烟炱的存在表明了化油器和喷嘴与其他燃料系统存在的问题。虽然烟炱在红外光谱中没有特殊的吸收频率，但是光的散射和吸收也会引起红外光谱基线的偏移。在 1950cm^{-1} 的区域内没有其他的光谱特征，因此用该区域测量烟炱浓度，见图 B.2。

B.2.2.2 应在减去参比油光谱之前测量烟炱的吸光度，因为获得的烟炱吸光度是光谱基线倾斜度的测量。如果背景是在光路中没有样品池的情况下采集的，校正应该适用于透过池对基线偏移的影响。这个值对 ZnSe 样品池很重要，样品池中的轻质油大约有 0.2 个吸光度单位在光谱图中就可以观察到。由烟炱引起的基线偏移会受烟炱的数量和有效粒径的影响。通过燃烧系统的类型和油中的分散剂来测量烟炱的有效粒径。这一点对直接评定和校正烟炱的数量是困难的。因此将烟炱量和红外光谱吸光度值相关联必须由发动机和期望的润滑油来确定。

B.2.3 氧化(羰基氧化产物)

B.2.3.1 中心在 1730cm^{-1} 处的宽吸收峰是由润滑油的降解产物羰基产生的。这些降解产物已被确定为内酯、酯、醛、酮、羧酸以及盐，其红外光谱特征见图 B.3。氧化值的羰基测量基线采用

1950 cm^{-1} ，测量 1800 cm^{-1} ~ 1650 cm^{-1} 之间的最高峰。另外，有些实验室测量的是 1709 cm^{-1} 附近峰的吸光度，相对的单点基线为 1900 cm^{-1} 。

表 B.1 石油曲轴箱润滑油状态监测参数——光谱差减

组分	测量/ cm^{-1}	基线/ cm^{-1}	报告单位	注 脚
水 - A	3428 处峰高	3700 点 1 点基线	% (质量分数) (校正方法)	9
水 - B	3400 附近最高点	2 点基线: 3120, 3740	A/cm 或 % (质量分数), % (体积分数) (校正方法)	1, 2, 3, 9
烟炱 - A	1950 处峰高	无基线	Abs/0.100mm	4
烟炱 - B	2000, 1950 或 1900 的吸光度	无基线	A/cm 或 % (质量分数) (校正方法)	5, 9
氧化值 - A	1800 ~ 1660 最大峰高	1 点基线: 1950 点	Abs/0.100mm	6
氧化值 - B	1685 ~ 1725 范围内, 靠近 1709	1 点基线: 1900 点	A/cm	
硝化值	1650 ~ 1610 最大峰高	1 点基线: 1950 点	Abs/0.100mm	7
磷酸盐抗磨剂	1020 ~ 930 最小峰高(负的峰高)	2 点基线: 1020, 930	Abs/0.100mm	8
汽油	734 ~ 721 峰面积	2 点基线: 734, 721	% (质量分数) (校正方法)	9, 10
柴油	817 ~ 804 峰面积 确认峰: 883 ~ 864 峰面积	2 点基线: 817, 804 确认峰: 883 ~ 886	% (质量分数) (校正方法)	9, 10
磺化值	1150 峰高	1 点基线: 1950 点	Abs/0.100mm	
乙二醇	883 峰高 确认峰: 1098 ~ 1069 最大值 1050 ~ 1030 最大值	1 点基线: 901 点 确认峰: 1110 ~ 1098 最小值 1063 ~ 1051 最小值 1029 ~ 1023 最小值	% (质量分数) (校正方法)	1, 9, 11, 12

如 9.4.2, 除烟炱外的所有组分, 应从 4000 cm^{-1} ~ 650 cm^{-1} 基线校正完成后进行光谱差减。对于烟炱, 按照表 A.1 中的具体建议进行。计算烟炱后, 完成光谱差减, 光谱从 4000 cm^{-1} ~ 650 cm^{-1} 进行基线校正。

注 1: 水和乙二醇的校正, 需要配制水或乙二醇与适量的用过润滑油的标准样品。

注 2: 利用二阶导数可以容易地识别最大峰。

注 3: 水的测量可以由乙二醇含量来调节。

注 4: 计算的烟炱来自非光谱差减。

注 5: 计算的烟炱来自于光谱差减, 在基线倾斜校正前进行。

注 6: 润滑油与双酯类油混合的氧化区域可以在 1710 cm^{-1} ~ 1660 cm^{-1} 内调节。

注 7: 建议使用 1630 cm^{-1} 峰和 1655 cm^{-1} ~ 1640 cm^{-1} 、1620 cm^{-1} ~ 1595 cm^{-1} 的最小基线作为硝化值的替代方法, 以消除金属皂的干扰。

注 8: 磷酸盐抗磨剂是负峰, 因为它表示与新油相比添加剂的消耗。

注 9: 基于标准的线性回归模型的计算方法。

注 10: 基于老化燃料的校正方法, 需要由当地燃料变化来调节。

注 11: 乙二醇的校正基于乙二醇与水混合比例为 50:50。

注 12: 乙二醇确认峰的位置最好采用二阶导数光谱。

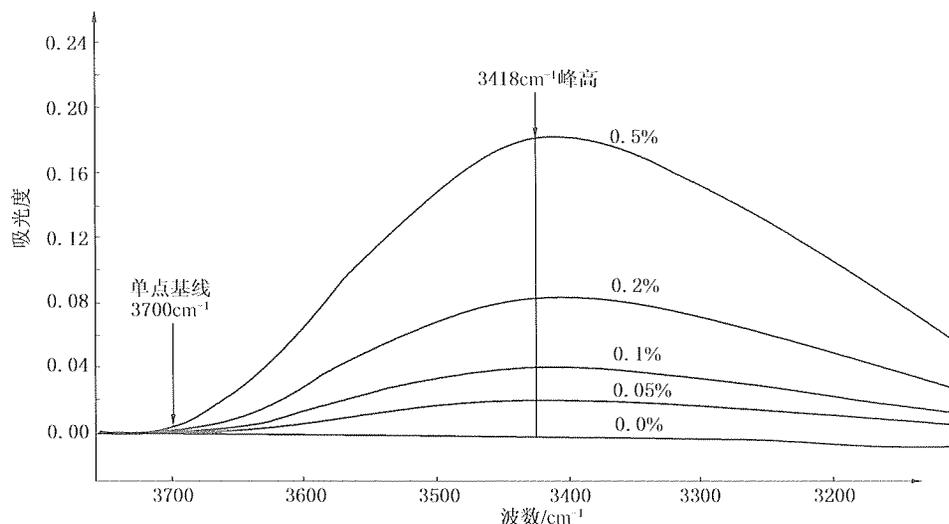


图 B.1 石油曲轴箱润滑油的水分析区域

B. 2. 3. 2 对于酯类合成油，测量范围能够从 1710cm^{-1} 移动到 1660cm^{-1} 处，以消除大量的酯类基础油的羰基特征峰。宽峰是由于存在多种物质的结果。特征峰的最高点随着油和使用条件的改变也将改变。随着润滑油在发动机中的运行时数的增加引起峰高的增加，并与总酸值(TAN)和黏度进行关联，这对润滑油降解的测量有非常重要意义。

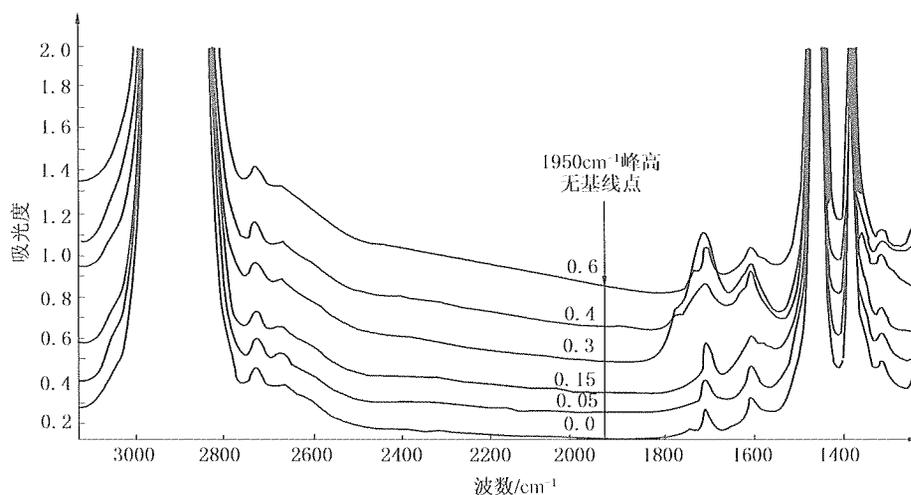


图 B.2 石油曲轴箱润滑油中烟炱的分析区域

B. 2. 4 氮氧化产物

B. 2. 4. 1 在 1630cm^{-1} 附近尖锐的特征峰是固氮氧化值进入润滑油产生的，见图 B. 3。该物质是硝酸酯类。氮氧化值特征的测量是选择 $1650\text{cm}^{-1} \sim 1610\text{cm}^{-1}$ 范围内的最大吸收峰，使用 1950cm^{-1} 或 1900cm^{-1} 的单点基线。

B. 2. 4. 2 因为可以看到同一区域内的金属皂产物的干扰，有些人更喜欢测量宽谱带下的尖锐峰作为硝化产物的测量。固氮产物的形成主要是存在于汽油和天然气发动机以及使用废气再循环的柴油机系统中。

B. 2. 5 硫化物

B. 2. 5. 1 另一个在 1150cm^{-1} 附近的宽吸收峰是磺化物以及与氧化物(羧酸盐)的重叠峰，见图 B. 3， 1950cm^{-1} 作为基线点。

B. 2. 5. 2 磺化产物是由柴油燃料燃烧时进入的硫或由汽油、天然气发动机中基础油和添加剂中的

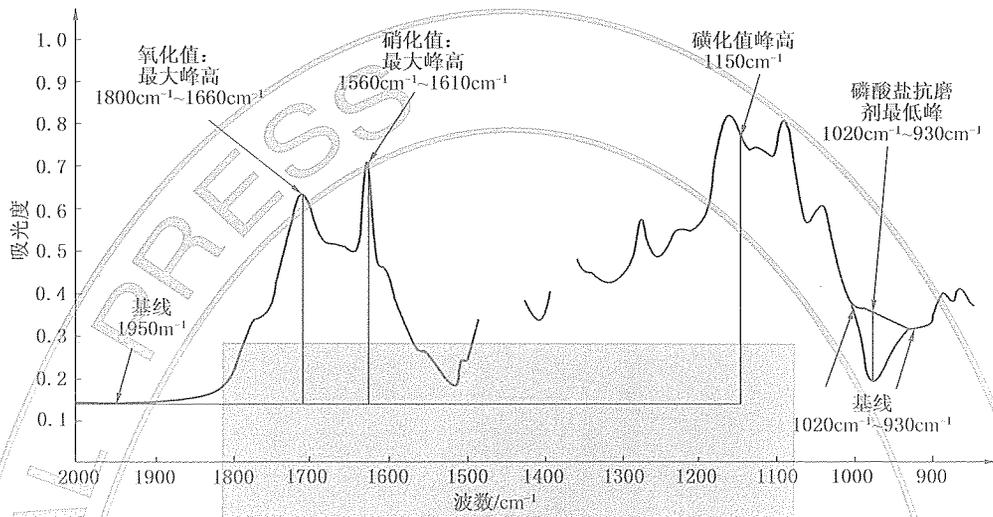


图 B.3 氧化值、硝化值、磺化值和磷酸酯抗磨添加剂分析区域

硫氧化产生的。这个谱带是根据发动机油中添加剂的消耗与 TBN 分析结果相关联的具体测量。

B.2.6 磷酸盐抗磨剂的消耗

B.2.6.1 监测磷酸盐抗磨剂的消耗(代表物为二硫代二磷酸锌)可以显示异常磨损或苛刻的工作状况。这些添加剂的消耗将成为润滑油加速氧化的起点,其趋势可用于判断润滑油使用寿命的指标。这个组分在光谱差减中是以负峰的形式测量,因为新油含有该类添加剂的浓度比用过的油要高。在这种情况下,测量 $1020\text{cm}^{-1} \sim 930\text{cm}^{-1}$ 区域的最大负峰并使用相同范围的基线点,见图 B.3。

B.2.7 燃料残留

B.2.7.1 如前所述,燃料残留或原燃料的测量用任何方法都是很困难的。燃料和基础油之间主要的区别是相对分子质量、沸程和芳烃的相对百分比。燃料具有较低的沸程和较高的芳烃百分比。常规的方法,如气相色谱和闪点是利用低沸程来测量燃料的残留,而红外方法是测量芳烃的含量来判断燃料是否存在。

B.2.7.2 范围为 $817\text{cm}^{-1} \sim 804\text{cm}^{-1}$ 的芳烃特征谱带用于测量燃料残留,见图 B.4。图中显示随着老化柴油的重量百分比增加,峰面积随之增加。在某些情况下,尤其是冬天的柴油燃料,燃料残留的峰要比图 B.4 显示的要宽。使用宽范围的基线点能够达到更高的灵敏度,但会减少其选择性。

B.2.7.3 用于校正仪器的标准物质或燃料在曲轴箱发动机内的蒸发水平都会对测量精度产生很大

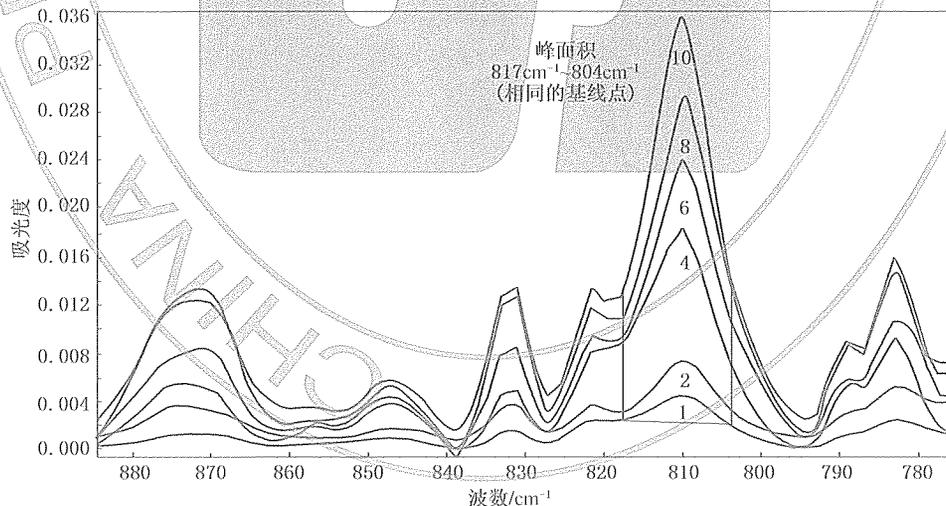


图 B.4 石油曲轴条润滑油柴油燃料分析区域

影响。这就是为什么使用老化燃料作为校正样品，并且用作校正的燃料应该在当地获得。另外一个关键是需要相匹配的合适的新油参比油。由于参比不匹配导致的错误的主要原因是基础油中芳烃含量的不同。

B. 2. 7. 4 柴油燃料的校正通常是 2% ~ 10%、汽油为 1% ~ 10%，老化燃料作为校正标准物质。准备具有代表性的老化燃料的程序可以改变，但必须服从下列准则：柴油燃料必须加热达到大约 107℃ 并保持 30min，这表示损失原体积的 5% 左右。汽油在低温下加热直到原来体积的 40% 左右。注意：应该谨慎准备这些物质，以免发生火灾危险或暴露到空气中。

B. 2. 7. 5 汽油污染测量问题比柴油燃料少，因为柴油芳烃含量比汽油相对高。汽油使用 734cm^{-1} ~ 721cm^{-1} 的峰面积进行校正。

B. 2. 7. 6 其他相关的试验，如黏度变化、闪点或气相色谱可以用于验证由 FT-IR 预测的燃料油的存在。

B. 2. 8 乙二醇污染

B. 2. 8. 1 乙二醇污染物在红外光谱中有特征吸收，它的检测可达到 0.1% 左右。虽然它不象其他技术那样灵敏，但是能有效的解决曲轴箱油中存在的这些污染物的问题。乙二醇有同样宽的羟基（—OH）特征，中心在 3400cm^{-1} ，一般被认为是水的吸收。但乙二醇还有其他的区别于水的特征峰，在 880cm^{-1} 、 1040cm^{-1} 、 1080cm^{-1} 附近，见图 B. 5。

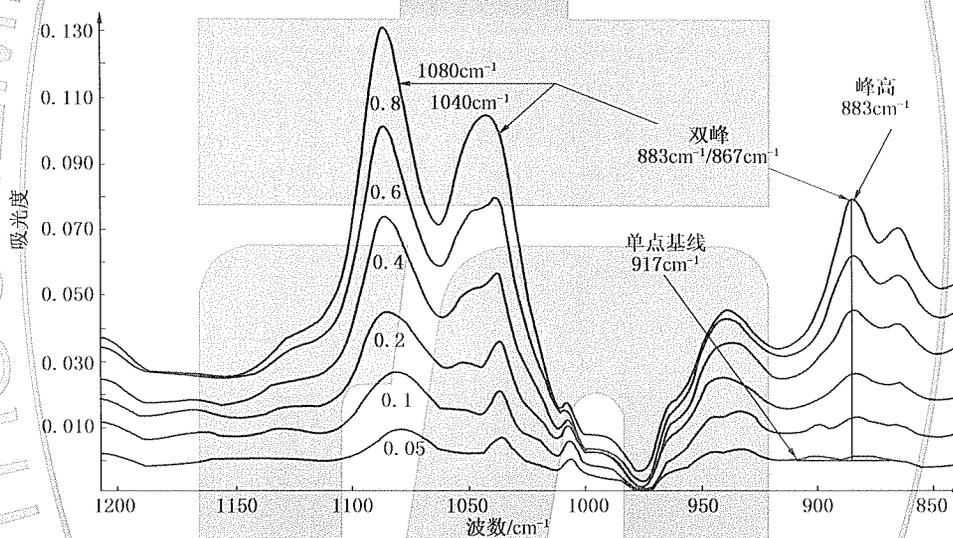


图 B. 5 曲轴箱石油基润滑油中乙二醇分析区域

B. 2. 8. 2 用 883cm^{-1} 处的峰高，单点基线 917cm^{-1} 用于定量乙二醇，因为它不会象 1040cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 谱带那样受到干扰，这种影响从图 B. 5 中可以看出。大量的碘化物谱带与乙二醇峰在右侧形成肩峰，即使 1040cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 比 880cm^{-1} 峰高，在有其他润滑油降解产物存在的情况下精确测量它们也是非常困难的。但 1040cm^{-1} 和 1080cm^{-1} 的峰可以用于确定乙二醇的存在。

B. 2. 8. 3 实际上，用二阶导数光谱能够准确判断这些峰的确切位置，这些峰和吸收的强度可以用于判断乙二醇是否存在。图 B. 5 显示了乙二醇质量分数从 0.05% ~ 0.08% 浓度的增加，其吸收强度也随之增加。

B. 2. 8. 4 干扰：当乙二醇存在时将干扰水的定量，相反水的存在不会干扰乙二醇的定量。因此当乙二醇存在时水不能用 FT-IR 准确定量，这个问题不予考虑，因为更严重的问题是乙二醇已经进入发动机操作系统中。和燃料一样，乙二醇的存在也可以用气相色谱、色度试验或其他普通方法确定，用钠和硼的元素分析结果确定。

B. 2. 8. 5 用乙二醇防冻剂和水按 50:50 混合，配置质量分数 0.1% ~ 0.5% 的乙二醇标准样品。应根据乙二醇防冻液的实际添加量计算，而不是 50:50 的混合物的整数。乙二醇标准样品应该是新配

置，并且经过分析的；必须充分混合以获得有效的结果；用超声波或机械振动混合至少在 15min 以上；不能使用塑料容器。

B. 2. 9 数据报告：在前面光谱差减的章节中讨论过组分的红外光谱测量值，因物质存在的种类不同而以不同的方式被报告。某些组分不被校正，包括氧化值、硝化值、磺化值、烟炱、磷酸酯抗磨添加剂；其他校正的组分有柴油燃料、汽油、水和乙二醇。推荐的校正程序在附录 B 的章节中。

B. 2. 9. 1 氧化值、硝化值和磺化值组分没有报告其浓度值，因为产生的多种化合物都有吸收，生成的产物不是单一的，标准物质不能用于浓度与吸光度相关的校正曲线。吸光度值与样品的厚度有关。报告中使用的单位是每 0. 100mm 的吸光度 (Abs/0. 100mm)，它直接关系到在用润滑油不同光谱的吸收峰强度，这些组分的信息在趋势分析中是非常重要的。

B. 2. 9. 2 形成烟炱的碳微粒不会引起局部吸收。相反，是光的散射和吸收产生的光谱基线的偏移。通过烟炱的粒子大小测量基线偏移的多少，即为它的浓度。发动机类型和润滑油种类都会影响烟炱微粒的大小。烟炱的结果也以每 0. 100mm 吸光度值 (Abs/0. 100mm) 报告。

B. 2. 9. 3 磷酸盐抗磨添加剂：曲轴箱油常用的是二硫代二磷酸锌类。与上述的氧化产物一样，也是以 0. 100mm 吸光度 (Abs/0. 100mm) 报告。但是，抗磨添加剂是以负值报告，因为与原始参比油相比抗磨添加剂不断消耗，使得在用润滑油和参比油光谱差减值为负值。

B. 2. 9. 4 燃料、水、乙二醇和汽油在用标准样品校正时以重量百分比表示。柴油和汽油燃料的校正可以不使用准确代表世界的特定区域的在用燃料。因此这些组分应该用当地获得的老化燃料样品校正。水和乙二醇通常是非常一致的，因为它们的化学组成通常不会改变，只是乙二醇在防冻混合液中百分比的变化。这些组成不需经常在当地校正，因为标准样品制备和分析比较困难。

B. 2. 9. 5 实际上，采用非校正组分的吸光度测量值的方法是记录它们在发动机内随运行时间而增加的情况。从吸光度和时间变化的图或表，可以判断更换润滑油的时间。

附 录 C
(规范性附录)
分布图和统计学分析

C.1 大量机械设备的历史数据统计学分析可以用于探讨状态监测试验数据与机械设备故障模式之间可能的关系。这种统计学分析是用于确定状态监测试验报警极限的一种工具。分布图分析和报警极限确定的详细讨论超出了本标准的范围。本附录只为感兴趣的用户提供一种简要的分布图分析。

C.2 频率分布图——柱状图

C.2.1 分布图是用于状态监测数据的统计学分析的一种常用工具。图的横坐标是样品测试的结果，纵坐标是所有试验样品的精确结果产生的频率。图 C.1 显示了一个分布图的例子。在该例中，数据来自于总数为 1910 个柴油发动机润滑油，横坐标表示完整的硝化结果。竖条用来表示与两个横坐标值垂直的润滑油试验数据的数量。例如，最高的柱状图表示大约 410 个硝化值在 $7\text{cm}^{-1} \sim 8\text{cm}^{-1}$ 之间。

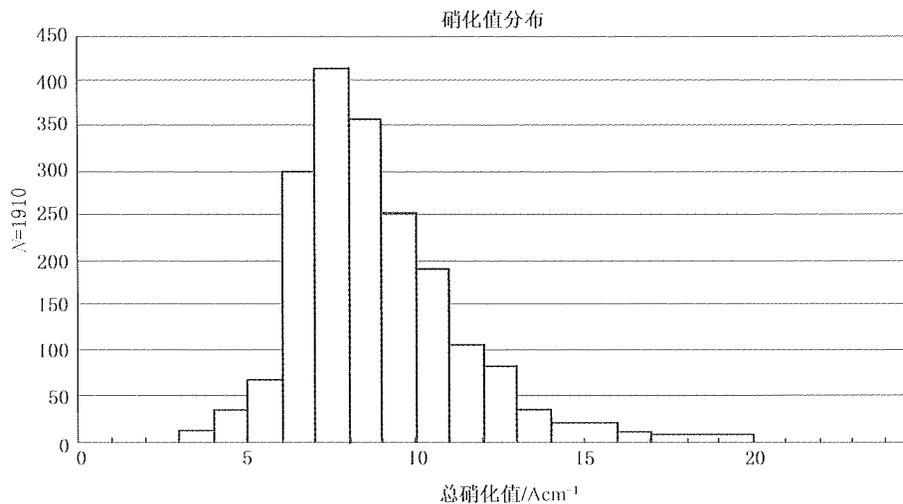


图 C.1 1900 多个柴油发动机润滑油硝化值测量的分布

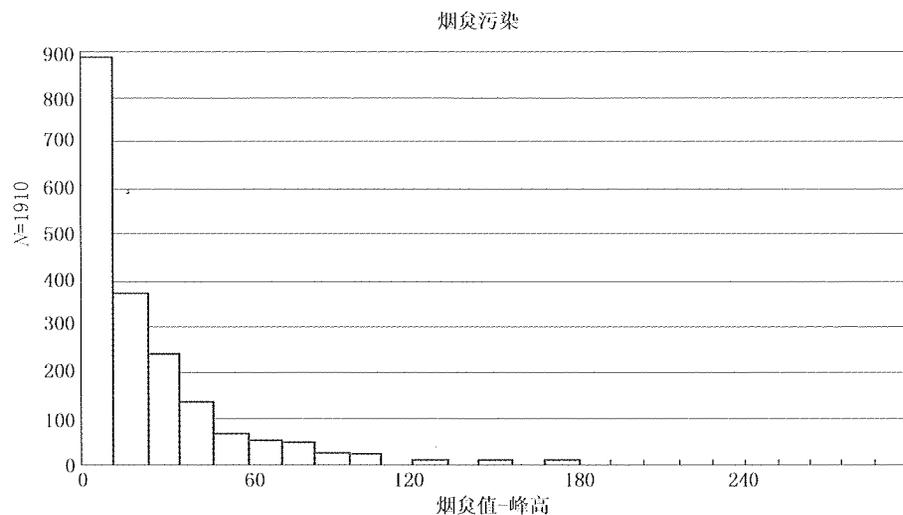


图 C.2 1900 多个柴油发动机润滑油烟炱测量的分析

C.2.2 由状态监测试验数据的统计学分析来建立可靠的报警极限，该数据必须近似正态分布。柱状图应该近似于钟形的外观，并且无多模式特征。图 C.1 显示的是一个近似正态分布的柱状图。

C.2.3 当红外光谱结果被限制为非负值，并且分布的中线接近于零点时，则分布将显示不正常（见图 C.2）。虽然均值和标准偏差能够计算出来，但是用户应该根据统计数据的实际分布的描述来验证报警极限。例如，只有大约 5% 的数值落在了平均值加上两个平均偏差的上方。

C.2.4 多模式分布(图 C.3)和宽的、平坦的分布(图 C.4)不应该用于统计学分析。两个例子都表明了相同数据的多种来源、正常率低的失效数据或测量精度差的数据。

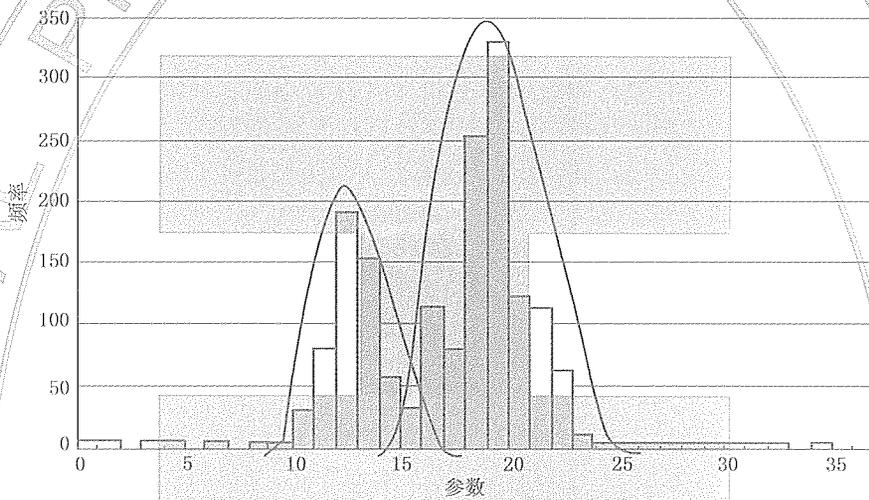


图 C.3 多模式分布的例子

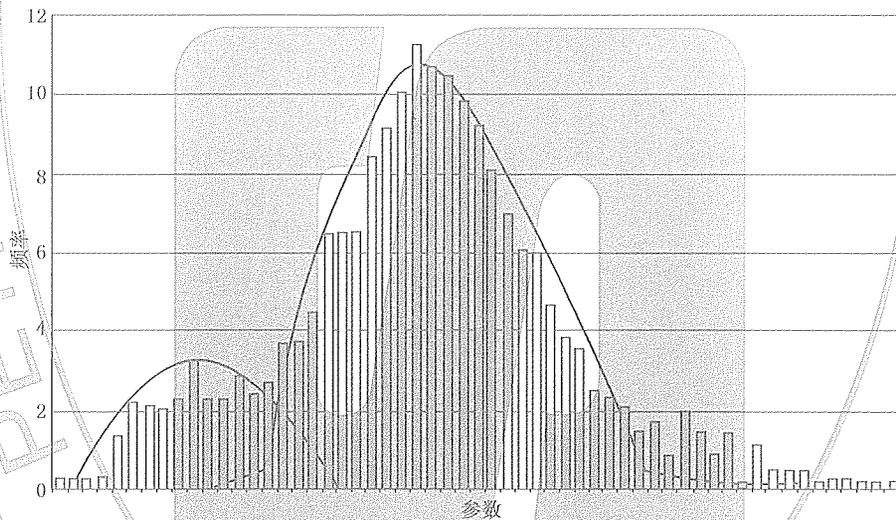


图 C.4 宽的、平坦分布的例子

C.3 取样注意事项

C.3.1 统计学分析使用的数据应该包含同类所有机械设备的历史数据，至少包含一个大修期。为了有意义的统计学分析，总数应该包括至少几百个结果的数据。如果机械设备的数量很多，不到一个检修周期可能就足够了。

C.3.2 除非有特别的分析说明，否则对不同型号的机械设备和不同润滑油配方的结果应分开并单独进行分析。甚至机械设备的不同油箱尺寸或不同的金属材料都应先分开分析。如果最初的分析对于所有的试验参数产生类似的极限，它可能是比较适合的共同结果。

C.3.3 随机选择的样品不一定是规定的正态分布的结果，在大修期间的整个过程连续取样更有可

能产生正态的分布结果。

C.3.4 总体分析必须包括典型的故障率中润滑油相关的故障模式的例子。如果包含了太多故障的样品，分布可能会宽并且计算出来的极限可能太高。反过来，如果故障模式的代表数量太少，分布可能窄，计算出来的极限可能会太低。

C.4 试验报警极限计算：用于状态监测程序中具体的计算极限由机械设备制造商和维护组织的建议和指导来确定。

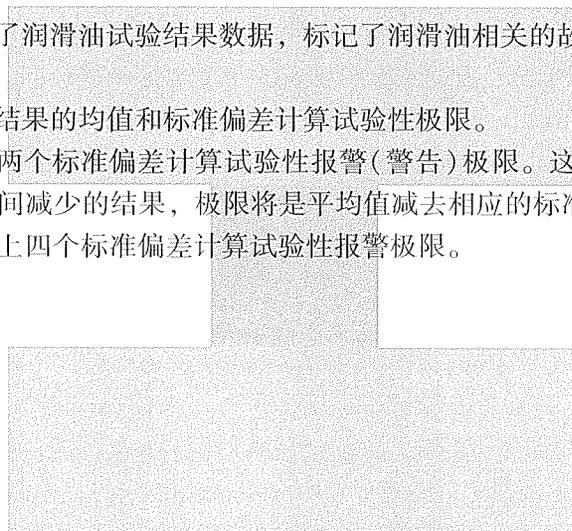
C.4.1 用户首先必须建立测试等级和报警的种类。通常警告或警报级别将被用来作为潜在问题的初步显示，并且报警级别将被用于需要立即采取维护措施的指标。更高的报警级别可以使用，但增加了其复杂性。

C.4.2 在柱状图中标出了润滑油试验结果数据，标记了润滑油相关的故障数据。验证了频率分布是近似正态分布。

C.4.3 根据润滑油试验结果的均值和标准偏差计算试验性极限。

C.4.3.1 以平均值加上两个标准偏差计算试验性报警(警告)极限。这假设了数值随时间增加的试验结果。对于数值随时间减少的结果，极限将是平均值减去相应的标准偏差。

C.4.3.2 按照平均值加上四个标准偏差计算试验性报警极限。



附录 D

(资料性附录)

红外液体透射样品池的散射现象

D.1 当光从一种材料进入到另一种材料中，它的速度变化是由于折射率的改变。另外，除非折射率是精确匹配的，否则通过介质表面传输的光量要低于 100%，因为部分光发生了反射。如果光通过一种薄膜材料，例如一种聚合物薄膜，有两个这样的界面相遇反射就可能发生。这种结果是一些光直接通过并离开薄膜的下表面，而另一些光反射回到薄膜各自表面。另外，从下表面反射出来的一些光再次从上表面反射回来，然后在最初的方向传输。这种内部多次反射的结果是增加了薄膜内部辐射的光程长度，并且由此产生了光传输受到来自原光束的相位延迟。这就造成了两条光束的相互干涉(弱)。这种干涉是由波长决定的，结果显示出基线上一条规则叠加的正弦波的波数光谱图。

D.2 当使用液体透过池时也能看到这种干涉现象，因为两个窗口之间空气缝隙产生与上面描述的聚合物薄膜一样的干涉效应。这种光学效应可以用于干涉图上的光谱条纹或观察到的相位延迟来测量空样品池的厚度。在使用盐窗片的情况下，当油样进入到样品池中时，产生很弱的干涉条纹，因为盐窗片的反射率比较接近油样，因此光谱的干涉条纹基本消失。如使用 ZnSe 窗片，当油样引入到样品池时，很强的干涉条纹仍然能够看到，因为 ZnSe 的折射率远大于油样。如果使用空样品池采集背景光谱，或使用有完全平行窗口的 ZnSe 样品池采集样品光谱，这些干涉条纹将出现在油的吸收光谱中。使用干涉条纹处理技术可以避免这些问题。常规方法是用计算机操作来移走样品，清洗样品池，采集背景，在已记录的干涉图上找到第二个(相位滞后)中心点。已经转换的单光束光谱因此只显示最小的干涉条纹。基于计算机拟合或消除规则的正弦波、使用有增透膜的窗片样品池、或用楔形窗片样品池(小于 0.5° 变化)等技术已经用于减少光谱的散射效应。

中华人民共和国石油化工
行业 标 准
在用润滑油状态监测法
傅里叶变换红外(FT-IR)光谱趋势分析法
NB/SH/T 0853—2010

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街58号
邮编：100011 电话：(010)84271850
石化标准编辑部电话：(010)84289937
读者服务部电话：(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com.cn
北京金明盛印刷有限公司印刷
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 2 字数 53 千字
2011年4月第1版 2011年4月第1次印刷

*

书号：155114·0259 定价：25.00元
(购买时请认明封面防伪标识)