



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102661989 A

(43) 申请公布日 2012.09.12

(21) 申请号 201210154422.5

(22) 申请日 2012.05.17

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

(72) 发明人 陆克平 黄劲松 陈学斌 祝旭鸿  
潘晓惠

(74) 专利代理机构 安徽汇朴律师事务所 34116  
代理人 丁瑞瑞

(51) Int. Cl.

G01N 27/42 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

初始 pH 复原测定油品酸值的方法

(57) 摘要

一种初始 pH 复原测定油品酸值的方法, 第一步, 于清洁烧杯中加入 80 ~ 100mL 含 0.02mol/L ~ 0.2mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1 的水 / 乙醇溶液, 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调至 pH11.30 ~ 12.30, 制得的溶剂简称绿色化溶剂, 在绿色化溶剂中插入 pH 玻璃电极, 搅拌 1min, 测得 pH<sub>0</sub>; 第二步, 取质量为 M 的油样放入上述绿色化溶剂中, M 小于绿色化溶剂的质量, 搅拌不停, pH 显示下降, 用浓度 C<sub>s</sub> 为 0.05mol/L ~ 0.20mol/L 标准碱滴定剂滴加, 使 pH 上升至与 pH<sub>0</sub> 差值不超过 ±0.01 为终点, 总计消耗体积为 V<sub>s</sub>, pH 的测量, 均在搅拌条件下进行, 由公式  $AN=56.11 \times C_s \times V_s / M$ , 计算油品总酸值。本发明的优点在于: 不需要加热回流和趁热滴定, 也消除了 GB/T 264 标准方法对部分油品终点不明显的缺陷, 同时缩短了样品测定时间。

1. 一种初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:包括下述步骤:第一步,于清洁烧杯中加入 80 ~ 100mL 含有 0.02mol/L ~ 0.2mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1 的水 / 乙醇溶液,用 0.1mol/L 氢氧化钾预调至 pH11.30 ~ 12.30,上述制得的溶剂简称绿色化溶剂,在绿色化溶剂中插入 pH 玻璃电极,搅拌 1min 后,测得  $pH_0$ ;第二步,取用质量为 M 的油样放入上述绿色化溶剂中,油样的取用标准以质量 M 小于上述绿色化溶剂的质量为准,搅拌不停, pH 显示下降,手工滴加或电位滴定仪自动发送浓度  $C_s$  为 0.05mol/L ~ 0.20mol/L 标准碱滴定剂,使得 pH 上升至与  $pH_0$  一致,即差值不超过  $\pm 0.01$  为终点,总计消耗标准碱滴定剂的体积为  $V_s$ , pH 的测量,均在搅拌条件下进行,由公式  $AN=56.11 \times C_s \times V_s / M$ ,计算油品总酸值。

2. 如权利要求 1 所述的初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:当用浓度为  $C_s$  的标准碱滴定剂滴加时, pH 玻璃电极测得接近  $pH_0$  时,用 0.01mL 的标准碱滴定剂间隔缓慢滴加,直至 pH 与  $pH_0$  差值不超过  $\pm 0.01$ 。

3. 如权利要求 1 所述的初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:所述标准碱滴定剂为四甲基氢氧化铵标准溶液。

4. 如权利要求 1 所述的初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:所述第一步具体为:240mL 烧杯中加入 90mL 含有 0.02mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调至  $11.32 \pm 0.02$ ,插入复合 pH 玻璃电极,开启搅拌器充分混合 1min 后,读出  $pH_0$  为 11.30。

5. 如权利要求 1 所述的初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:所述第一步具体为:240mL 烧杯中加入 100mL 含有 0.08mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.28 \pm 0.02$ ,插入复合 pH 玻璃电极,开启搅拌器充分混合 1min 后,读出  $pH_0$  为 12.30。

6. 如权利要求 1 所述的初始 pH 复原测定油品酸值的方法,其特征在于:所述第一步具体为:240mL 烧杯中加入 90mL 含有 0.2mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.20 \pm 0.02$ ,插入复合 pH 玻璃电极,开启搅拌器充分混合 1min 后,读出  $pH_0$  为 12.19。



## 初始 pH 复原测定油品酸值的方法

## 【技术领域】

[0001] 本发明属电化学分析范畴,具体的涉及一种适应多类油品的酸值分析方法。

## 【背景技术】

[0002] 酸值是评定油品及运行中油质氧化程度的重要化学标志之一,可由酸值指标判断油质的老化程度和对设备的危害性。我国目前测定油品酸值的方法有 GB/T264、GB/T258 (酸度)、GB/T7304、GB/T4945、GB/T12574、GB/T18609 等几种,应用较广泛的有 GB/T264 与 GB/T7304,都是基于非水酸碱滴定的原理进行油品酸值的分析;GB/T264 为指示剂滴定法,由于设备简易,手工操作,广泛应用于原油加工中控分析与成品油的酸值测定,但需要加热回流趁热滴定,同时,不适合含有添加剂与深色油品的分析。本发明主要是针对 GB/T264 标准酸值测定方法的局限性开发的。

## 【发明内容】

[0003] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种初始 pH 复原测定油品酸值的方法,本发明所用油品不仅溶剂为高含水量的醇溶液,而且不需要加热回流和趁热滴定,也消除了 GB/T 264 标准方法对部分油品终点不明显的缺陷,同时缩短了样品测定时间,解决了应用广泛简便的 GB/T 264 方法测定油品酸值的一些缺陷。

[0004] 本发明是通过以下技术方案解决上述技术问题的:一种初始 pH 复原测定油品酸值的方法,包括下述步骤:第一步,于清洁烧杯中加入 80 ~ 100mL 含有 0.02mol/L ~ 0.2mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1 (vol. %) 的水 / 乙醇溶液,用 0.1mol/L 氢氧化钾预调至 pH11.30 ~ 12.30,上述制得的溶剂简称绿色化溶剂,在绿色化溶剂中插入 pH 玻璃电极,搅拌 1min 后,测得  $pH_0$ ;第二步,取用质量为 M 的油样放入上述绿色化溶剂中,油样的取用标准以质量 M 小于上述绿色化溶剂的质量为准,搅拌不停, pH 显示下降,手工滴加或电位滴定仪自动发送浓度  $C_s$  为 0.05mol/L ~ 0.20mol/L 标准碱滴定剂,使得 pH 上升至与  $pH_0$  一致,即差值不超过  $\pm 0.01$  为终点,总计消耗标准碱滴定剂的体积为  $V_s$ , pH 的测量,均在搅拌条件下进行,由公式  $AN=56.11 \times C_s \times V_s / M$ ,计算油品总酸值。

[0005] 当用浓度为  $C_s$  的标准碱滴定剂滴加时, pH 玻璃电极测得接近  $pH_0$  时,用 0.01mL 的标准碱滴定剂间隔缓慢滴加,直至 pH 与  $pH_0$  差值不超过  $\pm 0.01$ 。

[0006] 所述标准碱滴定剂为四甲基氢氧化铵标准溶液。

[0007] 本发明的优点是:

[0008] (1) 不需要频繁校正电极,终点设定随机,克服了 GB/T 264 标准方法对部分油品终点不明显现象;

[0009] (2) 常温萃取,不需要加热回流;

[0010] (3) 室温操作,不需要趁热滴定;

[0011] (4) 不需要空白试验,缩短了样品测定时间;

[0012] (5) 溶剂为高含水的醇溶液,溶剂无毒绿色化;



[0013] (6) 可用酸度计也可用通用电位滴定仪检测, 具有较好的应用前景。

[0014] 综上, 消除了 GB/T264 测定方法对油种的局限性, 结果精密度不低于 GB/T264 方法水平, 解决了目前应用广泛简便的 GB/T 264 方法测定油品酸值的一些缺陷。

### 【具体实施方式】

[0015] 实施例 1:

[0016] 240mL 烧杯中加入 80mL 含有 0.05mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $11.50 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 11.48; 取汽油 M, 21.5g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05011mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=11.48 \pm 0.01$ , 总计消耗体积  $V_s$  为 0.76 mL, 由公式  $AN=56.11 \times C_s \times V_s / M$ , 计算油品总酸值, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.10。

[0017] 实施例 2:

[0018] 240mL 烧杯中加入 80mL 含有 0.05mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $11.33 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 11.34; 取混合柴油 M, 22.61g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05011mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=11.34 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 1.13 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.14。计算方法同实施例 1。

[0019] 实施例 3:

[0020] 240mL 烧杯中加入 80mL 含有 0.05mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $11.73 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 11.72; 取新润滑油 M, 26.1g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05011mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=11.72 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 0.525 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.056。计算方法同实施例 1。

[0021] 实施例 4:

[0022] 240mL 烧杯中加入 80mL 含有 0.10mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.03 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 12.02; 称取旧润滑油 M, 2.13g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05011mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=12.02 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 1.27 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 1.68。计算方法同实施例 1。

[0023] 实施例 5:



[0024] 240mL 烧杯中加入 80mL 含有 0.15mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.13 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 12.12; 称取轻质原油 M, 4.23g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05011mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=12.12 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 0.32 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.21。计算方法同实施例 1。

[0025] 实施例 6:

[0026] 240mL 烧杯中加入 90mL 含有 0.02mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调至  $11.32 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 11.30; 取粗汽油 M, 22.5g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.05000 mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=11.30 \pm 0.01$ , 总计消耗体积  $V_s$  为 0.80 mL, 由公式  $AN=56.11 \times C_s \times V_s / M$ , 计算油品总酸值, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.10。

[0027] 实施例 7:

[0028] 240mL 烧杯中加入 100mL 含有 0.08mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.28 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 12.30; 取废机油 M, 3.21g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.08010 mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=12.30 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 1.21 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 1.69。计算方法同实施例 1。

[0029] 实施例 8:

[0030] 240mL 烧杯中加入 90mL 含有 0.2mol/L 的甲基二乙醇胺和 0.02mol/L 硝酸钾的 1:1(vol.%) 水 / 乙醇溶液, pH 用 0.1mol/L 氢氧化钾预调  $12.20 \pm 0.02$ , 插入复合 pH 玻璃电极, 开启搅拌器充分混合 1min 后, 读出  $pH_0$  为 12.19; 取在用机油 M, 28.6g, 加入上述混合试剂中, 插入复合 pH 玻璃电极, 搅拌不停, pH 显示下降, 电位滴定仪或手工微量滴定管小体积滴加浓度  $C_s$  为 0.2005 mol/L 的四甲基氢氧化铵标准溶液, pH 数值上升接近  $pH_0$  时, 以 0.01mL 的四甲基氢氧化铵标准溶液间隔缓慢加入, 使得  $pH=12.19 \pm 0.01$ , 总计消耗  $V_s$ , 0.35 mL, 以  $mg (KOH) \cdot g^{-1}$  计, 得出油品总酸值为 0.14。计算方法同实施例 1。

[0031] 对上述 8 个实施例数据与 GB/T264 标准方法的试验结果进行了比对, 结果表明, 本方法的酸值测定结果与标准方法数据一致, 精密度与标准方法相当, 详见表 1, 表中酸值数据均为 3 次测定结果的平均值。

[0032] 表 1 本方法与 GB/T264 标准方法酸值结果比较 ( $n = 3$ )、

[0033]

序号	油品名称	GB/T264 方法		本专利方法	
		酸 值 , mg KOH/g	标准偏差, S	酸值, mg KOH/g	标准偏差, S
1	汽油	0.11	0.011	0.10	0.010
3	混合柴油	0.18/变色迟缓	0.015	0.14	0.012
3	新润滑油	0.059	0.0082	0.056	0.0079
4	旧润滑油	1.81	0.014	1.68	0.013
5	轻质原油	0.33/终点不清	0.067	0.21	0.020
6	粗汽油	0.11	0.011	0.10	0.011
7	废机油	1.74	0.026	1.69	0.021
8	在用机油	0.12	0.0099	0.14	0.0093

[0034] 注：手工试验在国产 pHs-3E 精密酸度计上进行（上海精科仪器公司产品）；自动分析在 751GPD 电位滴定仪和 741 磁力搅拌滴定台上进行（瑞士 Metrohm 公司产品）。

[0035] 虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是熟悉本技术领域的技术人员应当理解，我们所描述的具体的实施例只是说明性的，而不是用于对本发明的范围的限定，熟悉本领域的技术人员在依照本发明的精神所作的等效的修饰以及变化，都应当涵盖在本发明的权利要求所保护的范围内。