

基于液相色谱-质谱联用的 方法检测矿物涡轮机油抗氧化剂含量

赵宇航 (中国大唐集团科学技术研究院有限公司水电科学研究院, 广西 南宁 530033)

摘要: 随着矿物涡轮机油使用年限的增加, 油中抗氧化剂会出现不同程度的损耗, 降低了油质的抗氧化性能, 易出现机械转动设备的过度磨损。因此, 在最新版《电厂用矿物涡轮机油维护管理导则》(GB/T 14541-2017) 中给出了不同发电机组油中抗氧化剂含量的周期要求, 意在加强油质日常监督管控。本文基于液相色谱-质谱联用法, 对矿物涡轮机油中抗氧化剂含量检测技术展开研究, 寻求可行的新分析方法。通过实验证明, 使用本方法对矿物涡轮机油抗氧化剂含量检测的准确度较高, 实用性较好, 对分析矿物涡轮机油的抗氧化性与机械转动设备磨损程度关系有重要意义, 也为后续抗氧化剂的研究作参考。

关键词: 矿物涡轮机油; 液相色谱; 抗氧化剂; 定量分析; 样品处理

0 引言

涡轮机油是由石蜡等物质精制的矿物油, 本身具有一定的抗氧化性, 但还不能满足在用油环境较差的条件下继续保持良好的氧化安定性, 所以在实际使用中需添加一定量的抗氧化类添加剂。实际使用中发现, 在新油出厂时添加适当的抗氧化剂, 对油质抗氧化、抗乳化等方面有重要的作用^[1-2], 即延长了油质的实际使用寿命, 又可加强油质的抗乳化性, 因此在油质生产厂家及各类型发电企业等设备中都得到了广泛的应用。尤其在工作温度较高的蒸汽轮机和燃气轮机^[3]应用中, 添加过抗氧化剂的矿物涡轮机油可长期作为机组的润滑密封油使用^[4]。但也有研究表明^[5], 此类油质作为润滑使用的环境温度不适宜过低^[6], 最低不能超过 0℃; 同时在离心机、压缩机等设备中使用时, 对工作环境的温度要求更高, 甚至达到了 60℃以上^[7]。

由于发电机组在工作时, 温度会逐渐增加^[8], 使得涡轮机油普遍存在抗氧剂消耗过量的问题, 导致油质使用寿命显著降低, 可能在运行过程中出现油泥等析出物, 增加机械转动部件的摩擦力, 最终出现过度磨损故障, 影响发电机组的正常运行。近几年, 国内外由于矿物涡轮机油抗氧剂消耗过量而出现的发电机组损伤问题频发, 同时还伴有发电机组老化的问题发生, 因此按周期对矿物涡轮机油的抗氧化剂含量或综合评价油质的抗氧化性能变得尤为重要。

为了解决上述问题, 应采取准确、及时、高效的方法开展检测分析, 所以本文使用液相色谱-质谱联用的方法, 对矿物涡轮机油中的抗氧化剂含量进行检测。希望能为发电机组的机械磨损问题与油质抗氧化性的关联性提供参考。

1 检测方法

一旦矿物涡轮机油出现氧化-老化, 就会产生过氧

化物, 发生自由基链反应, 而就是这类反应直接影响了油质的氧化安定性。由于涡轮机油的组成成分比较复杂, 想从具体结构成分方面对其进行分析具有一定的难度, 所以一般摘取常见的几类抗氧化剂进行检测。用于涡轮机油中抗氧化剂分为一类抗氧化剂和二类抗氧化剂, 这两种抗氧化剂的组成成分不同, 分为含酚类抗氧化剂和含硫抗氧化剂。目前市场上最常见的添加在涡轮机油中的抗氧化剂就是添加酚类的一类抗氧化剂, 因此本文主要对一类抗氧化剂进行检测方法展开研究。

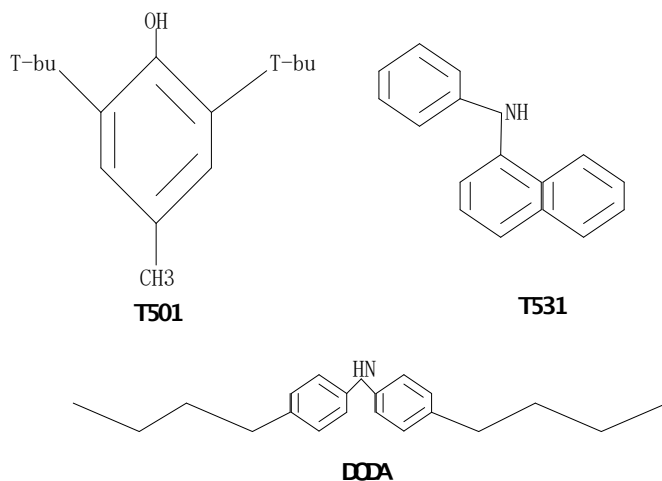


图 1 抗氧剂结构组成

调查一类酚类抗氧化剂可知, 2,6-二叔丁基对甲酚是目前应用最广泛的酚类抗氧化剂, 其在高温环境下的稳定性极差, 非常容易受热变性, 但其抗氧化性能较好。而一类胺类抗氧化剂中, N-苯基- α -萘胺和二苯胺是最常见的抗氧化剂, 这几种抗氧剂的消耗情况与矿物涡轮机油使用过程中的析出物生成量有关。除了上述的抗氧化剂, 在日常应用较多的还有 DODA, 因此本文选取较为常见且具有代表性的 T501、DODA、T531 这几种抗氧剂进行研究, 这几种抗氧剂的结构组成示意图如下图

1 所示。

由图 1 可知，这三种抗氧剂的组成结构有一定的差异，此时为了保证实验的可靠性，需要分别计算三种抗氧化剂的稳定性，计算公式如下（1）所示。

$$J = \sqrt{\frac{V}{W}} \tag{1}$$

公式（1）中，V 代表抗氧剂分解速度，W 代表抗氧剂初始状态指标，使用该公式计算抗氧化剂的稳定性，计算结果如下表 1 所示。

表 1 抗氧剂稳定性

检测次数	T501	DODA	T531
1	1.654641	1.326691	1.321654
2	2.154511	1.654664	2.144666
3	1.654465	1.984966	1.564651
4	1.488911	1.656454	2.656411
5	1.326644	1.220525	2.656544
6	1.266454	1.899894	1.548815
7	1.265689	1.365655	1.326564
8	2.015665	1.654493	1.646466
9	1.954554	1.848656	2.326446
10	1.322545	1.654465	2.545661

由表 1 可知，三种抗氧剂的稳定性指标均高于数值 1，证明三种抗氧化剂的稳定性均可以得到保证，可以进行后续的检测。

2 样品处理及准备

本文使用液相色谱法、分光光度法对矿物涡轮机油抗氧化性进行检测，在甲苯溶剂中添加内标物和矿物涡轮机油，利用液相色谱法测定样本中的二苯胺类物质，萃取后采用分光光度法进行检测，完成整个检测过程。本次实验选取 U3000 型号的液相色谱检测仪，该色谱仪含有 HP-5MS-30-0.25mm 色谱柱，控温范围是 30~300℃，此时该仪器的升温程序如下表 2 所示。

表 2 液相色谱仪升温程序

起始温度	150℃
起始保持时间	2min
升温速率	10℃ /min
最终温度	300℃
最终温度保持时间	4min

根据表 2 的液相质谱仪升温程序，可以设计质谱系统，选取电子能力为 70e 的轰击式离子源，此时该质谱系统的质谱参数如下表 3 所示。

表 3 液相色谱仪参数

抗氧化剂	检测比	停留时间	出峰时间
------	-----	------	------

T501	205; 220 (分子离子)	100ms	5.477
T531	219; 219 (分子离子)	100ms	11.968
DODA	322; 393; 207 (分子离子)	100ms	18.272

根据表 3 的参数，可以选择检测试剂，注意选取的添加试剂的纯度，避免出现实验误差。选取三种检测试剂的标准溶液，向三种溶液中分别加入等质量的矿物涡轮机油，选取指定的加热时间，得出初始的混合油试剂，密封保存。将上述制备好的溶剂进行稀释，选取 50、20、10、5 等数值进行稀释，得出符合预设方案标准的混合油试剂。

向经过上述步骤处理的混合试剂中添加甲醇溶液，进行振荡，约 15min 左右振荡完毕，取若干振荡完毕的溶液进行离心处理，抽取上清液作为处理后的试样。处理完毕后，使用上述调试好的液相色谱仪进行检测，记录电子计数器的响应数值，初始的响应数值和油样峰面积如下表 4 所示。

表 4 初始响应数值和油样峰面积

抗氧剂质量分数	T501 峰面积	T531 峰面积	DODA 峰面积
200	130899	215048	19635
500	313636	521801	83412
1000	556706	929978	155026
2000	1102684	1854568	353346
5000	2572836	4177486	957448

根据表 4 的数据可知，此时三种样本的响应数值和油样峰面积存在一定的差异，此时需要设计三种抗氧化剂的标准系数，如下表 5 所示。

表 5 三种抗氧剂的相关系数

相关指数	T501	T531	DODA	相关度
1	506.36	820.52	195.64	0.99999
2	553.66	813.64	198.64	0.99999
3	515.62	804.69	197.35	0.99999
4	553.61	833.14	197.45	0.99999
5	536.56	801.66	194.36	0.99999
6	535.15	821.47	195.64	0.99999
7	504.69	836.47	193.47	0.99999
8	509.14	833.17	192.04	0.99999
9	507.46	826.49	199.34	0.99999
10	508.69	820.31	195.47	0.99999
11	510.36	831.65	196.34	0.99999
12	523.34	836.49	194.65	0.99999
13	507.69	822.17	193.41	0.99999
14	517.66	814.39	192.47	0.99999

15	503.25	874.61	196.02	0.99999
16	505.17	816.47	196.01	0.99999
17	506.95	830.41	190.61	0.99999
18	549.56	836.19	194.67	0.99999
19	531.49	841.79	197.55	0.99999
20	522.95	856.64	193.54	0.99999

根据表 5 的相关系数，可以对样品进行进一步处理，向样本中添加甲醇溶液，重新记录样本的响应数值，可以得到后续的实验结果。

3 实验结果与讨论

为了检测矿物涡轮机油的抗氧化剂含量，并验证液相色谱－质谱联用方法的检测准确程度，需要进行回收重复试验，在三种样本中添加不同浓度的需要检测物质，进行重复检测，回收率与重复性试验结果如下表 6 所示。

表 6 回收率与重复性试验结果

抗氧化剂名称	加标值 (10 ⁻⁶)	平均回收数值 (10 ⁻⁶)	标准偏差 (10 ⁻⁶)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 RSD (%)
T501	300	303.655	2.534	101.664	0.834
	600	788.465	3.544	98.654	0.631
	800	812.566	4.159	97.654	0.536
	1000	1034.564	5.654	96.214	0.914
	1500	1464.5258	13.654	95.364	0.891
T531	300	287.645	2.526	97.346	0.775
	600	364.654	5.155	96.154	0.766
	800	548.179	13.645	95.644	0.724
	1000	783.165	15.646	97.345	0.834
	1500	1506.164	17.144	98.414	0.756
DODA	300	292.644	2.147	97.466	0.695
	600	364.841	3.644	100.145	0.846
	800	841.654	5.795	97.741	0.966
	1000	934.164	6.854	100.746	0.974
	1500	1047.354	10.246	98.332	0.856

由表 6 可知，使用本方法进行检测的检测准确度较高，证明本方法的重复性较好，满足矿物涡轮机油的抗氧化性检测需求。

在上述检测的基础上进行进一步检测，选取若干矿物涡轮机油，检测其抗氧化剂含量，检测结果如下表 7 所示。

表 7 抗氧化剂含量检测

涡轮油机编号	T501	T531	DODA
001	1595.563	727.985	352.655
002	1442.665	628.654	305.165
003	1654.655	812.554	336.154
004	1355.652	806.615	241.265

005	1431.233	745.126	310.566
006	2147.499	779.651	300.241
007	2314.565	564.162	287.456
008	1885.156	718.462	215.556
009	1746.565	774.265	395.546
0010	1653.454	756.454	339.544

从检测结果中可一看到：在不同型号的涡轮油机中，T501 的含量均较高，达到了 1000 以上，甚至达到了 2000，DODA 的含量最低。

4 结束语

综上所述，本文使用液相色谱－质谱联用检测矿物涡轮机油抗氧化剂含量的方法，对 T501、DODA、T531 这几种抗氧化剂进行检测与分析，具有较高的准确度，证明本方法的实用性较好，可以满足现行标准的检测要求，也为以后设备与油质氧化安定性的综合评估提供了一些经验数据和新思路。

参考文献：

- [1] 林楠,周欣蕊,王婷等.高效液相色谱法在食品安全检测中的应用[J].食品安全质量检测学报,2019,10(06):1431-1437.
- [2] 黄伟志,黄桂东,钟先锋.高效液相色谱法测定功能性饮料中维生素 B₁、维生素 B₂ 含量[J].食品研究与开发,2019,40(24):191-197.
- [3] 孟新涛,魏健,许铭强等.高效液相色谱法测定不同品种石榴皮中 5 种类黄酮的含量[J].新疆农业科学,2019,56(09):1659-1667.
- [4] 曹秀,余明霞,冯慧慧等.高效液相色谱法测定黑枸杞中花青素的不确定度评定[J].河南农业科学,2019,48(06):152-160.
- [5] 余佩瑶,陈传胜,刘寒冰等.固相萃取-高效液相色谱法同时测定鸡粪中四环素类、喹诺酮类和磺胺类抗生素[J].色谱,2019,37(05):518-524.
- [6] 念琪循,刘园满,孙冰等.基于氮化碳复合材料磁性固相萃取结合高效液相色谱法测定尿液中 3 种羟基多环芳烃[J].色谱,2019,37(03):252-258.
- [7] 欧前,余波,沈俊杰等.石墨烯添加剂对水电机组润滑系统性能影响[J].热能动力工程,2021,36(06):107-111.
- [8] 史妮,梅其政.电厂涡轮机油复合型消泡剂的研制及性能测试——评《热力涡轮机械装置》[J].中国科技论文,2020,15(10):1217.

作者简介：

赵宇航（1985-），性别：男，籍贯：吉林梨树，民族：汉族，学历：大学本科，职称：中级工程师，职务：化环技术监督工程师，研究方向：电力用油（气）检测及故障分析。