



中华人民共和国国家标准

GB/T 12581—2006
代替 GB/T 12581—1990

加抑制剂矿物油氧化特性测定法

Standard test method for oxidation characteristics
of inhibited mineral oils

2006-01-01 发布

2007-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会



中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
加抑制剂矿物油氧化特性测定法
GB/T 12581—2006

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 33 千字
2006 年 12 月第一版 2006 年 12 月第一次印刷

*

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D943-04a《加抑制剂矿物油的氧化特性测定法》。本标准根据 ASTM D943-04a 重新起草。为了适合我国国情,本标准在采用 ASTM D943-04a 时进行了修改。

本标准与 ASTM D943-04a 的主要差异如下:

- 由于 Nochromix 或 Micro 国内没有供应,因此清洗剂更换为铬酸洗液。
- 由于原标准中的引用标准 ASTM D5770 在国内没有相应的标准,并且该标准仅应用于氧化试验中的润滑油酸值测定,因此在修订标准时将其作为附录 A。
- 本标准的部分引用标准采用了与 ASTM D943-04a 中所引用的标准相应的我国现行有效标准。

——重复性和再现性的表述修改为我国的习惯表述形式。

——因为我国标准无关键词内容,所以取消了 ASTM D943-04a 的关键词一章。

本标准代替 GB/T 12581—1990《加抑制剂矿物油的氧化特性测定法》。

本标准对 GB/T 12581—1990 的主要修订内容如下:

——由于新开发油品的氧化寿命大幅度延长,为减少采样导致的样品消耗或者由于样品颜色变深而难以用指示剂确定滴定终点,本标准的酸值测定方法在保留 SH/T 0163 的基础上增加了附录 A 和 GB/T 7304 两个方法供酸值测定时选用。

——部分规范性引用文件采用我国相应的国家标准和行业标准。

——增加了避免样品受到光照的要求。

——对采样时间间隔的规定进行了细化,并规定了氧化寿命超过 10 000 h 时的处理办法。

——增加了用油位指示条指示油位的选择性办法。

——删去了“氧化安定性试验装置图”,增加了“油位指示条”图。

——增加了关于两个实验室的两组重复试验结果的精密度要求内容。

——提出了金属浴作为液体加热浴的另一选择,并允许使用电子测温装置代替温度计。

——更详细阐明了设置和测量浴温的步骤。

——增加了附录 A《氧化试验中的润滑油酸值半定量微量测定法》和附录 B《催化剂线圈的封存方法》。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人:于兵、苏江、李建新。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 12581—1990

加抑制剂矿物油氧化特性测定法

1 范围

1.1 本标准规定了在高温下,并有氧气、水和金属铜和铁存在时,评价加抑制剂的汽轮机油氧化安定性的方法。本方法限定最长试验时间为 10 000 h。本方法也适用于其他油品,例如相对密度小于水并含有防锈剂和抗氧剂的液压油和其他循环油。

1.2 本标准采用国际单位制【SI】单位。

1.3 本标准涉及某些有危险性的材料、操作和设备。但是无意对与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施并确定有适用性的管理制度。

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 514 石油产品试验用液体温度计 技术条件

GB/T 699 优质碳素结构钢

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

GB/T 4945—2002 石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法(颜色指示剂法)

GB/T 5231 加工铜及铜合金化学成分和产品形状

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992,neq ISO 3696 : 1987)

GB/T 7304 石油产品和润滑剂酸值测定法(电位滴定法)

GB/T 17039 利用试验数据确定产品质量与规格相符性的实用方法

SH/T 0163 石油产品总酸值测定法(半微量颜色指示剂法)

SH/T 0565 加抑制剂矿物油的油泥趋势测定法

3 方法概要

试样在有水和铁-铜催化剂存在下,在 95℃ 与氧反应,试验连续进行直到试样的酸值达到或超过 2.0 mgKOH/g。使试样酸值达到 2.0 mgKOH/g 所需要的试验时间就是“氧化寿命”。

4 意义和用途

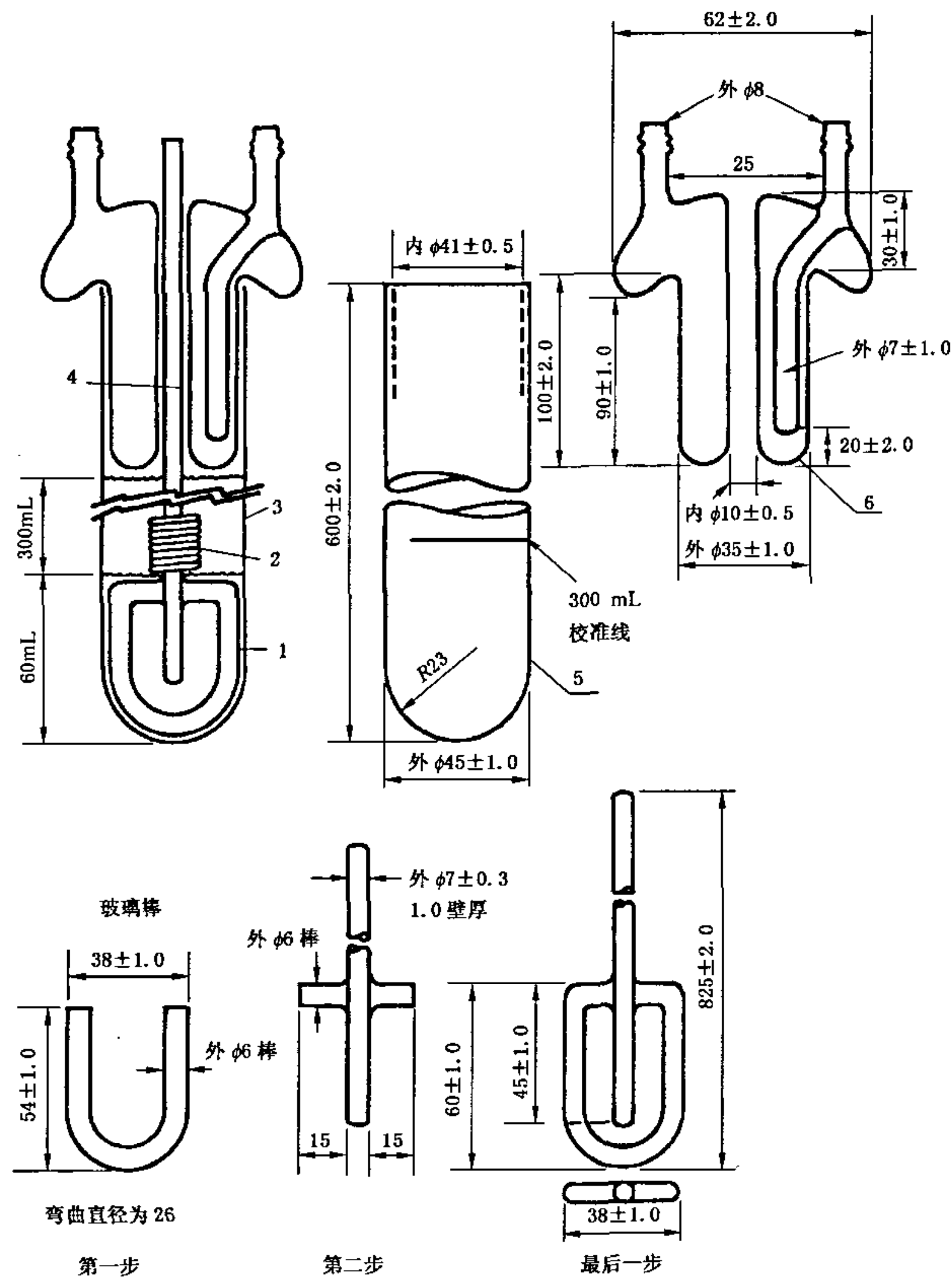
本试验方法广泛应用于产品规格及评价润滑剂,特别是易被水污染的润滑剂的氧化安定性。但应该指出,其结果与现场使用的润滑剂的氧化安定性之间的相关性随着使用条件和润滑剂的不同而有明显差异。本方法的精密度表述是根据汽轮机油测得的。

注:采用本方法对润滑剂进行试验时,油品可能出现其他变质现象,如油泥形成或催化剂线圈腐蚀,并未在“氧化寿命”中反映出来。有关使用本装置评价润滑剂的供选择方法正在研究当中。现已有用于测定油泥趋势的试验方法 SH/T 0565。

5 设备

5.1 氧化管:包括试管、冷凝器和氧气导管,由硼硅玻璃制成,如图 1 所示。试管在 20℃ 下标记出 300 mL 刻线(最大误差 1 mL)。

单位为毫米



- 1——蒸馏水;
- 2——催化剂线圈;
- 3——试样;
- 4——氧气导管;
- 5——试管;
- 6——冷凝管。

注 1：氧化管在 300 mL 处有一个校准线。这个校准线适用于 20℃ 的情况。

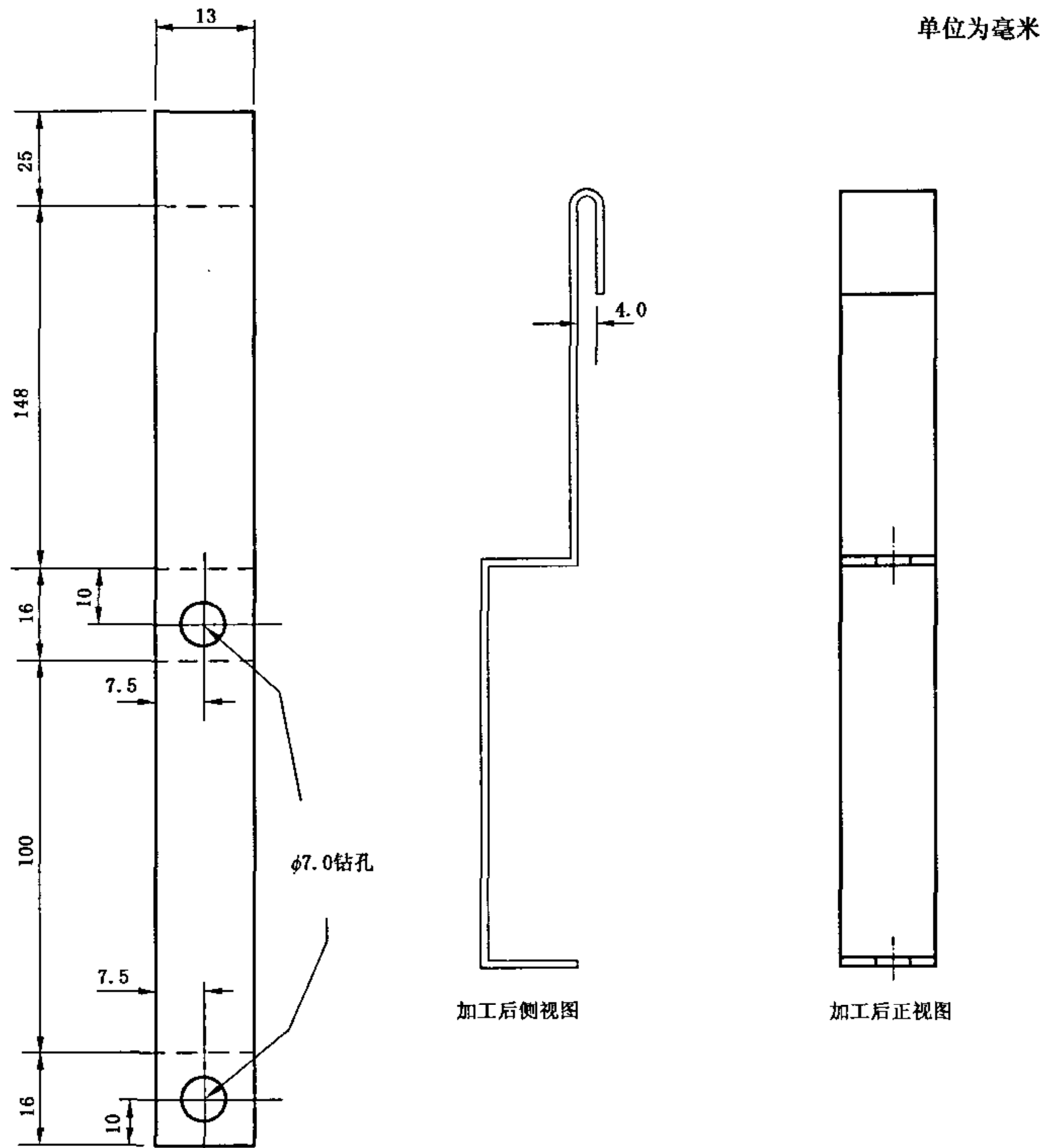
注 2：开口末端要磨平和熔光。

图 1 氧化管

5.2 加热浴：能使氧化管内的试样温度保持在 $95^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，配有合适的搅拌装置以保持整个加热浴的温度均匀，其尺寸要足够容纳所要求的氧化管数，并保证氧化管在加热浴中的插入深度为 $390 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ ，在加热介质中的浸没深度为 $355 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ 。

注：也可使用满足试验方法要求的金属加热浴。尚未明确本标准精密密度确定时所采用的加热浴类型。

- 5.2.1 研究证明,直射的阳光或灯光对本试验的结果会造成不利影响。为减少由于光线照射试样对结果的影响,可通过以下一种或几种方法来避免试样受到光照。
- 5.2.1.1 推荐使用由金属或金属与其他不透明材料制成的加热浴,以防止光线从侧面射入试管。如果加热浴上设计有观察窗,那么观察窗上应安装不透明的盖子,不进行观察时要保持关闭。
- 5.2.1.2 如果使用玻璃加热浴,加热浴应该使用铝箔或其他不透明材料包裹。
- 5.2.1.3 使用不透明的防护罩能防止明亮的光线从顶部射入试管。
- 5.3 流量计:流量至少为 3 L/h,精度为 0.1 L/h。
- 5.4 加热浴温度计:氧化特性 2 号温度计,测量范围为 72℃~126℃,符合 GB/T 514 中温度计 GB -58 的要求。精度相当或更高的温度测量装置也可选用。
- 5.5 氧化管温度计:氧化特性 1 号温度计,测量范围为 80℃~100℃,分度值 0.1℃,总长 250 mm,棒外径 6.0 mm~7.0 mm,浸没深度 76 mm。符合 GB/T 514 中温度计 GB -57 的要求。精度相当或更高的温度测量装置也可以选用。
- 5.6 温度计托架:材质为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢,用于固定氧化管温度计,尺寸如图 2 所示。温度计由两个内径约 5 mm 的氟橡胶“O”型圈固定在托架上。也可选用细的不锈钢丝。

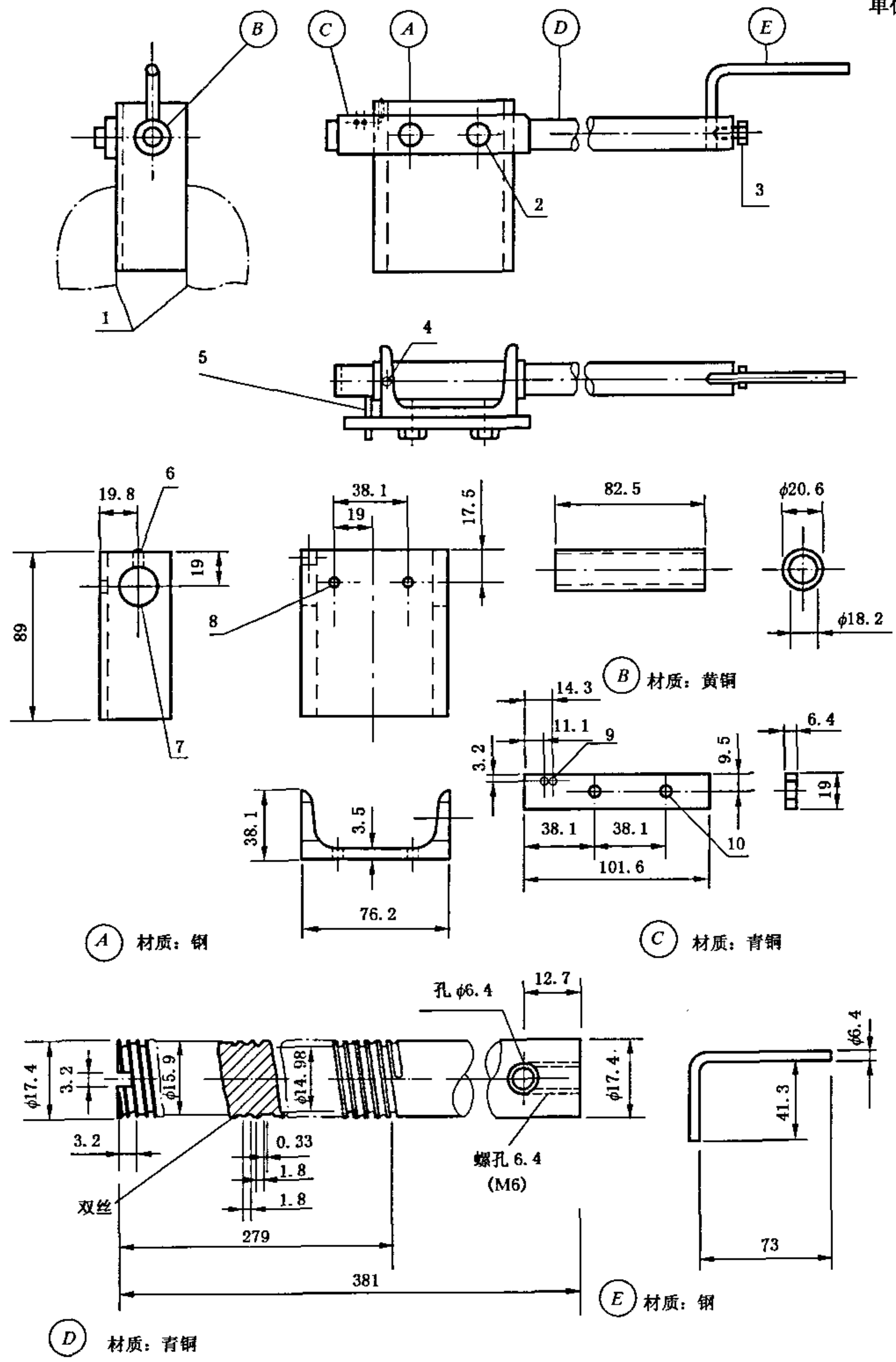


材质:1Cr18Ni9Ti 不锈钢(厚 0.792 mm)

图 2 温度计托架

5.7 催化剂线圈绕制棒：如图 3 所示。

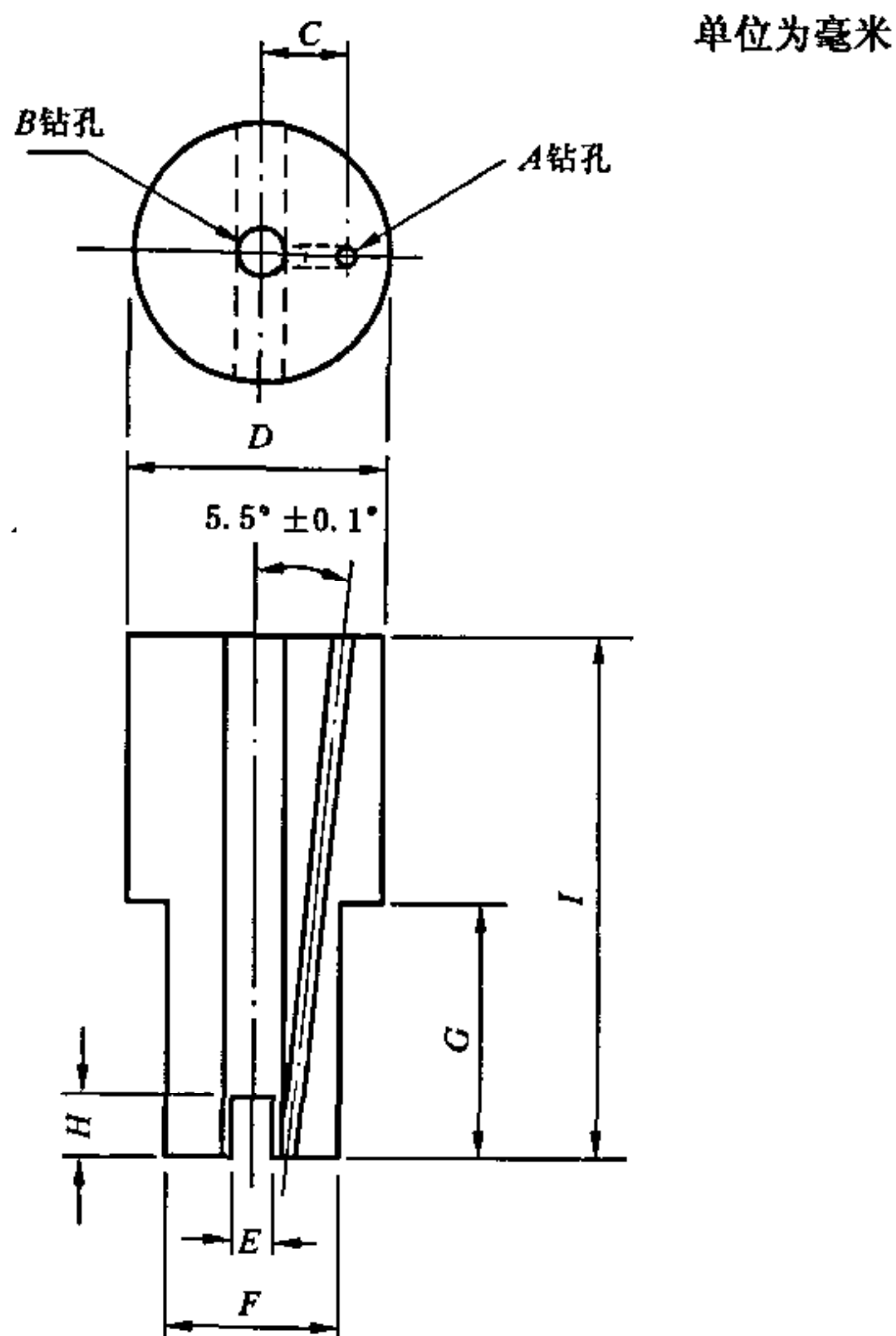
单位为毫米



- | | |
|--|-----------------------|
| 1——钳口； | 6——螺孔； |
| 2——六角钢螺丝 $\phi 7.38(M8 \times 1.25 \times 12)$ ； | 7——两个 $\phi 21$ 孔； |
| 3——六角钢螺丝 $\phi 6.35(M6 \times 1 \times 12)$ ； | 8——两个 M8 螺孔； |
| 4——平头螺丝； | 9——两个钻孔 $\phi 1.93$ ； |
| 5——催化剂金属丝； | 10——两个 $\phi 8.7$ 孔。 |

图 3 催化剂线圈绕制棒

- 5.8 砂布:粒度为100号(基本粒尺寸范围 $150\ \mu\text{m}\sim 125\ \mu\text{m}$),碳化硅砂布。
- 5.9 注射器:玻璃制,容积为10 mL和50 mL,分别用于取样和补充水。
- 5.10 注射采样管:1Cr18Ni9Ti不锈钢管,外径2.11 mm,内径1.60 mm,长 $559\ \text{mm}\pm 2\ \text{mm}$,其中一端加工成 90° 角,另一端配有能与注射器连接且密封性好的接头。接头最好是弹性材料制成的,如聚氟氯乙烯。
- 5.11 塞子:用于注射采样管接头的密封,由聚四氟乙烯或聚氟氯乙烯制成。
- 5.12 采样管支架:用于支持注射采样管,材质为甲基丙烯酸酯树脂。尺寸见图4。



位 置	尺 寸	公 差
A	2.4	0.1
B	7.5	0.1
C	12.7	0.25
D	38.1	0.50
E	6.4	0.50
F	25.4	0.25
G	38.1	0.50
H	9.5	0.50
I	76.2	0.50

图4 采样管支架

- 5.13 采样管隔套:放在采样管支架的上方,用于固定采样管的末端位置。由塑料管制成,其内径约3 mm,长度约 $51\ \text{mm}\pm 1\ \text{mm}$,材质为聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯或聚四氟乙烯。

5.14 软管:内径约 6.4 mm,壁厚 2.4 mm,材质为聚氯乙烯,用于将氧气导入氧化管。

6 试剂和材料

6.1 水的纯度:除非另有说明,本方法中所涉及的水应符合 GB/T 6682 规格的二级水的要求。

6.2 试剂的纯度:在本试验中使用的试剂一般为分析纯。但只要试剂的纯度能够保证不影响测定精度,其他级别的试剂也允许使用。

6.3 丙酮:分析纯。

警告:有害健康,可燃。

6.4 催化剂线圈

6.4.1 铁丝:优质碳素结构钢,直径 1.6 mm(GB/T 699 规格 08 号)。

6.4.2 铜丝:阴极铜,直径 1.6 mm(GB/T 5231 规格 T2 号),纯度不低于 99.9%。级别相当的软铜丝也可以使用。

注:可选购市售的催化剂线圈。

6.5 洗涤剂:水溶性的。

6.6 正庚烷:分析纯。

警告:吸入有害,可燃。

6.7 浓盐酸:浓度(质量分数)36%,相对密度 1.19。

警告:有毒和腐蚀性。

6.8 异丙醇:分析纯。

警告:可燃。

6.9 氧气:纯度不低于 99.5%,经过合适的压力调节使通过装置的氧气流速保持恒定。推荐在氧气钢瓶上使用两级压力调节。

警告:剧烈地加速燃烧。

6.10 清洗剂:铬酸洗液。在室温下将要清洗的物品在铬酸洗液中浸泡 24 h 进行清洗。

警告:腐蚀,有害健康。

7 采样

7.1 本试验的样品可以取自罐、桶、小包装容器甚至运行中的设备。取样依照 GB/T 4756 进行。

7.2 单个试验所需最少样品量为 300 mL。

8 仪器的准备

8.1 清洗催化剂

在缠催化剂线圈之前,用脱脂棉蘸正庚烷清洗长 $3.00\text{ m} \pm 0.01\text{ m}$ 的铁丝和铜丝各一根,再用砂布磨擦直到暴露出新的金属表面。用干燥的脱脂棉擦去所有的金属和砂布屑。在随后的操作中要戴干净的手套(棉布的、橡胶的或塑料的)处理催化剂线圈,避免与皮肤接触。

8.2 催化剂线圈的准备

将准备好的铁丝和铜丝的一端紧紧地扭在一起转三圈,然后将两根金属丝并排着同时绕在带有螺纹的催化剂线圈绕制棒(见图 3)上,铁丝放在较深的螺纹中。从绕制棒上卸下线圈,将铁丝和铜丝的自由端也扭在一起转三圈,然后将扭在一起的两个末端弯曲成符合螺旋线圈要求的形状。绕制成的线圈总长度为 $225\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$ 。如果需要,线圈可以拉伸到要求的长度。

注:做成的催化剂线圈是一个铜丝和铁丝的双螺旋,总长 $225\text{ mm} \pm 5\text{ mm}$,内径 $15.9\text{ mm} \sim 16.5\text{ mm}$ 。线圈之间的间隔是均匀的,同一种金属丝相邻两圈中心到中心的距离为 $3.96\text{ mm} \sim 4.22\text{ mm}$ 。图 3 所示的绕制棒设计用来制作这样的线圈。使用这个绕制棒时,铁丝被绕在直径 14.98 mm 的螺纹上,铜丝被绕在直径 15.9 mm 的螺

上。较小的直径是为了能够允许铁丝在绕制后的反弹,以便得到内径 15.9 mm 均匀一致的线圈。如果使用很软的退火钢丝,两种金属丝就可以使用等螺纹直径绕制。能够使绕制出的线圈结构符合上述要求的其他方案也可采用。

8.3 催化剂存放

使用前催化剂线圈可存放在干燥的惰性气体中。附录 B 给出了一个存放催化剂的合适程序。在使用前要检查,确保催化剂线圈上没有腐蚀产物或污染物质存在。隔夜存放(少于 24 h)时,可以将线圈存放在正庚烷中。

用于存放催化剂的正庚烷必须不含痕量的水和腐蚀性物质。符合 6.6 要求的重新蒸馏并贮存在密闭瓶中的正庚烷可以使用。

8.4 新玻璃仪器的清洗

用热的洗涤剂溶液清洗新的氧气导管、冷凝器和试管,再用自来水冲洗。用清洗剂清洗试管内部,冷凝器外部和氧气导管的内部及外部。用自来水彻底洗掉清洗剂溶液。再用蒸馏水冲洗所有部件,并让其在室温或烘箱中干燥。用蒸馏水冲洗后,还可以用异丙醇冲洗或丙酮冲洗,也可以用干燥的空气吹,以加快在室温下的干燥速度。

8.5 用过玻璃仪器的清洗

在一次试验结束后,立即把试管内的油全部倒出。用正庚烷冲洗玻璃仪器除去油渍,倒入热的洗涤剂溶液,用长柄刷清洗,再用自来水冲洗。如果沉积物还粘附在玻璃仪器上,可以把洗涤剂溶液装满试管,插入氧气导管和冷凝器,再把试管放入控制在试验温度的加热浴中。用这种方法浸泡几个小时,除氧化铁以外的所有粘附物都能溶解。然后用热的(50℃)盐酸清洗除去氧化铁。在除去所有的沉积物之后,用清洗剂漂洗所有玻璃仪器。用自来水充分地冲洗,直到除去所有的酸。再用蒸馏水冲洗所有部件,在室温或烘箱中干燥。用蒸馏水冲洗后,还可以用异丙醇冲洗或丙酮冲洗,也可以用干燥的空气吹,以加快在室温下的干燥速度。在准备使用之前,玻璃仪器应存放在干燥无灰尘的地方。

8.6 用过采样管的清洗

在一次试验结束后,立即把采样管内的油全部排出。用正庚烷冲洗采样管除去油渍和所有粘附的有机残留物。反复用正庚烷冲洗并用空气或氮气吹干。

9 试验步骤

9.1 在进行试验前,调节加热浴的温度约为 95℃,最终的温度调节详见 9.5。

9.2 向空的氧化管中加入试样至 300 mL 刻线处。从氧气导管入口上部滑下催化剂线圈。如果线圈一端的金属丝不齐,则将这端朝下。把氧气导管连同催化剂线圈一起放入试管中。在氧气导管和试管上部放上冷凝器。在氧气导管上部放上采样管支架。如图 5 所示,通过采样管隔套插入注射采样管并使其进入采样管支架。把采样管的底端放在催化剂线圈里面。把一个塞子插在采样管的接头上。把试管浸在加热浴中。调节加热浴的液位高度,使试管浸在液体中的深度为 355 mm±10 mm。把冷凝器与冷却水相连接。在试验过程中,冷凝器的出口水温不应超过 32℃。

注:可采用一种替代采样管支架和采样管隔套的方法,即用胶带或夹子把采样管固定在氧气导管上。采样管固定在氧气导管上的位置距冷凝器顶部约 25 mm,采样管的底部位于距氧气导管弯曲端底部 152 mm±6 mm 处。

9.3 使用长度不超过 600 mm 的新聚氯乙烯软管,将氧气导管通过流量计与氧气源连接。新聚氯乙烯软管在使用前要用正庚烷清洗内壁并用空气吹干。将流速调节到 3 L±0.1 L 并连续通气 30 min。

9.4 从氧化管上提起冷凝器,向试管中加入 60 mL 蒸馏水,并开始记录氧化时间。

9.5 只能使用新的、未变质的试样按照 9.2 所描述的在通水和氧气的条件下,进行油浴温度的设定,或者使用专用的模拟氧化管用于温度的测量。模拟氧化管也要装有未变质试样,并按 9.2 描述通水和氧气。

- 注 1：模拟氧化管里的油样降解明显时就需要定期更换。
- 注 2：安装如图 6 所示，由于温度计的 76 mm 浸没线位于油面处，考虑到温度计杆在浸没线以上部分的受热，为了获得真实温度应把温度计的读数减去 0.1℃。

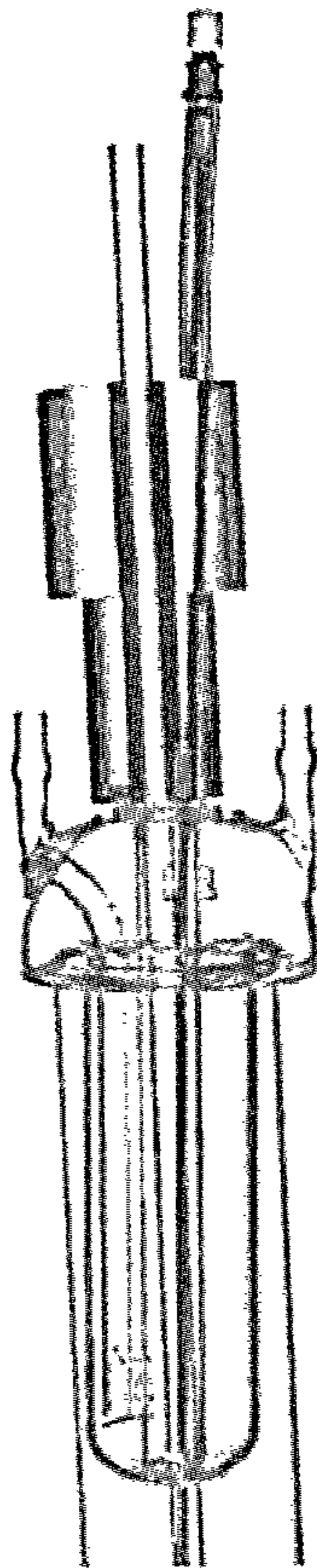


图 5 带采样管的氧化管

9.5.1 设置浴温使其能保证未变质油样或模拟氧化管的温度控制在 $95^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ，使用温度计或其他温度测量装置进行温度测量，温度计或温度测量装置由温度计托架定位在氧化管内，如图 2 所示。当使用模拟氧化管时，温度设定后要立即将其卸掉。当使用实际试样时，浴温设定后要立即卸掉温度测量装置。浴温总是要高于试样温度，这是由于氧气流动的冷却影响，并与加热浴介质、容量、循环速率及浴中氧化管的数量有关。

9.5.2 通过测量加热浴中不同位置的模拟氧化管或新的、未变质的试验样品的温度，检验浴温的均匀性。

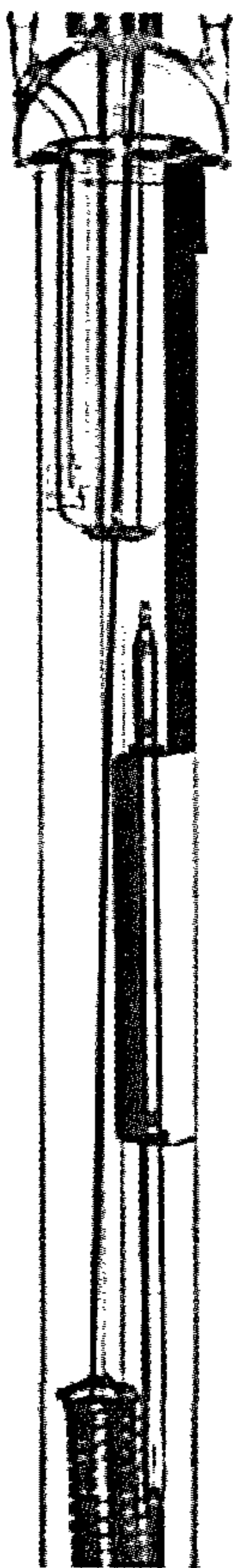


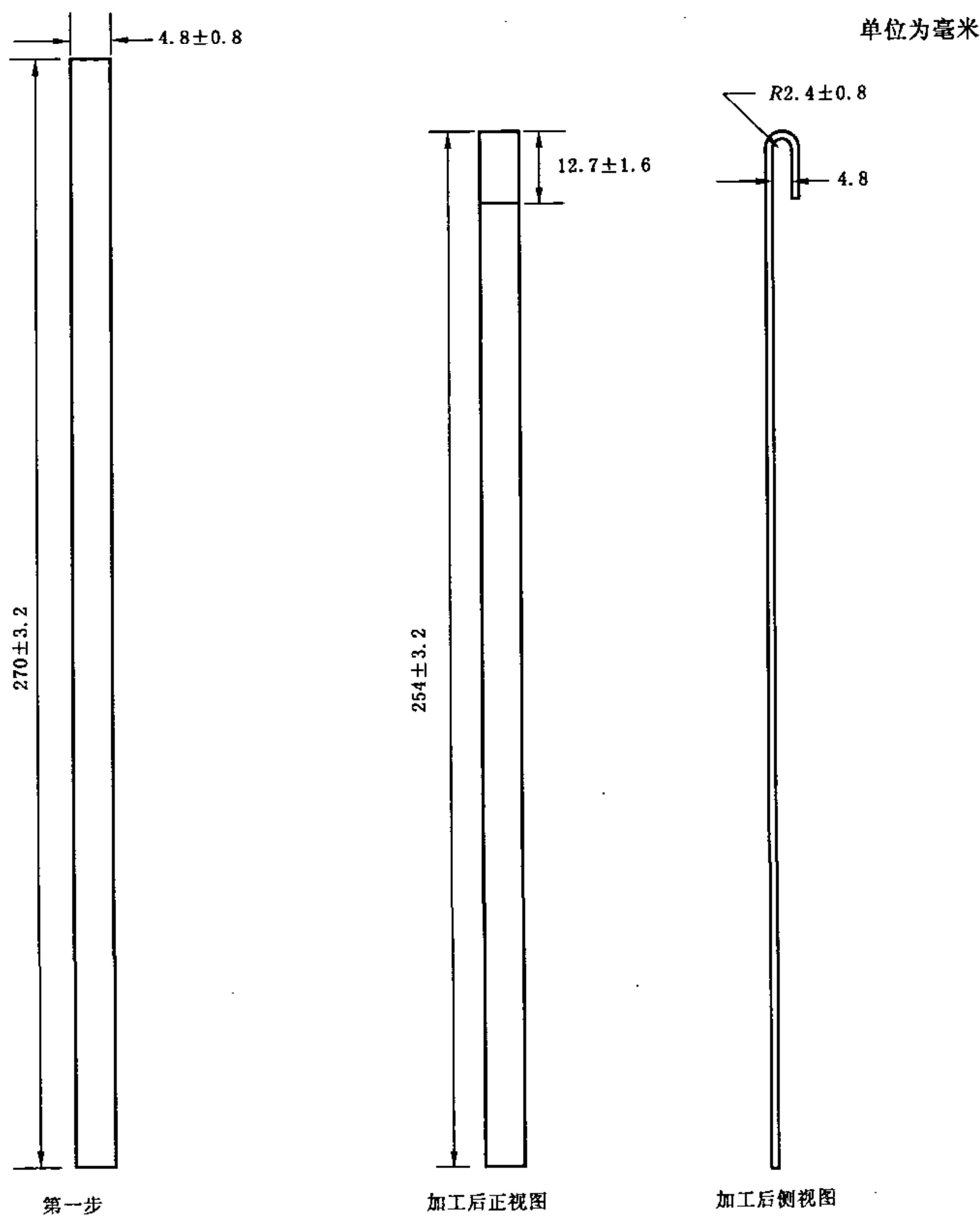
图6 带温度计的氧化管

9.5.3 在氧化试验过程中,按照 9.5 和 9.5.1 的说明并使用新的、未变质的油样或模拟氧化管定期检查和调节浴温。

9.6 在试验过程中,至少每两周向氧化管内补加一次蒸馏水,使水位恢复到氧气导管的肩部。使用采样管和 50 mL 注射器加水。

注:在有些情况下,由于沉淀和乳化的形成而观察不到水的液面。用合适的方法标记出充装好的氧化管中油的上部液面,定期补水维持这个液面,从而保证氧化管中合适的水量。如有必要,可以用能移动的金属条(图 7)指示补加水的修正液面。例如,使用可调节的环形钩钳将金属条夹在氧化管的外侧。当使用这种指示器时,在试验开始时,调节金属片的较低端到上部油面。随着试验的进行和水的蒸发导致油面下降,特别是在采样前,必须加入足量的补充水使油面回到金属条标记的位置。在每次样品采出后试验继续进行之前,要将指示器移至新的油面。

9.7 定期采样测定酸值以监测油样的氧化情况。



材质:1Cr18Ni9Ti 不锈钢(厚 0.792 mm)

图 7 油位指示条

9.7.1 在试验 500 h 及以后每 168 h(每周),从氧化管中采取 3 mL 试样。采样按如下步骤进行:不中断通氧气,也不改变采样管的位置,取开采样管的塞子,抽出并注回试样两次,每次约 3 mL,以冲洗采样管。然后抽取 6 mL 试样到注射器里,垂直拿住注射器管 15 s~20 s,使水沉降到注射器管的底部,在保持注射器管垂直状态的同时,将试样量调整到 3 mL。这个方法可以使大多数随试样抽出的水再回到氧化管中。重新塞好采样管的塞子,将 3 mL 试样转入一个样品瓶中供酸值分析用,酸值测定可依据 SH/T 0163或附录 A。在从样品瓶中采样滴定前要把样品彻底摇匀。

注 1: 本方法的试验结果在很大程度上受到采样程序差异的影响。因此要严格执行测酸值的采样程序和计划。但已知油的氧化寿命小于 500 h 时,要根据操作者的判断随时采样。

注 2: 当酸值不大于 0.5 mgKOH/g 时,附录 A 是首选的方法,但 SH/T 0163 也允许使用。当酸值超过 0.5 mgKOH/g 时,使用 SH/T 0163。SH/T 0163 和附录 A 都是用颜色转变来指示滴定终点。对于深色油品来说,使用电位滴定(如 GB/T 7304)检测终点也许会更好。

- 9.7.2 试验时间达到 3 000 h 以后,每 500 h±25 h 采样检测。
- 9.7.3 当观察显示油品接近它的试验寿命终点时,要根据操作者的判断进行附加的采样。
- 9.8 当测定酸值等于或大于 2.0 mgKOH/g 时,停止试验。

注:当使用这个方法测试汽轮机油时,数值 2.0 mgKOH/g 作为限制值。当氧化在这种油中快速进行时,常常遇到这个数值远远大于 2.0 mgKOH/g 的情况。这时,油品的严重氧化状态象表现出高酸值一样,也常常表现出其他降解现象:如难闻的气味、沉淀生成、催化剂线圈腐蚀、油品严重变黑以及油-水乳化物产生。如果在按原计划时间采样测酸值之前发现这些氧化现象,就应立即采样测酸值,测定的酸值如果等于或大于 2.0 mgKOH/g,停止试验。

- 9.8.1 如果在 10 000 h 以后酸值仍然小于 2.0 mgKOH/g,应该结束试验。

注:超过 10 000 h 以后,由于不断地采样导致金属催化剂线圈暴露到空气中。这种暴露对油品氧化寿命的影响还没有确定,方法的精密度也未作规定。

10 计算

按式(1)计算酸值达到 2.0 mgKOH/g 时的时间(氧化寿命) H ,h:

$$H = A + [(2.0 - C)/(D - C)] \times (B - A) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- A——最后测定酸值低于 2.0 mgKOH/g 时的时间,h;
- B——测定酸值高于 2.0 mgKOH/g 时的时间,h;
- C——在 A 小时的酸值,mgKOH/g;
- D——在 B 小时的酸值,mgKOH/g。

11 报告

- 11.1 报告试样氧化至酸值达到 2.0 mgKOH/g 时计算的小时数(氧化寿命),h。
- 11.2 如果在 10 000 h 以后酸值仍然小于 2.0 mgKOH/g,应该结束试验。由于最大油品氧化寿命限定在了 10 000 h,因此要以大于 10 000 h(酸值= $x.xx$)的形式报告试验寿命和酸值。

12 精密度

在 700 h~3 900 h 范围内,按下列规定判断结果的可靠性(95%置信水平)。

12.1 重复性 r

同一操作者,使用同一仪器,按相同的试验方法,对同一试样测得的两个连续试验结果之差不超过式(2)的值:

$$r = 0.192\bar{X} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

$\bar{X}$ ——两个重复测定结果的算术平均值。

12.2 再现性 R

不同操作者,在不同实验室,使用不同的仪器,用相同的方法对同一试样测得的两个单一、独立试验结果之差不超过式(3)的值:

$$R = 0.332\bar{X} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

$\bar{X}$ ——两个测定结果的算术平均值。

注:两组重复试验结果的再现性 R' 。

如果 12.2 中每个实验室各自得到的两个连续试验结果,则这两个实验室所得两组连续试验结果的平均值之差不应

超过式(4)的值:

$$R' = 0.302\bar{X} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$\bar{X}$ ——两个实验室各自试验结果算术平均值的平均值。

从一个或两个实验室得到两个以上的试验结果,其平均值的再现性可以按照 GB/T 17039 计算。

附录 A

(规范性附录)

氧化试验中润滑油酸值半定量微量测定法

A.1 范围

A.1.1 本试验方法属于半定量微量测定方法,用于监测氧化试验中润滑油样品在 0.02 mgKOH/g ~ 1.0 mgKOH/g 酸值范围内的酸性组分变化,适用于汽轮机油、液压油和其他循环油。

注:这个方法是 GB/T 4945 的微量测定版本,两个方法得到的结果是相似的。

A.1.2 这个试验方法是为样品量有限的情况设计的。不宜用该方法代替精度较高的方法,如 GB/T 4945 或 GB/T 7304,该方法不适用于在用油的监测。

A.2 术语

下列术语适用于本标准。

酸值 acid number

滴定溶解在指定溶剂中的样品达到指定的终点时所需要碱的量,以毫克氢氧化钾每克样品表示。

注:在本试验方法中,通过将样品滴入滴定溶液使溶液颜色发生由蓝绿到橙黄的转变时,加入样品的滴数与使用参考样品使滴定溶液发生相同颜色转变时所加入参考样的滴数的对比计算酸值,因为这是一种直接比较的方法,所以得到的酸值可以报告为毫克氢氧化钾每克样品。

A.3 方法概要

A.3.1 使用滴管将样品滴入一份 2.0 mL 的滴定溶液中,记录使滴定溶液由蓝绿色转变为稳定的桔黄色时需要的样品滴数。

A.3.2 用已知酸值的参考样品滴定第二份 2.0 mL 的滴定溶液,记录使滴定溶液由蓝绿色转变为稳定的桔黄色时需要的参考样品滴数。

A.3.3 利用参考样品的酸值和使滴定溶液颜色发生改变所需参考样品滴数与发生同样改变所需样品滴数的比值估算样品的酸值。

A.4 意义和用途

A.4.1 本试验方法提供了一个实验室氧化试验中的润滑油酸值半定量估算方法,所需要的样品量比试验方法 GB/T 4945, GB/T 7304 或 SH/T 0163 需要的样品量少。因而,本方法提供了一个通过测量在不同的时间间隔和各种不同的氧化试验条件下的酸值变化监测润滑油相对氧化的一个手段。

A.4.2 由于本方法是半定量方法,因此每个实验室应该针对各种氧化试验方法制定自己的指标以决定何时将本试验方法转变为更精密的酸值测定方法。

A.5 仪器

A.5.1 10 mL 玻璃烧杯或玻璃瓶。

A.5.2 2 mL ~ 5 mL 玻璃注射器,带 20 号、 12 cm 针头的 5 mL 注射器可以满足要求。

A.5.3 带橡胶头的玻璃滴管,能滴出 35 到 40 滴油。

A.6 试剂

A.6.1 试剂纯度

在所有试验中应该使用分析纯试剂。但只要试剂的纯度能够保证不影响测定精度,其他级别的试

剂也允许使用。

A.6.2 酸值参比溶液

任何能够产生约 0.5 mgKOH/g 酸值的稳定的、油溶性的酸都可以采用。这个溶液要用试验方法 GB/T 4945 或 GB/T 7304 标定。已证明含有 0.20% (质量分数) 十二烯基丁二酸酐的 HVI 250 基础油能够满足要求。

A.6.3 0.1 M 氢氧化钾醇溶液

将氢氧化钾溶于异丙醇中配成约 0.1 M 溶液,此溶液用溶于 100 mL 水中的纯邻苯二甲酸氢钾标定,以酚酞作指示剂检测终点。(可用市售试剂。)

警告:有腐蚀性,吸入有毒,碱性的,可引起刺激导致皮炎。

A.6.4 十二烯基丁二酸酐

警告:对皮肤和眼睛有刺激。

A.6.5 对-萘酚苯指示剂溶液

对-萘酚苯必须满足 GB/T 4945—2002 附录 A 的规格要求。在 50 : 50 甲苯:异丙醇混合溶剂中配制含对-萘酚苯 10 g/L 的溶液。

警告:易燃,蒸气有害。

注: Fisher 等公司可提供对-萘酚苯指示剂溶液。

A.6.6 异丙醇

警告:易燃,有报告显示,如果不加以抑制,当储存异丙醇的容器或试剂配制瓶变空并接近干的时候,能够产生过氧化物并形成爆炸混合物。

A.6.7 滴定溶液

在一个容积为 1 L 的塑料瓶中,将 350 mL 甲苯、350 mL 异丙醇和 7 mL 对-萘酚苯溶液混合在一起,加入 15 mL 0.1 M 氢氧化钾异丙醇溶液混匀。(警告:易燃,蒸气有害,腐蚀。)

注:滴定溶液的浓度随着时间而下降,因而需定期更换,每月更换一次可以满足要求。

A.6.8 甲苯

警告:易燃,蒸气有害。

A.7 试验步骤

A.7.1 采样

按氧化试验方法规定的步骤,从氧化管中抽取最少量的试验油。

注:因为氧化油在储存中会发生明显的变化,所以从氧化试验装置采出的油样要尽快测试。

A.7.2 用注射器向烧杯或瓶中移取 2.0 mL 滴定溶液。

A.7.3 使用滴管向滴定溶液中滴加试样,每次一滴,同时不停地摇动。

A.7.4 计算当滴定溶液由蓝绿色转变为桔黄色时所需油样的滴数。当桔黄色稳定至少 10 s 时可认为滴定完成。

A.7.5 用酸值参比溶液代替试样作为 2.0 mL 滴定溶液的滴定剂重复 7.2~7.4 步骤,两个烧杯的终点颜色应该一致。

A.8 计算和报告

A.8.1 按式(A.1)计算油样的酸值 A_n , mgKOH/g:

$$A_n = \frac{A \times B}{C} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

A——在 7.5 中酸值参比溶液的滴数;

- B——参比溶液的酸值；
- C——在 7.4 中油样的滴数。

A. 8.2 按式(A. 2)的形式报告结果,mgKOH/g:

$$A_n = x.xx \dots\dots\dots (A. 2)$$

A. 9 精密度和偏差

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

A. 9.1 精密度

本试验方法的精密度是通过 8 个实验室对酸值(以 KOH 计)范围从 0.06 mg/g~1.1 mg/g 的 9 个样品的测试结果进行实验室间统计检验确定的。

A. 9.1.1 重复性 r_r

同一操作者,使用同一仪器,按相同的试验方法,对同一试样测得的两个连续试验结果之差不超过式(A. 3)的值:

$$r_r = 0.2 \times \overline{A_n} \dots\dots\dots (A. 3)$$

式中:

$\overline{A_n}$ ——两个测定结果的算术平均值。

A. 9.1.2 再现性 R_r

不同操作者,在不同实验室,使用不同的仪器,用相同的方法对同一试样测得的两个单一、独立试验结果之差不超过式(A. 4)的值:

$$R_r = 0.7 \times \overline{A_n} \dots\dots\dots (A. 4)$$

式中:

$\overline{A_n}$ ——两个测定结果的算术平均值。

A. 9.2 偏差

因为酸值仅仅是根据试验方法确定的,所以这个试验方法不存在偏差。

附 录 B
(资料性附录)
催化剂线圈的封存方法

B.1 材料

- B.1.1 试管:硼硅玻璃制,长 250 mm,外径 25 mm,内径约 22 mm。
B.1.2 盖子:供试管用,聚乙烯制,设计成圆筒型能紧扣试管外表面。
B.1.3 干燥剂包:硅胶颗粒。
B.1.4 冲洗管:不锈钢或玻璃制,外径约 5 mm,长 305 mm,用于把氮气传送到试管的底部。
B.1.5 氮气:最低纯度 99.7%。

警告:高压下的压缩气体。该气体能减少供呼吸的氧气。

B.2 步骤

用冲洗管向一个新的试管中通氮气,吹出散落的灰尘。试管外观必须清洁干燥。使试管倾斜一定的角度,将催化剂线圈轻轻滑入试管中。加入一个折叠成纵向适合于试管的干燥剂包。把氮气冲洗管插入试管的中部,再到底部,并用氮气冲洗试管几秒钟。在抽出冲洗管后立即用一个聚乙烯盖子密封试管。

