

中文核心期刊

ISSN 1006-6144  
CN 42-1338/O

FENXI KEXUE XUEBAO

# 分析科学学报

JOURNAL OF ANALYTICAL SCIENCE

5

2012

第 28 卷

ISSN 1006-6144



9 771006 614034



- 691 固相萃取-气相色谱/质谱法同时测定化妆品中的 14 种邻苯二甲酸酯类和 5 种己二酸酯类成分 ..... 李 新, 刘 俊, 彭 秧, 张旭龙, 张晓萍
- 696 绿色溶剂和基于电位突跃测定油品酸值 ..... 陆克平, 周剑平
- 701  $\beta$ -环糊精增敏荧光法测定克拉霉素含量的研究 ..... 李满秀, 张红丽, 石轶男
- 705 单扫描示波极谱法测定针剂中头孢呋辛钠含量 ..... 李艳霞, 谢东坡, 靳理军

## 综 述 与 评 论

- 708 彩绘文物颜料胶结材料分析与表征研究进展 ..... 闫宏涛, 安晶晶, 周 铁, 容 波, 夏 寅
- 715 基于代谢组学的挥发性肺癌标志物的研究进展 ..... 刘会君, 王馨远, 汤晓东, 潘再法, 王 宏, 王丽丽

## 技 术 交 流

- 721 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定两种奶茶粉中微量元素 ..... 白锁柱, 张玉芬, 于小敏, 王兰花, 王晓敏
- 724 氢化物发生-双道原子荧光光谱法同时测定锰渣中砷和汞 ..... 庞 洁, 张立颖, 陆建平, 刘海燕, 陆日贵
- 727 败酱草中常量和微量元素的形态分析 ..... 杨 艳, 李义梅, 任树林
- 731 共沉淀富集氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定山药中砷和硒 ..... 叶 峻
- 734 高压消解-双道氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定女贞属苦丁茶中砷与汞 ..... 徐浩龙
- 737 高效液相色谱法测定细胞内外齐墩果酸含量 ..... 王 均, 朱链链, 陈志琼

## 动态与信息之窗

- 《分析科学学报》征订启事 ..... (612)
- 《中国无机分析化学》征订启事 ..... (668)

## 绿色溶剂和基于电位突跃测定油品酸值

陆克平<sup>\*1</sup>, 周剑平<sup>2</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司安庆分公司, 安徽安庆 246002;

2. 皖西南产品质量监督检验中心, 安徽安庆 246001)

**摘要:**提出了一种使用绿色溶剂和完全基于电位突跃判别终点的油品酸值的测定方法。对国家标准方法(GB/T 7304)进行改进,以石油醚组合弱碱性醇胺试剂替代甲苯,同时增强油品的弱酸性物质表观酸度和抽提能力,采用碱度更强和配制简便的四甲基氢氧化铵(TMAH)替代氢氧化钾标准溶液,省去了间硝基苯酚非水溶液辅助指示终点,扩大了油品应用范围,提高了方法的准确度。结果表明,酸值测定结果与 GB/T 7304 方法一致,可以测定 0.005 mg(KOH)/g 以上的油品酸值,其相对标准偏差不大于 3.0%。该法已在日常工作中应用,结果满意。

**关键词:**绿色溶剂;酸值;油品;电位突跃

**中图分类号:**O657.1

**文献标识码:**A

石油及其产品的酸值反映了开采、运输与使用过程中腐蚀性、精制深度或变质程度,通常以中和 1 g 油样中酸性物质所需 KOH 毫克数表示,在油品质量表征中被广泛使用<sup>[1-2]</sup>。目前国内测定油品酸值的方法较多,主要分为指示剂法<sup>[3]</sup>和电位滴定法<sup>[4]</sup>两大类。指示剂法以国家标准 GB/T 264 方法为代表,其设备简单,操作方便,在 95%乙醇中加热抽提油品,趁热滴定(没有确切温度),但准确度常受到影响,也不适合深色油品和粘稠油品的测定;电位滴定法以 GB/T 7304 方法为代表,油品适应性广泛,终点判定较为客观,代表了今后油品酸值测定的发展方向<sup>[1-2,5]</sup>。但该方法存在大量使用甲苯溶剂,对部分油品电位突跃较小,需使用毒性大、配制繁琐的间硝基苯酚辅助判定终点的缺陷。为克服标准方法的不足,油品酸值的固定 pH 滴定法<sup>[6]</sup>、直接 pH 测定法<sup>[7]</sup>、萃取返滴定法<sup>[8]</sup>、伏安分析法<sup>[9]</sup>和红外测定法<sup>[10]</sup>也在一定的范围内有较好的应用。

本文提出了一种改进 GB/T7304 方法的油品酸值测定方法。该法将滴定剂 KOH 溶液改为有机碱滴定剂四甲基氢氧化铵,将滴定溶剂中有毒试剂甲苯改为无毒的石油醚组合少量醇胺类碱性试剂,满足终点指示完全基于电位突跃,省去了用于辅助指示终点的间硝基苯酚非水溶液的配制,进一步提高了方法的准确度,可以测定 0.005 mg(KOH)/g 以上的油品酸值,结果的相对标准偏差不大于 3.0%,小于标准方法的 6.0%。方法已在日常工作中应用,结果满意。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

751 GPD 电位滴定仪,730 自动样品转换器,复合 pH 电极(水相 6.0232.100,非水相 6.0229.100),Tiamo 1.2 工作站(瑞士,Metrohm 公司);pHS-3C 精密酸度计,国产复合 pH 电极,E-201-C(上海雷磁仪器公司)。

甲苯,异丙醇,乙二醇,正庚烷,异辛烷,石油醚(90~120℃),三乙醇胺(TEA),N-甲基二乙醇胺

收稿日期:2012-03-05

修回日期:2012-04-16

基金项目:中国石化安庆分公司开发项目(KF-L-201003)

\* 通讯作者:陆克平,男,高级工程师,从事石油化工分析与研究。



(MDEA), 间硝基苯酚, 四乙基溴化铵, 四丁基氢氧化铵(25%水溶液), 四甲基氢氧化铵(TMAH), 氯化锂; pH 值分别为 6.86、9.18 的标准缓冲溶液; 邻苯二甲酸氢钾(基准试剂); KOH(优级纯); 0.05 mol/L KOH 异丙醇溶液; 0.05 mol/L 的 TMAH 甲醇/异丙醇(体积比 1:3)溶液及非水标准缓冲溶液, 其制备、配制与标定均参照文献<sup>[4,11]</sup>。

## 1.2 实验步骤

称取一定量油品于 150 mL 洁净烧杯中, 加入 80~100 mL 滴定溶剂(流动性差的油品先以 10~20 mL 石油醚水浴热溶), 混匀后置于滴定台上, 插入电极, 启动电位滴定仪, 搅拌状态下, 用 0.05~0.10 mol/L TMAH 的醇标准溶液滴定, 基于电位突跃判别滴定终点, 通过消耗的标准溶液体积与对应的浓度, 计算油品总酸值。同样方法进行空白实验。酸值计算公式同 GB/T 7304 方法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴定剂的选择

文献<sup>[12]</sup>报道滴定剂多采用四丁基氢氧化铵, 本试验发现采用 TMAH 作滴定剂效果与四丁基氢氧化铵类似。TMAH 商品试剂多为含结晶水的固体, 摩尔质量较小, 称量较为方便。图 1 为采用相同浓度 TMAH 与 KOH 作滴定剂的滴定曲线, 可见 TMAH 的滴定曲线明显比 KOH 的滴定曲线突跃大, 指标终点可易于判断。

配制 0.05、0.10、0.15 mol/L TMAH 滴定剂, 对用过的机油和粘稠原油进行测定, 见表 1。结果表明 TMAH 滴定剂浓度大小对酸值测定结果没有影响, 重复性均相当好。为兼顾低酸值含量油品的分析, 本方法采用的滴定剂浓度为 0.05 mol/L。配制的 0.05~0.15 mol/L TMAH 滴定剂, 在 0 °C 左右保存 3 个月, 浓度变化小于 0.0003 mol/L, 其配制步骤也较 KOH 滴定剂<sup>[4]</sup>简便、安全, 长时间放置精密发送管内也未见 KOH 滴定剂导致活塞与玻璃管壁漏液现象。

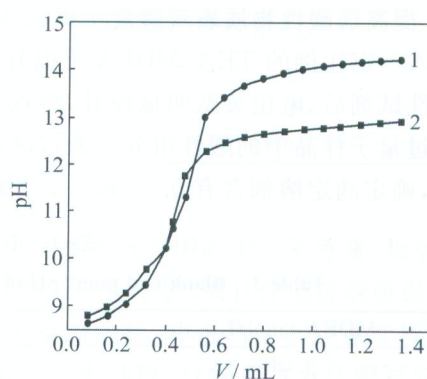


图 1 0.05 mol/L TMAH(1)和 KOH(2)滴定剂滴定在用润滑油曲线

Fig. 1 Titration curves of lubricating oil obtained by using 0.05 mol/L TMAH (1) and KOH (2) as titrant

表 1 不同浓度的 TMAH 滴定剂测定结果

Table 1 Determination results obtained by different concentrations of TMAH titrant (mg(KOH)/g,  $n=3$ )

Sample	Concentration(mol/L)		
	0.05	0.10	0.15
Engine oil A	1.26±0.04	1.25±0.04	1.25±0.04
Crude oil A	0.653±0.020	0.647±0.022	0.658±0.019

Note: the data in table 1 are average values±standard deviations.

### 2.2 滴定溶剂的选择

**2.2.1 石油醚组合弱碱性试剂替代甲苯** 使用烷醇类试剂, 如石油醚取代甲苯作油品溶剂组分已有应用<sup>[13-14]</sup>。对于流动的或轻质油品, 直接用石油醚取代甲苯组分, 得到的结果与 GB/T7304 方法吻合。但高粘稠油品, 用含石油醚溶剂测定的酸值都稍低于含甲苯溶剂的测定值。其原因可能与二者的介电常数差异有关。甲苯溶解重质粘稠油品能力比石油醚稍强, 但石油醚加入一定比例的弱碱性试剂, 如 MDEA 或 TEA, 与石油醚组合后, 可弥补了石油醚溶解能力稍差的不足, 可与 GB/T 7304 方法获得一致的酸值结果。表 2 为取样量相差不超过 5% 进行溶解与测定的酸值结果, 其滴定溶剂基本组成是体积分数为 49.5% 的异丙醇和 0.5% 的水, 甲苯或石油醚为 50%, 比例不变。

事实上, 高粘稠重质油品, 无论是 GB/T 7304 方法的含甲苯溶剂, 或本方法的含石油醚溶剂, 直接加入在短时间(5 min)内均溶解不完全; 若先将油样称入洁净烧杯中, 水浴(60~80 °C)能流动, 加石油醚或甲苯溶解稀释, 再加对应滴定溶剂溶解, 不仅最大限度溶解难溶油样, 还可明显缩短溶解时间<sup>[14]</sup>。



表2 石油醚组合试剂替代甲苯试验

Table 2 Test of petroleum ether combined reagents instead of toluene as the titrant solvent(mg(KOH)/g,  $n=3$ )

Mixed solvent	Dissolving phenomenon and results			
	$\geq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ oil*	heavy crude oil*	vacuum residuum*	used lubricant <sup>#</sup>
A+C+D	0.465	1.94	0.332	end point no obvious
B+C+D	0.412	1.86	0.333	end point no obvious
A+C+D+E	0.467	1.94	0.330	1.58
A+C+D+F	0.466	1.94	0.330	1.56
B+C+D+E	0.465	1.93	0.329	1.58
B+C+D+F	0.463	1.94	0.330	1.57

\* : Oil was dissolved by heat with water bath first, and then the mixed solvent was added. There is sediment after titration was fulfilled. # Oil direct was completely dissolved in the mixed solvent. A—toluene, B—petroleum ether, C—*isopropanol*, D—water, E—0.10 mol/L TEA, F—0.10 mol/L MDEA.

**2.2.2 提高弱酸性物质表观酸度** 提高弱酸性物质的表观酸度,可增大终点附近的电位突跃。在滴定溶剂中加入一定比例的 TEA、MDEA 可提升弱酸性物质的表观酸度。表2中废润滑油酸值测定中加入醇胺类碱性试剂后,电位突跃明显提升,终点判定比较明显。从抽提能力考虑,大于 0.01 mol/L 的 MDEA 可大大过量于样品中的酸性组分。通过试验,并参考 GB/T 7304 方法及文献<sup>[15]</sup>有关终点 pH 在 11 附近的说明,确定滴定溶剂含有 0.05 mol/L MDEA 为宜,见表3。

表3 不同浓度 MDEA 空白试验终点 pH

Table 3 Blank end point pH of different concentrations of MDEA (mg(KOH)/g,  $n=5$ )

MDEA (mol/L)	End point pH	End point jump of pH (pH/mL)
0.01	10.75	1.51
0.03	10.89	1.55
0.05	11.01	1.60
0.10	11.18	1.59
0.20	11.45	1.57
0.50	11.63	1.56

Note: Tiamo 1.2 titration software to the arithmetic of the pH sudden jump is special, which was concerned with interval volume and the concentration of the titrant.

**2.2.3 滴定溶剂的稳定性** 试验发现,TEA 与石油醚组合,两周后发现溶剂颜色变黄,并有随时间加深趋势;选择 MDEA 与石油醚组合,则无此问题,而且其结晶点与粘稠性都比 TEA 低,易于配制。鉴于粘稠油样需要先用 10~20 mL 石油醚水浴热溶,再加入滴定溶剂,使得溶剂成分有了变化,故考察了体积比为 1:1~2:1 石油醚-异丙醇,内含 0.03~0.10 mol/L 的 MDEA 滴定溶剂的稳定性。滴定溶剂的稳定性以其放置不同时间的空白体积变化大小来表示,当 TMAH 的浓度为 0.04977 mol/L 时,滴定溶剂空白体积数据见表4。由表4可知,30 d 之内几乎无变化,因为平行样空白体积值也有 0.010 mL 的绝对偏差,因此,我们认为滴定溶剂是稳定的。

表4 不同时间的滴定溶剂空白值

Table 4 Mixed solvent blank volume in different periods (mL,  $n=3$ )

Petroleum ether: <i>isopropanol</i> : water + alcohol amine	Time (day)						
	1	10	20	30	50	60	90
1:1:0.01+0.03(mol/L)	0.178	0.178	0.180	0.180	0.181	0.180	0.182
1:1:0.01+0.05(mol/L)	0.177	0.178	0.177	0.177	0.179	0.180	0.181
1:1:0.01+0.10(mol/L)	0.178	0.178	0.178	0.179	0.178	0.199	0.180
2:1:0.01+0.05(mol/L)	0.154	0.155	0.155	0.156	0.155	0.157	0.158

### 2.3 方法的准确度及定量下限

将本方法与 GB/T7304 方法结果进行比较,通过  $t$  值检验法,判断本方法的准确度。由于本方法属于



改进的 GB/T7304 方法,如果样品都完全溶解的,且终点易判定,结果相近,只是本方法终点电位突跃更明显;对于标准方法终点指示不明的,不仅与本方法有一定差值,而且自身结果平行性差。为了比较的客观性,只对都能准确判定终点的油品酸值进行  $t$  值分析,见表 5。当置信度为 95%,自由度为  $f_{(n-2)} = n_1 + n_2 - 2 = 8$  时,查表得  $t_{95\%} = 2.31$ ,表中 5 种油的  $t$  值均小于此数,故本方法与标准方法之间没有显著性差异。以 30 g 润滑油样品消耗 0.05 mol/L 的 TMAH 滴定剂 0.05 mL 实测,定量限为 0.005 mg(KOH)/g。

表 5 与 GB/T 7304 方法对照结果

Table 5 Comparison of test results obtained by GB/T 7304 and this method (mg(KOH)/g,  $n=5$ )

Sample	GB/T 7304		This method		Difference value	Tolerance value	$t$ -value
	Acid number	S	Acid number	S			
Refined gasoline	0.243	0.018	0.237	0.015	0.006	0.029	0.63
Transformer oil	0.0120	0.012	0.0120	0.010	0	0.001	0
In-use engine oil	0.162	0.018	0.162	0.020	0	0.019	0
Used engine oil	1.48/no jump	0.29	1.16	0.018	0.32	—	—
Jiangsu crude oil	0.358	0.040	0.351	0.015	0.007	0.042	0.74
Duri crude oil	1.06/no jump	0.35	1.36	0.013	0.30	—	—
$\geq 350^\circ\text{C}$ oil	0.335	0.013	0.340	0.011	0.005	0.040	0.72
Wenchang crude oil	0.559	0.020	0.548	0.011	0.009	0.066	1.58

## 2.4 实际油样酸值的测定

对可流动油样,当溶剂量为 80 mL,取样量按 GB/T 7304 方法中推荐范围的中下值称量;粘稠油的样品量应控制在 0.20~2.0 g。取样量超过 2.0 g 以上,通常不仅油污包裹电极,而且使电极响应迟缓,终点电位突跃明显减小;而 0.2 g 以下通常使结果平行性变差。需要指出的是,非水滴定反应速度较慢,滴定间隔时间至少 15 s。随机选择易溶解与粘稠难溶的石油产品和用过的油样,分别用本方法测试它们的酸值,均有明显的电位突跃。由表 6 可见,本方法具有较好的平行性。

表 6 实际油样酸值平行测定结果

Table 6 Precision of the results in practical samples (mg(KOH)/g,  $n=3$ )

Sample	Acid number			Average value	Difference value	Tolerance value	RSD (%)	Comment
Conduction oil	0.214	0.217	0.216	0.216	0.003	0.013	0.71	
Used engine oil	1.51	1.53	1.52	1.520	0.015	0.090	0.66	
hybrid diesel	0.138	0.130	0.134	0.134	0.008	0.008	3.0	
Residual oil	0.514	0.509	0.505	0.509	0.009	0.029	0.89	hot dissolving
Gear oil	0.012	0.012	0.011	0.012	0	<LOD		
Turbine oil	0.008	0.009	0.008	0.008	0.001	<LOD		
Mangos crude oil	0.623	0.643	0.632	0.633	0.020	0.040	1.6	hot dissolving
Seba crude oil	1.02	1.02	1.02	1.02	0	0.061	0	hot dissolving
South of crude oil in the bohai	0.070	0.068	0.071	0.070	0.002	0.004	2.2	

Note: the detection range of GB/T 7304 method is 0.05~260 mgKOH/g, and tolerance value of end point of auto-titration is 6%.

## 3 结论

本文对国家标准 GB/T 7304 方法做了改进,其滴定溶剂组成是体积比 1:1 异丙醇-石油醚(90~120  $^\circ\text{C}$ ),内含 0.05 mol/L MDEA 和 0.5% 的水(粘稠油品先以 ~20 mL 石油醚水浴溶解),标准碱滴定剂为 0.05 mol/L 的 TMAH 醇标准溶液,结果重复性优于 GB/T7304 方法。改进后的方法具有以下特点:(1)与标准方法比较,溶剂无毒,不需使用甲苯与间二苯酚;(2)滴定终点判断完全基于电位突跃,不需要非水标准缓冲溶液辅助指示终点;(3)由于溶剂的较强抽提能力,溶解后静置产生沉淀也不影响数据准确性;(4)所用的有机碱标准滴定溶液碱度更强,配制与标定较标准方法中更简便;(5)提高了测定各类油种酸值



的适应性。

### 参考文献:

- [1] WANG Ju-xiang(王菊香), LIU Jie(刘洁), XING Zhi-na(邢志娜), SHEN Ze(申则). *Petroleum Processing and Petrochemicals*(石油炼制与化工)[J], 2010, **31**(5): 77.
- [2] LU Ke-ping(陆克平). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工)[J], 2009, **26**(4): 55.
- [3] GB/T 264-1983. *Petroleum Products-Determination of Acid Number*(石油产品酸值测定法)[S].
- [4] GB/T 7304-2000. *Petroleum Products and Lubricants—Determination of Acid Number—Potentiometric Titration Method*(石油产品和润滑剂酸值测定法-电位滴定法)[S].
- [5] HU Yang(胡洋), LU Qing-xin(卢清新), CHENG Xue-qun(周学群), LI Xiao-gang(李晓刚), ZHOU Jian-long(周建龙). *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*(石油化工腐蚀与防护)[J], 2010, **27**(5): 35.
- [6] HE Xin-an(贺新安). *Inspection and Quarantine Science*(检验检疫科学)[J], 2002, **12**(3): 38.
- [7] Strohkova E, Turyan Y I, Kuselman I. *Talanta*[J], 1999, **50**(5): 1135.
- [8] Kardash E Y, Turyan I. *Croat Chem Acta*[J], 2005, **78**(1): 99.
- [9] XU Ji-gang(李晓刚), FENG Xin-lu(冯新泸), YANG Lan-x(杨岚). *Synthetic Lubricants*(合成润滑材料)[J], 2007, **34**(4): 7.
- [10] Felkel Y, Nicole D, Glatz F, Varmuza K. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*[J], 2010, **101**(1): 14.
- [11] EN12634-1999. *Petroleum Products and Lubricants Determination of Acid Number Non-Aqueous Potentiometric Titration Method*[S].
- [12] SUN Jin(孙谨), WU Lian-bao(吴莲宝). *Titration in Non-Aqueous Media*(非水介质滴定)[M]. Beijing(北京), Science Press(科学出版社), 1985: 26-45, 246.
- [13] XU Xia(徐霞), YING Xing-hua(应兴华), DUAN Bin-wu(段彬伍). *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*(中国粮油学报)[J], 2007, **22**(1): 105.
- [14] SHEN Juan(沈娟). *Petroleum Products Application Research*(石油商技)[J], 2011, **29**(1): 87.
- [15] ASTM D664-2010. *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*[S].

## Determination of Acid Number in Oils by Potential Jump with Green Solvents

LU Ke-ping<sup>\*1</sup>, ZHOU Jian-ping<sup>2</sup>

(1. SINOPEC Anqing Company, Anqing 246002;

2. WanXiNan Product Quality Supervision and Testing Center, Anqing 246001)

**Abstract:** A new method for determination of acid number in oils was developed. The method was modified from the GB/TT304 method and was entirely based on potential jump with green solvents. Toluene in mixture solvents was replaced by petroleum ether in combination with alkalescence hydramine, in which weak acidic materials could be extracted and apparent acidity could be enhanced. Quaternary ammonium hydroxide with higher basicity was used as titrant instead of potassium hydroxide. The end point was determined completely with potential jump, avoiding auxiliary estimation with *m*-nitrophenol buffer solution and the drawbacks of toxic and short period validity. Through this proposed method, the range of application was expanded and the accuracy was improved. The results of acid number were in accordance with GB/T7304 with relative deviation less than 3.0%. The minimum of quantitation was 0.005 mg(KOH)/g. The method has been successfully applied to the determination of actual oil samples with satisfying results.

**Keywords:** Green solvents; Acid number; Petroleum oils; Potential jump