

加抑制剂矿物绝缘油氧化 安定性测定法

GB/T 12580—90

Inhibited mineral insulating oils—
Determination of oxidation stability

本标准等效采用国际标准IEC 474—1974《加抑制剂的矿物绝缘油氧化安定性测定法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定未使用过的加抑制剂矿物绝缘油氧化安定性的方法。

本标准适用于未使用过的加抑制剂矿物绝缘油。本标准还可用于了解未使用过的矿物绝缘油在诱导期前后形成酸和沉淀物的倾向。

2 引用标准

GB 466 铜分类

3 方法概要

试样在铜催化剂线圈存在的情况下，保持在120℃，同时通以恒定的氧气流，测定试样氧化产生的挥发性酸增加到相当于中和值为0.28mgKOH/g所需要的时间，以诱导期(h)表示试样的氧化安定性。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 氧化管：由耐热硬质玻璃制成，尺寸与形状见图1。

4.1.2 吸收管：吸收管与氧化管相同。

4.1.3 加热装置：铝合金块加热器或油浴，能自动控制温度，使氧化管中的试样温度保持在 120 ± 0.5 ℃。温度的测量是试验前通过插在装有试样的氧化管内的温度计读出，温度计离氧化管底部约5mm。氧化管内的油面应装到温度计的浸没线处，并将此管置于加热装置槽中。

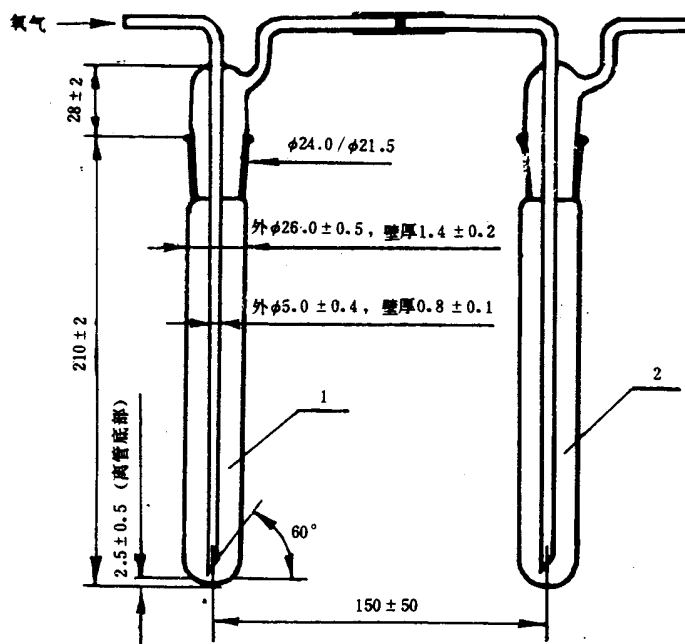


图 1 氧化管和吸收管

1—氧化管；2—吸收管

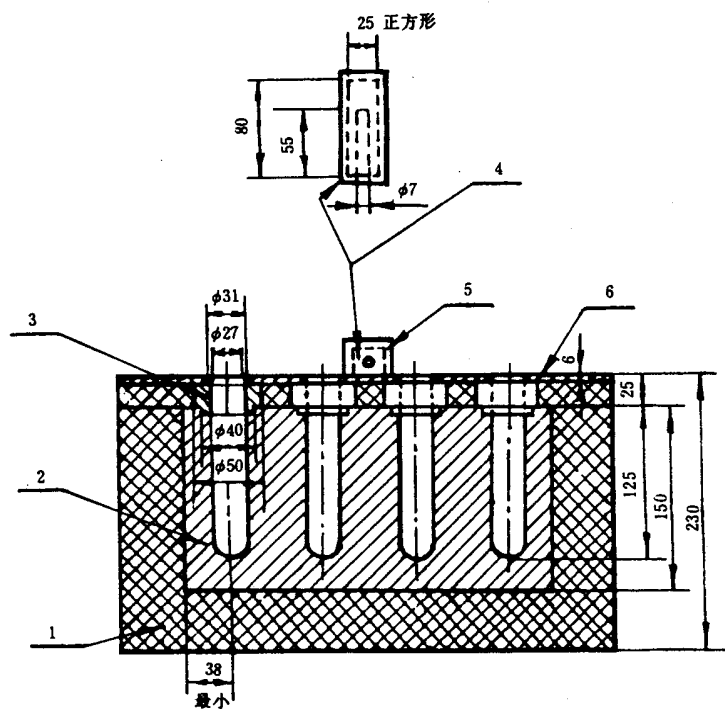


图 2 铝合金块加热器

1、5—绝热层；2—加热的铝合金块；3—铝合金套圈；

4—测温铝合金块；6—绝热的顶盖

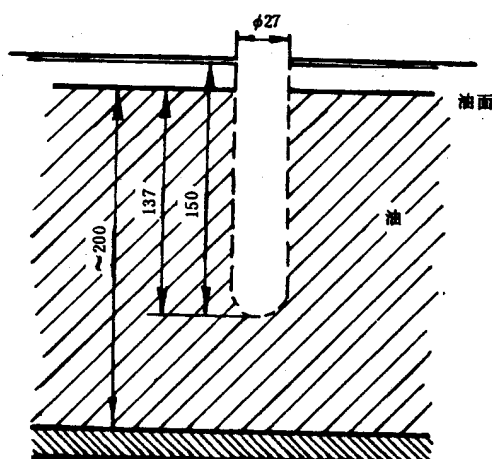


图3 试管在油浴中的位置

对于铝合金块加热器（见图2），其上表面温度必须保持在 60 ± 5 °C，该温度由插入一钻孔测温铝块里的温度计来测量，此铝块表面应有适宜的绝热层如石棉板保护，测温铝块应尽量放置在靠近试管孔的地方，并位于加热器顶盖上部区域。氧化管插入试管孔内的总深度为150 mm，在铝块加热部分内的孔深度至少为125 mm，而穿过绝热盖并环绕每根氧化管的金属短套圈可保证氧化管有150 mm以上的长度全部受热。

若使用油浴，氧化管在油中的浸入深度为137 mm，在油浴中总深度为150 mm（见图3）。

对于这两种类型的加热装置，氧化管露出加热面上部的高度均为60 mm，试管孔直径的大小应刚好能插入氧化管。如果松弛，可用直径为25 mm的O型垫圈套在管上，并与加热装置表面压紧。

加热装置外部装有支架和金属套管，用以固定吸收管和避开阳光照射。氧化管和吸收管用尽可能短的硅橡胶管连接，两管的中心轴距离应保持 150 ± 50 mm。

4.1.4 温度计：见附录A。

4.1.5 氧气钢瓶：附氧气减压装置。

4.1.6 氧气流量控制装置。

4.1.7 干燥塔：采用容量为250 mL的气体干燥塔，塔内填充高度为15~20 cm的氯化钙或变色硅胶固体干燥剂。

4.1.8 皂膜流量计：0~20 mL，供检查氧气流速。

4.1.9 氧气流量计： 1.0 ± 0.1 L/h。

4.1.10 移液管：25, 50 mL。

4.1.11 容量瓶：500, 1000 mL。

4.1.12 玻璃滤器：容积30 mL，孔径5~15 μm，微孔最大直径可按附录B所述方法测定。

4.1.13 滴定管：10 mL，分度0.01 mL。

4.2 材料

4.2.1 矿物油：闪点不低于200 °C，供油浴用。

4.2.2 催化剂：符合GB 466中Cu-2的要求，并拉制成未退火的铜丝，其直径为1.00~1.02 mm，长900 mm。

4.2.3 砂纸：粒度为W20。

4.2.4 氧气：工业用，纯度不小于99.4%。

4.2.5 硅橡胶管：直径为6 mm。

5 试剂

- 5.1 氢氧化钾：分析纯，配成0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液。
- 5.2 酚酞指示剂：配成1%的酚酞乙醇溶液。
- 5.3 乙醚：化学纯。
- 5.4 正庚烷：分析纯。
- 5.5 丙酮：化学纯。
- 5.6 硫酸：分析纯。
- 5.7 95%乙醇：分析纯。
- 5.8 蒸馏水。

6 准备工作

6.1 仪器的清洗

氧化管和吸收管先用丙酮清洗，然后用蒸馏水冲洗，沥干后用硫酸浸泡清洗，再用自来水冲至无酸，然后用蒸馏水冲净。仪器在105~110℃烘箱中至少干燥3h，然后在干燥器中冷却至室温备用。

6.2 供气系统的准备

氧气从钢瓶经减压阀、干燥塔、缓冲瓶至氧气流量计，每个氧气流量计应用皂膜流量计进行校正。在氧气流量计上记上氧气流量为 1.0 ± 0.1 L/h的标记。供气系统应保证进入氧化管的氧气流量平稳准确。

6.3 试样的准备

样品用最大孔径为5~15 μ m的清洁、干燥的玻璃滤器过滤，将最初的25mL滤出油弃去，用以后的滤出油作为试样。

6.4 铜催化剂线圈的制备

将 900 ± 1 mm长的铜丝用粒度为W20的砂纸擦到露出金属本色为止。然后用清洁、干燥无绒的滤纸和棉纱布擦净。戴上干净的细纱手套，把铜丝绕成外径约20mm的线圈。用镊子把绕好的线圈浸入乙醚中充分清洗。绕好的铜丝只能用镊子接触，已用过的铜丝不能再用。

7 试验步骤

7.1 氧化管和吸收管的准备

7.1.1 在清洁、干燥的氧化管内称取过滤好的试样 25.0 ± 0.1 g。用镊子夹持刚处理好并在空气中将乙醚晾干的铜催化剂线圈放入氧化管中，在氧化管玻璃磨口接头处要用1滴试样密封。

7.1.2 用移液管将50mL 0.1 mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液移入1L的容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻线，混合均匀后，再用移液管将此碱液25mL移入吸收管中，加入5~6滴酚酞指示剂。

7.2 氧化

7.2.1 将盛有试样的氧化管放入已恒温至 120 ± 0.5 ℃的加热装置中，装有碱液的吸收管放入加热装置外部套管中，迅速用硅橡胶管将氧气流量计与氧化管进气口、氧化管出气口与吸收管进气口连接起来。调节氧气流量至 1.0 ± 0.1 L/h，记下开始氧化时间。

7.2.2 每日要检查和调节温度及氧气流量，保证试样在 120 ± 0.5 ℃、氧气流量为 1.0 ± 0.1 L/h的情况下氧化。

每日至少两次（工作日的开始和结束时）检查吸收管内溶液是否退色。

注：当直接暴露在强光下时，酚酞较易退色，如果看到颜色减弱时，建议加入几滴酚酞指示剂。

7.3 诱导期的测定

对本方法来说,样品的诱导期是试样产生的挥发性酸相当于中和值为 0.28mg KOH/g 所需要的时间。以吸收管内碱液颜色消失前后的两次观察时间的平均值作为诱导期,用小时(h)表示。最后两次观察的时间间隔不应超过20h。

注:根据上述规定,相继两次观察的间隔,在白天是8h,在夜晚是16h。为了减少这一间隔,同一试样两支氧化管装入加热装置开始氧化的时间应该错开,例如第一支氧化管试验在9点整开始,第二支氧化管应在17点整开始。

若试样氧化236h后,吸收管内碱液还未退色,则试验不再继续下去,结果计诱导期为236h。

若有需要,也可在一规定的时间之后,按7.4条测定试样氧化后的其他性能(沉淀物含量,可溶性酸值、挥发性酸值、总酸值、氧化速率)。

7.4 其他项目的测定

7.4.1 沉淀物含量(S)的测定见附录C。

7.4.2 可溶性酸值(X_2)的测定见附录D。

7.4.3 挥发性酸值(X_1)的测定

用 0.1mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定吸收管里的吸收液,然后按7.4.5.3计算,将计算值加上 0.28mg KOH/g ,即得到整个试验期间所形成的挥发性酸值。

7.4.4 总酸值(X)

挥发性酸值加上可溶性酸值就得到总酸值($X = X_1 + X_2$)。

7.4.5 氧化速率的测定

如果每天都测定挥发性酸值,则将酸值对时间作图,就可得到表示氧化速率的曲线图。

7.4.5.1 在这种情况下,用25mL蒸馏水代替碱溶液作吸收液,试样的诱导期就是挥发性酸值累计到等于 0.28mg KOH/g 时的时间。

7.4.5.2 对于每天的滴定,其操作如下:

打开吸收管加几滴酚酞指示剂,用 0.1mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定挥发性酸。不用换吸收液,重新接上吸收管。

7.4.5.3 每日挥发性酸值 X'_i (mg KOH/g)按下式计算:

$$X'_i = \frac{56.1 \times V \cdot c}{25}$$

式中: V ——滴定所消耗氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

56.1——与1L氢氧化钾乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{KOH}) = 1.00\text{mol/L}$] 相当的挥发性酸以克表示的氢氧化钾的质量;

25——氧化油的质量, g。

7.4.5.4 整个试验周期的挥发性酸值为每日挥发性酸值之和。

8 精密度

用以下规定判断测定结果的可靠性(95%置信水平)。

8.1 重复性:同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于下表数值。

8.2 再现性:不同实验室各自提出的两个结果之差不应大于下表数值。

GB/T 12580-90

精密度表

诱导期 > 100 h

重复性, h	再现性, h
平均值的10%	平均值的40%

9 报告

取重复测定的两个结果的算术平均值, 作为试样诱导期的测定结果。报告数值取整数。

附录 A
温度计规格
(补充件)

范围, °C	98~152
浸入深度, mm	100
细刻度, °C	0.2
分刻度, °C	1
数字刻度, °C	2
刻度误差不超过, °C	0.2
膨胀室, 允许加热至, °C	180
总长, mm	395 ± 5
棒径, mm	6.0~7.0
球长, mm	15~20
球径, mm	不大于棒径
球底到98°C刻度的距离, mm	125~145
收缩室到顶的距离不超过, mm	35

附录 B
玻璃滤器微孔最大直径测定法
(补充件)

B1 本附录用于测定玻璃滤器微孔的最大直径, 用微米 (μm) 表示。

B2 将洗净的玻璃滤器按图 B1 连接起来, 在玻璃滤器的上部表面保持一层几毫米厚的水层。

对玻璃滤器施加一均匀增大的压力, 直至玻璃滤器上部的水层中出现 1~2 个气泡为止。当第一个气泡逸出时, 立即读出压力计值。

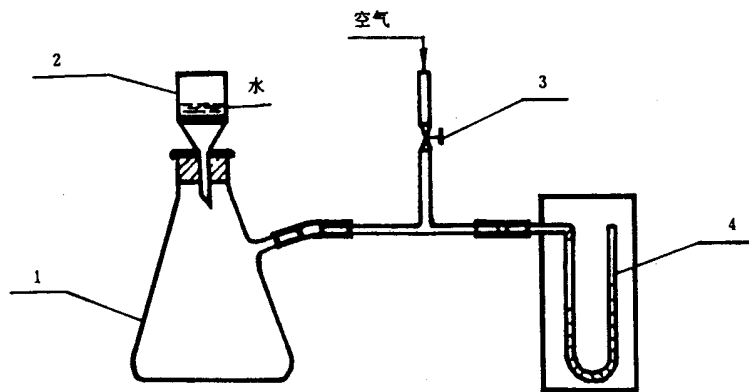


图 B1

1—抽滤瓶; 2—玻璃滤器; 3—细调阀; 4—压差计

B3 玻璃滤器的最大孔径 D (μm) 用式 (B1) 计算:

$$D = \frac{16.35}{P} = \frac{2180}{P_1} \dots\dots\dots (B1)$$

式中：P —— 压力计读数，Pa；

P_1 —— 压力计读数，mmHg。

B4 对于最大孔径为5~15 μ m之间的玻璃滤器，压力计读数对于水是在3.27~1.09Pa（436~145mmHg）之间。

附录 C

氧化油沉淀物含量测定法

（补充件）

本附录是根据试验者的需要，当试验到达预先规定的时间后，进行该项目的测定，以了解氧化油中沉淀物的含量。

C1 仪器

C1.1 具塞锥形烧瓶：500mL。

C1.2 洗瓶：250或500mL。

C1.3 玻璃滤器：同4.1.12。

C1.4 锥形烧瓶：100mL。

C1.5 水浴。

C2 试剂

C2.1 正庚烷：分析纯。

C2.2 三氯甲烷：分析纯。

C3 试验步骤

C3.1 试验到规定时间后，将氧化管从加热浴中取出，放在暗处冷却1h，然后把氧化油全部倒入一个500mL具塞锥形烧瓶中，并将氧化管、氧气导管及铜催化剂线圈用300mL正庚烷洗涤至无油迹，正庚烷洗涤液合并到同一具塞锥形烧瓶中，在20 \pm 2 $^{\circ}$ C的暗处静置24h。

C3.2 静置24h后的氧化油和正庚烷混合液用已恒重的孔径为5~15 μ m的玻璃滤器滤入抽滤瓶，在抽滤过程中，利用压差控制过滤速度，以防止沉淀物穿过滤器。若滤液浑浊，则应再次过滤。然后用150mL正庚烷洗涤具塞锥形烧瓶和玻璃滤器，直至滤液无油迹为止。将带有沉淀物的玻璃滤器于105~110 $^{\circ}$ C烘箱中干燥至恒重。

C3.3 将粘附在具塞锥形烧瓶、氧化管、氧气导管、铜催化剂线圈上的所有沉淀物用30mL三氯甲烷溶解，并转移至已恒重的100mL锥形烧瓶中。在通风柜中，将锥形烧瓶中的三氯甲烷在水浴上蒸发赶尽，然后于105~110 $^{\circ}$ C烘箱中干燥至恒重。

C4 计算

氧化油中沉淀物含量S（%）按式（C1）计算：

$$S = (m_1 + m_2) \times 4 \dots\dots\dots (C1)$$

式中： m_1 —— 不溶于正庚烷的沉淀物质量，g；

m_2 ——三氯甲烷回收的沉淀物质量, g。

C 5 精密度

C 5.1 重复性

C 5.1.1 对于常规试验, 同一操作者重复测定沉淀物质量所得结果与其算术平均值之差不应大于下列数值 (见表 C 1)。

表 C1

mg

沉淀物质量	重复性
<10	2
>10~20	4
>20~40	6
>40~50	8
>50~100	10
>100	20

C 5.1.2 对于仲裁试验, 应进行三次重复试验, 所得三个沉淀物质量结果与其算术平均值之差, 不应大于表 C1 所列数值。

附录 D

氧化油可溶性酸值测定法 (补充件)

本附录是测定氧化油中的可溶性酸值。当氧化油进行沉淀物含量的测定后, 即可进行该项目的测定。

D 1 仪器

- D 1.1 锥形烧瓶: 250mL。
- D 1.2 滴定管: 10mL, 分度0.01mL。
- D 1.3 量筒: 100mL。
- D 1.4 容量瓶: 500mL。

D 2 试剂

- D 2.1 苯: 分析纯。
- D 2.2 95%乙醇: 分析纯。
- D 2.2.1 苯-乙醇混合液的配制: 将苯和95%乙醇按体积比 6:4 配成。
- D 2.3 碱性蓝 6 B 指示剂: 配成 2% 碱性蓝 6 B 乙醇溶液。
- D 2.4 氢氧化钾: 分析纯, 配成 0.1mol/L 乙醇溶液。
- D 2.5 盐酸: 分析纯, 配成 0.1mol/L 水溶液。
- D 2.6 硝酸钴: 分析纯, 配成 10% 水溶液。
- D 2.7 正庚烷: 分析纯。

D3 试验步骤

D3.1 中和滴定溶剂：于250mL锥形烧瓶中注入100mL苯-乙醇混合液及2mL碱性蓝6B指示剂，为了提高指示剂灵敏度，还可加入1滴0.1mol/L盐酸水溶液。用0.1mol/L氢氧化钾乙醇标准滴定溶液中和上述溶液，使产生的红色可与10%硝酸钴溶液相比较（即蓝色消失，红色刚出现），该颜色至少在15s内不消失。

D3.2 将测定沉淀物含量时滤入抽滤瓶中的氧化油与正庚烷混合物倒入500mL容量瓶中，用正庚烷冲洗抽滤瓶，冲洗的正庚烷合并到容量瓶中，并加入正庚烷到容量瓶标记线处，混合均匀。

D3.3 取100mL氧化油和正庚烷混合液倒入一个250mL锥形烧瓶中，在不断摇动下加入100mL上述已中和过的滴定溶剂，然后在不低于25℃温度下用0.1mol/L氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定，共测三次，取平均值作为可溶性酸值的结果。

D3.4 空白滴定：取100mL正庚烷于250mL锥形烧瓶中，在不断摇动下加入100mL中和过的滴定溶剂，在不低于25℃温度下用0.1mol/L的氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定。

D4 计算

氧化油的可溶性酸值 X_2 (mgKOH/g) 按式 (D1) 计算：

$$X_2 = \frac{56.1 (V_2 - V_1) \times C}{5} \dots\dots\dots (D1)$$

式中： V_2 ——中和100mL氧化油和正庚烷混合液所消耗的氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的体积，mL；

V_1 ——中和100mL正庚烷（其中加有100mL已中和过的滴定溶剂）所消耗的氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的体积，mL；

C ——氢氧化钾乙醇标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

56.1——与1L氢氧化钾乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{KOH}) = 1.00\text{mol/L}$] 相当的可溶性酸以克表示的氢氧化钾的质量。

D5 精密度

D5.1 重复性

D5.1.1 对于常规试验，同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于其算术平均值的40%。

D5.1.2 对于仲裁试验，应进行三次重复试验，所得三个结果之间的最大差值不应大于其算术平均值的40%。

附加说明：

本标准由中国石油化工总公司提出。

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由新疆独山子炼油厂负责起草。

本标准主要起草人顾建新、牛豫。