

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 6048—2022

润滑剂起始氧化温度的测定 差示扫描量热法

**Standard test method for oxidation onset temperature of
hydrocarbons by differential scanning calorimetry**

2022-05-13 发布

2022-11-13 实施

国家能源局 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油化工集团有限公司提出。

本文件由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会（SAC/TC280/SC1）归口。

本文件起草单位：中国石化润滑油有限公司上海研究院、中国石化润滑油有限公司华北分公司、中国石化润滑油有限公司合成油脂分公司、中国石化润滑油有限公司润滑脂分公司、昆仑润滑检测评定中心。

本文件主要起草人：丁义丽、章仁毅、吕文继、林漪齐、程安国、曹凯、栗志彬、谢平平、逢翠翠。

润滑剂起始氧化温度的测定 差示扫描量热法

警示：本文件的使用可能涉及某些有危险的材料、操作及设备，但并未对所有安全问题都提出建议。因此，用户在使用本文件之前应建立适当的安全防护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本文件规定了用差示扫描量热法（DSC）或压力差示扫描量热法（PDSC）在线性升温条件下测定润滑剂氧化特性的方法。

本文件适用于润滑油和润滑脂。本文件共分为三个方法，其中方法 A 是使用差示扫描量热仪，在标准大气压力和氧气条件下进行的测定；方法 B 是使用压力差示扫描量热仪，在高压（如 3.5 MPa）和氧气条件下进行的测定；方法 C 是使用差示扫描量热仪，在标准大气压力和空气条件下进行的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 6425—2008 热分析术语

SH/T 0719 润滑油氧化诱导期测定法（压力差示扫描量热法）

SH/T 0790 润滑脂氧化诱导期测定法（压力差式扫描量热法）

ASTM E1858 用差示扫描量热法测定烃氧化诱导期的试验方法（Standard test methods for determining oxidation induction time of hydrocarbons by differential scanning calorimetry）

3 术语和定义

GB/T 6425—2008 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

起始氧化温度 **oxidation (extrapolated) onset temperature (OOT)**

DSC 曲线的外推起始准基线和氧化放热峰速率最大处切线的交点。

3.2

准基线 **virtual baseline**

假定反应或转变热为零，通过反应或转变区画的一条推测的线。假定热容随温度的变化呈线性，利用一条直线内插或外推试样基线来画出这条线。如果在反应或转变过程热容没有明显变化，便可由峰的起点和终点直接连线画出基线；如果出现热容的明显变化，则可采用 S 形基线。

[来源：GB/T 6425—2008，3.5.3.1]

4 方法概要

4.1 将试样放在铝质样品皿中，与一个空的参比皿一起置于氧气（或空气）气氛中，以恒定的升温速

率加热，检测试样热流随温度的变化直到出现放热反应，即热曲线上产生突变。热曲线上通过外推法得到试样开始放热反应的温度，即为起始氧化温度（OOT）。

4.2 某些特别稳定的物质，在一定升温速率下的 OOT 值可能会很高（>300℃）。此时，提高氧气压力可能会降低 OOT 值。反之，减少氧气分压（如采用空气）则可以延缓过快的反应，相应地提高 OOT 值。向氧气中混入合适的稀释气体如氮气，可提高 OOT 值（参见 SH/T 0790）。

注：某些系统采用铜质样品皿，会因铜的催化氧化作用而降低起始氧化温度，所得结果与非催化试验结果间没有必然的相关性。

5 方法应用

5.1 起始氧化温度是在给定升温速率和氧化环境（如氧气）下评价物质氧化安定性的相对度量值。典型的起始氧化温度（OOT）如图 1 所示，OOT 值越高，物质氧化安定性越好。同恒温条件下测定的氧化诱导期（OIT）一样（参见 SH/T 0719、ASTM E1858），OOT 值不是一个绝对测量值，仅用于相对比较。本文件可用于评价油品中是否添加抗氧化剂或抗氧化剂的效果。

5.2 本文件也可用于食用油脂的氧化稳定性以及聚烯烃等烃类的氧化安定性的测定。

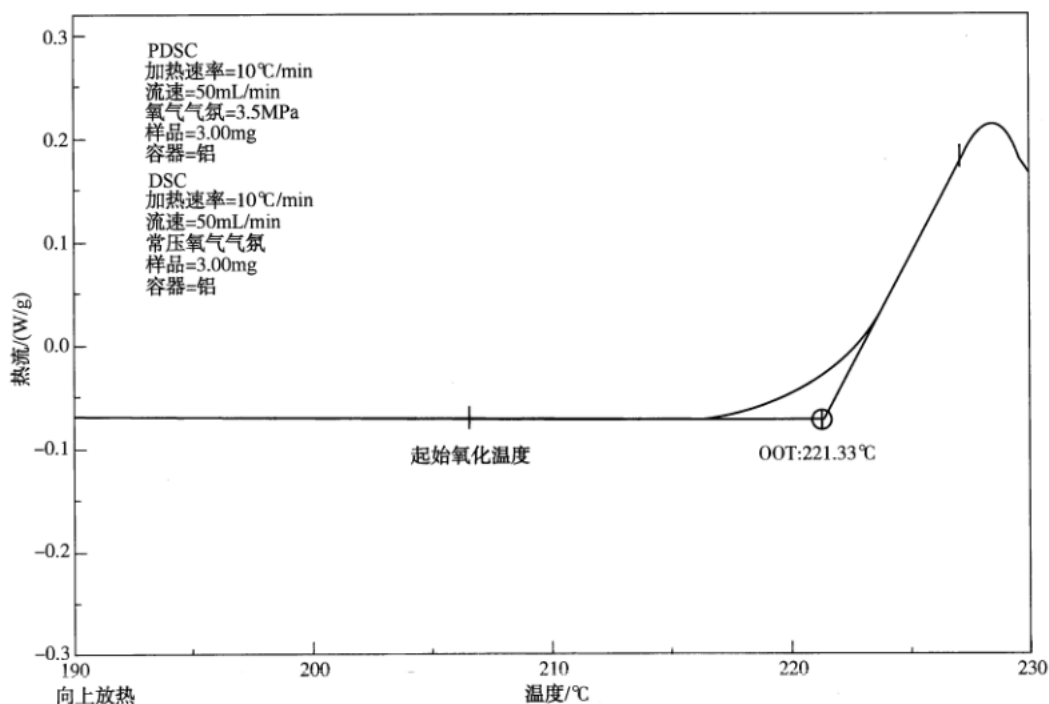


图 1 典型的起始氧化温度（OOT）曲线

6 仪器

6.1 差示扫描量热仪（DSC）或压力差示扫描量热仪（PDSC）：要求仪器的炉体升温速率至少能达到 10℃/min；传感器温度精度达±0.1℃；待测样品和参比皿间热流差的量热灵敏度达 0.1 mW；热流信号至少能达到 6 mW。

注：对于高挥发性试样，压力会高于 0.1 MPa，注意核实仪器安全操作的最大氧气压力。方法 B 需采用压力差示扫描量热仪（PDSC）。

6.2 数据采集装置：能够采集、储存并记录测量或计算出的数据信号。DSC 记录的信息至少包括热流、温度和时间。

6.3 压力调节器：方法 B 使用，用以调节样品腔内压力至指定值，压力误差应小于 $\pm 5\%$ 。气体管线应尽量短，使死体积最小。样品腔与压力转换器间的连接方式能够达到压力快速平衡的目的，以保证准确记录待测样品在测试期间的压力变化。

警示：采用不含金属的有机材料或氟聚合物管作氧气管会比用普通橡胶管或聚氯乙烯塑料管好。某些聚合物管输送氧气，长期使用会发生危险。

6.4 样品皿：铝质样品皿，外形结构应合理，保证能够容纳待测样品和参比物。典型的圆柱状样品皿尺寸为高 1.0 mm~2.5 mm，外径 5.0 mm~7.0 mm。样品皿密闭后应能承受本文件所需压力，且不与样品、参比物聚乙烯及氧化气体反应。

6.5 流量计：应校准，量程至少 200 mL/min，分度值为 5 mL 或更小。

6.6 分析天平：量程不小于 100 mg，感量 0.01 mg 或优于待测样品和样品皿质量的 1%。附录 A 规定了新样品皿的清洗步骤。

7 试剂和材料

7.1 试剂

7.1.1 二甲苯：分析纯。

7.1.2 丙酮：分析纯。

7.2 材料

7.2.1 氧气：纯度不低于 99.5%（体积分数），干燥处理。

警示：强氧化剂，高压气体。

7.2.2 氮气：纯度不低于 99.2%（体积分数）。

7.2.3 空气：干燥处理。

7.2.4 钨：纯度不低于 99.9%（质量分数）。

7.2.5 锡：纯度不低于 99.9%（质量分数）。

7.2.6 参比物：聚乙烯，应满足国家标准物质中心 GBW (E) 130098 的规定。

8 取样

8.1 取样应按照 GB/T 4756 的规定进行。取样前，应充分混合液体或粉末样品。

8.2 除说明外，样品接收后即刻分析。分析前如果要对样品进行加热或机械处理，应在氮气环境中进行，且在报告中加以说明。如果进行加热处理，应记录因处理引起的质量损失。

9 安全预防措施

9.1 注意氧气是一种强氧化剂，会加速燃烧。仪器表面应保持干净。

9.2 如果试样加热分解，可能会释放出有毒或腐蚀性产物。

9.3 某些型号的 PDSC 推荐使用反吹气流，保证润滑剂分解产物不和流入的氧气在仪器内接触。有关反吹气流的建议参考仪器说明书。

9.4 某些合成润滑油起始氧化时会放出爆炸性热量，铝质样品皿可能会熔化，应及时处理，防止损坏传感器和测量池。

10 校正

按照仪器手册要求校正仪器的输出温度，使用铟和锡校验即可覆盖本文件测定的 OOT 值范围，校正应在常压下进行，升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

11 试验步骤

11.1 称取 $3.00\text{ mg}\sim 3.30\text{ mg}$ 的试样，精确至 $\pm 0.01\text{ mg}$ ，放入干净的样品皿中，使试样均匀的平铺在样品皿底部，不加盖。

注：也可以称取其他质量的试样，但是得到的 OOT 值可能会与称 3 mg 样品时的有所差异。也可以使用带通气孔的样品皿盖，但 OOT 值可能会与敞口样品皿得到的不同。以下的步骤只针对敞口样品皿的操作。

11.2 将装有试样的样品皿放置在 DSC 仪或 PDSC 仪测试池中的样品端。并将同一规格的空皿放于 DSC 仪或 PDSC 仪测试池中的参比端。关闭 DSC 仪或 PDSC 仪测试池。

11.3 调节常压下的氧气流量到 $50\text{ mL}/\text{min}\pm 5\text{ mL}/\text{min}$ 。

注：可以采用其他的流量，但应在报告中注明。许多流量计并不能在高压下使用，压力过高可能会爆裂。这时，应按仪器说明书要求，在 DSC 样品池的出口处常压（ 0.1 MPa ）下测量流量。

11.4 适当的热流范围能够保证氧化放热值在记录范围内，可能需要通过预分析来确定。在全量程范围中灵敏度为 $2\text{ W}/\text{g}$ 或小于 6 mW 。

11.5 常压下向 DSC 仪测试池缓慢通入氧气 $3\text{ min}\sim 5\text{ min}$ ，确保氧气置换原来的空气。使用 PDSC 仪测试池时，当压力平衡时，检查 PDSC 仪测试池的流速并调节出口流量至 $50\text{ mL}/\text{min}\pm 5\text{ mL}/\text{min}$ 。

11.6 从室温开始以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度程序升温，记录热流和样品温度，当 DSC 曲线放热峰出现拐点时试验就可停止。氧气气氛中的 OOT 值为基线到放热过程的外推拐点温度。

11.7 根据实际需求采用如下方法进行试验：

——方法 A：使用差示扫描量热仪（DSC），常压下控制氧气出口流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ ；

——方法 B：使用压力差示扫描量热仪（PDSC），缓慢增加氧气的压力至 $3.5\text{ MPa}\pm 0.2\text{ MPa}$ ，控制氧气出口流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ ；

——方法 C：使用差示扫描量热仪（DSC），常压下控制空气出口流量为 $50\text{ mL}/\text{min}$ 。

11.8 DSC 扫描持续至出现氧化放热峰或拐点，热流信号高于基线 3 mW 或 $1\text{ W}/\text{g}$ 。

11.9 试验完成后，冷却仪器至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

注：采用方法 B 时，在释放压力前先让仪器冷却，否则可能会对操作者造成伤害或损害仪器。

11.10 OOT 值小于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，结果不准确，OOT 值高于 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时可能需要采用更高的氧气压力。

12 计算

12.1 绘制 OOT 曲线，见图 1。

12.2 延长氧化反应放热前的温度基线。

12.3 延长氧化放热曲线速率最大处切线，并与延长的温度基线相交，此交点温度即为 OOT 值。

注：如果观察到有多个氧化放热峰，则报告最大的氧化放热峰的 OOT 值。

13 结果报告

结果报告应至少包括以下内容：

- 样品的描述和名称，包括样品预处理内容；
- 采用的方法：方法 A（DSC，氧气）、方法 B（PDSC，氧气）或方法 C（DSC，空气）；
- 仪器信息，包括仪器生产商、型号及样品皿（必要时）；
- 吹扫气体的化学组成和压力；
- 吹扫气体流量（mL/min）；
- 起始氧化温度（OOT），报告结果精确至 1℃；
- 试样质量（mg）；
- 对本文件试验条件的任何更改或偏离；
- 使用本文件的版本。

14 精密度及偏差

14.1 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

注：方法 A 的精密度是在 7 个实验室采用同一生产厂商的 2 种型号的仪器，对市售的聚乙烯参比物进行循环试验，经统计计算后得到的；方法 B 的精密度尚未确定；方法 C 的精密度是在 9 个实验室采用同一生产厂商的 4 种型号的仪器，对市售的聚乙烯参比物进行循环试验，经统计计算后得到的。

14.1.1 重复性， r

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的试验方法，对同一试样进行测定得到的两个连续试验结果之差不应超过表 1 中规定的值。

14.1.2 再现性， R

不同操作者，在不同实验室，使用不同仪器，按照相同的试验方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不应超过表 1 中规定的值。

表 1 精密度

方法类型	重复性 $r/^\circ\text{C}$	再现性 $R/^\circ\text{C}$
方法 A	3.1	3.6
方法 C	1.9	3.9

14.2 偏差

起始氧化温度无公认的参考值，本文件未确定偏差。

附 录 A
(规范性)
新样品皿清洗步骤

- A. 1 本清洗步骤仅针对新的样品皿。首先将市售样品皿置于 250 mL 带玻璃塞的锥形瓶中。
 - A. 2 加入大约 150 mL 二甲苯（足够盖过样品皿）。
 - A. 3 充分振荡 0.5 min ~2.0 min 后，静置 1 min。
 - A. 4 倒出二甲苯。
 - A. 5 重复 A. 2~A. 4 步骤。
 - A. 6 加入大约 150 mL 丙酮。
 - A. 7 充分振荡 0.5 min ~2.0 min，静置 1 min。
 - A. 8 倒出丙酮。
 - A. 9 重复 A. 6~A. 8 步骤。
 - A. 10 向湿样品皿上方通入氮气（流量：150 mL/min~200 mL/min）以赶走溶剂。
 - A. 11 当氮气流入时，旋转锥形瓶以保证没有样品皿粘在瓶的底部或壁上。
 - A. 12 将清洗后的样品皿放回洁净、干燥的储存瓶中，并记录清洗日期。
-