

前 言

本标准等效采用美国材料与试验协会标准 ASTM D4739 - 1996《碱值测定法(电位滴定法)》。

本标准与 ASTM D4739 - 1996 的主要技术差异:

1. 方法名称不同: 本方法名称:《石油产品及润滑剂碱值测定法(电位滴定法)》; ASTM D4739 - 1996 名称:《碱值测定法(电位滴定法)》。
2. 本标准增加了国产普通型参比电极和饱和氯化钾异丙醇参比电极内液。
3. 本标准在配制氢氧化钾异丙醇溶液时, 加入了少量的氢氧化钡, 所用的异丙醇为分析纯的异丙醇, 水含量不超过 0.2%, 而 ASTM D4739 - 1996 中未加氢氧化钡, 所用异丙醇的水含量小于 0.1%。

本标准的附录 A 是标准的附录, 附录 B 是提示的附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工集团公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位: 中国石油天然气集团公司兰州炼油化工总厂。

本标准主要起草人: 高俊、周亚斌。

石油产品和润滑剂碱值测定法 (电位滴定法)

Petroleum products and lubricants—
Determination of base number—
Potentiometric titration method

1 范围

1.1 本标准适用于测定石油产品和润滑剂中的碱性组分(见注)。根据强碱性物质的电离常数比弱碱性物质的电离常数大至少 1000 倍的原理,把石油产品和润滑剂中的碱性组分分成强碱性和弱碱性两组。

注:在新的或用过的油品中,碱性组分主要是一些有机碱和无机碱,包括胺基化合物。而某些重金属盐、弱酸盐、多元酸盐,以及防腐剂、清净剂等添加剂也可能显碱性。

1.2 本标准适用于测定碱值小于 70 mgKOH/g 的石油产品和润滑剂。虽然也可用于测定大于 70mgKOH/g 的碱值,但大于 70mgKOH/g 碱值测定的精密度未做考察。

注:碱值大于 70mgKOH/g 的样品可采用 SH/T 0251—1993《石油产品碱值测定法(高氯酸电位滴定法)》进行测定。

1.3 本标准测得的碱值通常用以阐述油品在氧化和其他条件下发生的与油品的颜色和其他特性无关的相关变化,尽管测定是在特定条件下进行的,但它仍不能用来直接预测所有在用油品的碱性。例如发生在机器内部的轴承腐蚀、磨损与油品的碱值没有必然的联系。

注

1 本标准是作为 GB/T 7304—1987《石油产品和润滑剂中和值测定法(电位滴定法)》中碱值的代用方法而起草的,两种方法的测定结果可能相等,也可能不等。

2 本标准测得的碱值结果和 GB/T 4945—1985《石油产品和润滑剂中和值测定法(颜色指示剂法)》所测得的结果可能相等,也可能不等。同时,SH/T 0251—1993 也是用于测定石油产品的碱值,但两种方法测定的结果没有必然的联系。

2 引用标准

下列标准包括的条文,通过引用而构成本标准的一部分,除非在标准中另有明确规定,下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 定义

本标准采用下述定义。

3.1 碱值 base number(也称为总碱值, TBN)

滴定 1g 样品到滴定终点时所需酸的用量,用 mgKOH/g 表示。

3.2 强碱值 strong base number(SBN)

中和 1g 样品中的强碱性组分所需酸的用量,用 mgKOH/g 表示。

4 方法概要

将试样溶于甲苯、异丙醇、三氯甲烷和微量水组成的混合溶剂中，并用盐酸异丙醇标准溶液作为滴定剂，在玻璃电极-甘汞电极或银/氯化银电极组成的电极体系中进行电位滴定，以电位计读数对滴定剂消耗量作图。并从滴定曲线上确定滴定终点，并用以计算碱值。

5 意义和用途

新的或使用过的石油产品中含有一些碱性组分，如添加剂以及添加剂在使用过程中的降解产物，这些物质的相对变化可以用酸滴定分析而得。而碱值是油品中这些碱性物质在实验条件下的一种量度，因此常作为润滑油组成质量控制的一个参考指标，并用以测定润滑油中的添加剂在使用过程中的降解情况。但必须通过经验来确定润滑油的报废指标。

6 仪器设备

典型的滴定池装配方式见图 1。

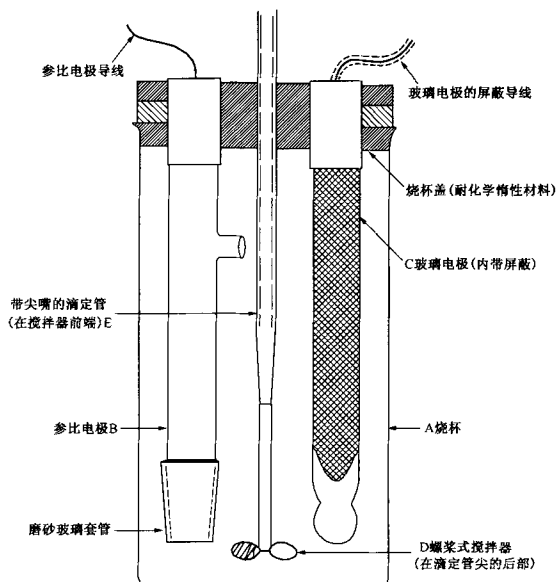


图 1 电位滴定池

6.1 电位滴定仪：手动、自动均可，具有定时、定量滴加功能(见附录 A)。

6.1.1 滴定仪必须能自动或手动按如下方式控制滴定剂的滴加速度：每次滴加滴定剂必须定量；当一次滴加 0.1mL 后必须经过 90s 的时间间隔再进行下一次滴加，此过程重复进行直到滴定结束。

6.1.2 对于自动滴定，每次 0.1mL 的滴加量应精确到 $\pm 0.001\text{mL}$ ；对于手动滴定，需精确到 $\pm 0.005\text{mL}$ 。自动滴定管需要较高的滴加精度，因为自动滴加到终点时，整个过程所耗的滴定剂量是每次滴加量的总和。而手动滴定管则直接从刻度上读数。

- 6.2 玻璃指示电极： $0 \leq \text{pH} \leq 14$ ，通用。
- 6.3 参比电极¹⁾：饱和甘汞电极或银/氯化银电极，内管和外管充满了饱和氯化锂异丙醇溶液或饱和氯化钾异丙醇溶液。
- 6.4 滴定管：10mL、25mL。
- 6.5 微量滴定管：2mL、3mL、5mL。
- 6.6 烧杯：150mL、250mL。
- 6.7 量筒：10 mL、100mL、250mL、1000mL。
- 6.8 容量瓶：1L。

7 试剂与材料

7.1 试剂

除另有说明外，全部试验用的试剂均为分析纯试剂，水均符合 GB/T 6682 中三级水的标准。

- 7.1.1 盐酸：密度(20℃)为 1.09 kg/L。
- 7.1.2 氢氧化钾。
- 7.1.3 氯化钾。
- 7.1.4 异丙醇。
- 7.1.5 2,4,6-三甲基吡啶[(γ -可力丁)， $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$]

应符合下列要求：

沸点：168 ~ 170℃

颜色：无色

折光率 n_D^{20} ：1.4982 ± 0.0005

警告：有毒。

- 7.1.6 间硝基苯酚($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$)应符合下列要求：

熔点：96 ~ 97℃

颜色：淡黄色

警告：有毒。

- 7.1.7 甲苯。

警告：有毒。使用时应在通风橱中进行。

- 7.1.8 三氯甲烷(氯仿)。

警告：是一种有毒和致癌物质。

- 7.1.9 邻苯二甲酸氢钾：基准试剂。

- 7.1.10 铬酸洗液。

警告：可引起严重烧伤，是一种致癌物和强氧化剂。

7.2 材料

滤纸，脱脂棉，镊子，筛网孔径为 154 μm 。

8 试验准备

8.1 溶液及溶剂的配制

- 8.1.1 滴定溶剂：在一个棕色试剂瓶中，将 30mL 水加入到 1 L 异丙醇中，充分混合后加入甲苯和三氯甲烷各 1L，再充分混匀。

采用说明：

1) ASTM D4739—1996 中参比电极内液仅为饱和氯化锂异丙醇溶液。

8.1.2 氢氧化钾异丙醇标准溶液(0.1mol/L):称取6g氢氧化钾加入到1L异丙醇中,煮沸后加入适量氢氧化钡¹⁾,煮沸10min,将溶液静置二天,然后将上层清液吸出,溶液存放在耐化学腐蚀瓶中。为避免空气中二氧化碳干扰,可装碱石棉或碱石灰干燥管。标定时将邻苯二甲酸氢钾溶于无二氧化碳水中,用电位滴定法确定终点,经常标定(一般为一个月),以确保标定误差并不大于0.0005mol/L。

8.1.3 氢氧化钾异丙醇标准溶液(0.2mol/L):称取12~13g氢氧化钾,溶于1L异丙醇中;制备、贮存与标定和8.1.2相同。

8.1.4 盐酸异丙醇标准溶液(0.1 mol/L):取9mL盐酸(20℃时密度为1.09kg/L)与1L异丙醇混合。用125mL无二氧化碳水稀释约8mL(精确到0.01mL)0.1mol/L氢氧化钾异丙醇标准溶液,以此稀溶液为滴定剂,用电位滴定法标定上述的盐酸异丙醇标准溶液。定期标定(一般为一个月)以确保标定误差并不大于0.0005mol/L。

8.1.5 盐酸异丙醇标准溶液(0.2mol/L):取18mL盐酸(7.1.1)与1L异丙醇混合。标定与8.1.4相同。

8.1.6 甘汞电极内液:制备饱和氯化锂异丙醇溶液或饱和氯化钾异丙醇溶液。

8.1.7 缓冲溶液母液A:准确称取 $24.2g \pm 0.1g$ 的2,4,6-三甲吡啶(γ -可力丁),并移至已加有100mL异丙醇的1L容量瓶中,用250mL量筒量取 $\frac{150}{M_1} \pm 5mL$ 的0.2mol/L盐酸异丙醇标准溶液(M_1 是已标定好的盐酸异丙醇标准溶液的准确浓度),在不断摇动下加入容量瓶中,用异丙醇稀释到1000mL,混合均匀。使用期为二周。

8.1.8 缓冲溶液母液B:准确称取 $27.8g \pm 0.1g$ 的间硝基苯酚,并加到已加有100mL异丙醇的1L容量瓶中。用250mL的量筒量取 $\frac{50}{M_2} \pm 1mL$ 0.2mol/L氢氧化钾异丙醇标准溶液(M_2 是已标定好的氢氧化钾异丙醇标准溶液的准确浓度)在不断摇动下加入容量瓶中,再用异丙醇稀释至1000mL,混合均匀。使用期为二周。

8.1.9 非水酸性缓冲溶液:取10mL缓冲溶液母液A加入到100mL滴定溶剂中,使用期为1h。

8.1.10 非水碱性缓冲溶液:取10mL缓冲溶液母液B加入到100mL滴定溶剂中,使用期为1h。

8.2 电极体系的准备

8.2.1 电极的维护和保养——玻璃电极每隔一段时间(在连续使用时,至少每周一次)插入冷铬酸洗液中清洗一次(见注)。参比电极中的饱和氯化锂异丙醇电解液或饱和氯化钾异丙醇电解液至少每周换充一次,每次充到加入口处,并确保饱和氯化锂异丙醇电解液或饱和氯化钾异丙醇电解液中始终有氯化锂或氯化钾固体结晶析出。在滴定过程中要始终保持参比电极中电解液的液面高于滴定杯中的液面。不用时,把玻璃电极的下半部插入蒸馏水中,把参比电极下半部插入饱和氯化锂异丙醇电解液或饱和氯化钾异丙醇电解液中,在两次滴定之间相隔较长时间时,绝不允许把两个电极仍插在滴定溶液中。

注:这一点在滴定曲线上选择终点时不太重要,但在以非水酸性缓冲溶液的电位作为滴定终点时,则显得尤为重要。

8.2.2 电极的准备——电极在使用前后,要用净布或柔软的吸水性薄纸抹干玻璃电极,并用水漂洗。用干布或软纸擦拭套管的磨砂面,轻轻地把套管复位,排出几滴电极内液浸润套管磨砂面,并牢牢固定于原位,然后用水漂洗电极。在每次滴定前,把准备好的电极在水中浸泡至少5min,然后用于布或软纸擦去残存的水。

8.2.3 电极的检测——新的电极、久置的电极以及新安装的电位滴定仪首次使用时都要进行电极电位的检测:把100mL滴定溶剂和1.0~1.5mL的0.1mol/L的氢氧化钾异丙醇标准溶液充分混匀后,将电极对插入此溶液中;之后将电极对取出清洗后再插入非水酸性缓冲溶液中,读取二者的电位差应

采用说明:

1] ASTM D4739—1996 中在配制氢氧化钾异丙醇标准溶液时,没有加入氢氧化钡。

大于 0.480V 时, 此电极对方可使用。

8.3 仪器的校正

8.3.1 测定与滴定终点相对应的非水缓冲溶液的电位或 pH 值——为了能正确地选择终点, 对每个电极对都要进行日常的检测与校正。分别读取测定碱值时所用非水酸性缓冲溶液的电位和测定强碱值时所用的非水碱性缓冲溶液的电位。

8.3.2 如 8.2.2 中所述准备好电极后插入相应的缓冲溶液中, 搅拌 5min, 保持缓冲溶液的温度在滴定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内。读取电位值, 如果在滴定曲线上看不到拐点, 就可以把在酸性缓冲溶液中测得电位值作为电位滴定碱值的终点; 把在碱性缓冲溶液中测得电位值作为测定强碱值的终点。

8.4 用过油样的预处理

8.4.1 由于用过油样中的沉积物呈酸性、或碱性、或吸附了油样中的酸性或碱性物质, 因此, 采样时应严格遵守采样规程。否则所采的试样不具代表性, 从而引入较大的测定偏差。

注: 当试样在贮存中有明显变化时, 从润滑系统采样后, 应立即进行测定, 并注明采样和测定日期。

8.4.2 为使试样中的沉积物均匀地分散, 应将试样在 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下加热并搅拌。如果容器中的试样量超过容器体积的四分之三时, 应转移试样至清洁的玻璃瓶中, 该瓶的体积要比试样的体积至少大三分之一。在试样转移时, 应彻底地摇动使得原容器中的沉积物全部转移出来。

注: 当试样无明显的沉积物时, 上述的加热步骤可以省略。

8.4.3 为了除去试样中沉积的大颗粒物质, 当试样沉积物均匀分散开来以后, 把部分或全部试样通过孔径为 $154\mu\text{m}$ 的筛网进行过滤。

9 试验步骤

9.1 估计试样碱值, 并按式(1)估算所需的试样量 $A(\text{g})$:

$$A = 7/B \dots\dots\dots (1)$$

式中: B ——碱值的预计值。

分析时, 试样量最多为 5g, 最少为 0.1g, 称量的精度要求如表 1。

表 1 试样的称量精度

试样的称取量, g	称量精度, g
1 ~ 5	0.005
0.1 ~ 1	0.002

9.2 在一个称好试样的 250mL 的烧杯中, 加入 125mL 滴定溶剂。如 8.2.2 中所述准备好电极, 把烧杯置于滴定台上, 调整好位置, 然后把电极对插入滴定溶液中。开始搅拌, 搅拌速度尽可能大, 但不能有溶液飞溅或气泡产生。

9.3 选择合适的滴定管, 并装入 0.1mol/L 盐酸异丙醇标准溶液, 把滴定管固定在滴定池上。小心地把滴定管尖端插入滴定容器中的液面以下 25mm 处, 记下滴定管中的初始体积和此时的电位值(或 pH 值)。

9.4 滴定——对大多数用电位滴定法测定碱值的过程来说, 盐酸和碱性物质的反应进行得非常缓慢, 因此, 这些滴定不易达到平衡, 所以为了获得良好的测定精度, 规定的滴定条件一定要严格遵守。

9.4.1 不论是手动或自动滴定, 在滴定过程中, 必须定时定量地滴加滴定剂, 即每相邻两次滴加滴定剂之间必须间隔 90s, 每次滴加量为 0.1mL 0.1mol/L 的盐酸异丙醇标准溶液, 在 90s 间隔结束时读下电位值。如此一直滴到电位超过相对于酸性缓冲溶液电位 100mV 为止。

手动或自动地绘出滴定剂滴加量对电位读数的曲线, 按 10.1 中所述确定终点。

9.4.2 在滴定结束后，移去滴定杯，先后用滴定溶剂、水、滴定溶剂依次漂洗电极和滴定管尖部。(在进行下一次滴定时，用蒸馏水浸泡电极至少 5min)。不用时，将玻璃电极存放在去离子水或蒸馏水中，把参比电极浸泡在饱和氯化铯异丙醇或饱和氯化钾异丙醇溶液中(见 8.2.1)。

9.4.3 空白滴定——对每一批样品，都要做等量滴定溶剂(与溶解样品时所用滴定溶剂的量相同)的空白滴定。对于碱性的空白滴定，每次滴加 0.05mL 0.1mol/L 盐酸异丙醇标准溶液，每间隔 90s 滴加一次，直到电位超过相对于酸性缓冲溶液电位 100mV 时为止。对于强碱性的空白滴定，用氢氧化钾异丙醇标准溶液同上滴定，直到电位超过相对于碱性缓冲溶液电位 100mV 时为止。

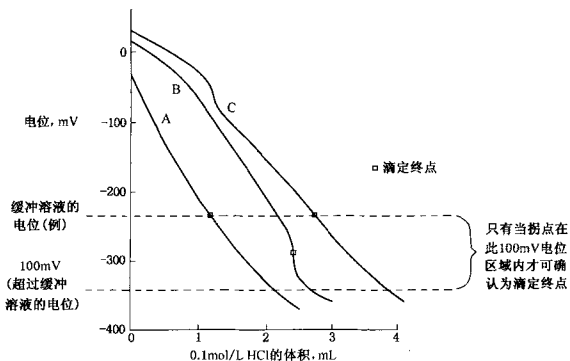
10 计算

10.1 如果拐点(见注)出现在缓冲溶液电位和超过缓冲溶液电位 100mV 的电位之间，记下这个拐点作为滴定终点。如果拐点没有出现在这个电位区域中，则把曲线上酸性缓冲溶液电位对应的点作为滴定终点。参见图 2 中的例子，选择终点。

注：如下表例子所示，对于至少 5 次滴加，我们可测得 5 个连续电位差 Δ ，通常把所测得的 Δ 值中最大的一个确认为拐点：

滴定剂量, mL	电位差 Δ , mV
1.8	8.3
1.9	10.7
2.0	11.3
2.1	10.0
2.2	7.9

最大的电位差 Δ 值至少应为 5mV，并且最大的 Δ 值与第一个和最后一个 Δ 值之间相差最少也应为 2mV，如在此例中， $\Delta = 11.3$ 为滴定终点。



A—没有拐点的滴定曲线，把缓冲溶液的电位作为滴定终点；B—在图中指示的电位区域内有拐点的滴定曲线，把拐点作为滴定终点；C—拐点出现在缓冲溶液的电位之前，没有出现在此电位区域内，把缓冲溶液的电位作为滴定终点

图 2 在滴定曲线上确定滴定终点的典型例子

10.2 按式(2)、式(3)计算试样的碱值和强碱值(mgKOH/g)：

$$\text{碱值} = \frac{(A - B) \cdot M \times 56.1}{W} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{强碱值} = \frac{(C \cdot M + D \cdot m) \times 56.1}{W} \dots\dots\dots (3)$$

式中： A ——滴定试样至终点或非水酸性缓冲溶液电位值时，所消耗盐酸异丙醇标准溶液的体积，mL；
 B ——相应于 A 的空白值，mL；
 M ——盐酸异丙醇标准溶液的浓度，mol/L；
 W ——试样的质量，g；
 C ——滴定试样至非水碱性缓冲溶液电位时所消耗盐酸异丙醇标准溶液的体积，mL；
 D ——相应于 C 的终点进行空白滴定时所消耗氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积，mL；
 m ——氢氧化钾异丙醇标准溶液的浓度 mol/L。

11 精密度

11.1 碱值的精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

注：本方法碱值的精密度适用范围为 0.5~70mgKOH/g。

11.1.1 重复性——同一操作者，用同一仪器，对相同试样进行测定所得两个结果之差，不应超过其平均值的 10.4%。

11.1.2 再现性——不同的实验者在不同的实验室所得两个独立有效的试验结果之差不应超过其平均值的 21.1%。

11.2 强碱值的精密度——用于测强碱值的情况很少，因此测强碱值的精密度未做考察。

附录 A

(标准的附录)

仪 器

A1 手动滴定仪组成部分

A1.1 电位计——当玻璃电极和参比电极间的电阻介于 $0.2 \sim 20\text{M}\Omega$ 时，电位计的精度为 $\pm 0.005\text{V}$ ，灵敏度为 $\pm 0.002\text{V}$ ，量程至少为 0.5V 。玻璃电极的表面暴露部分，玻璃电极的导线，滴定台或电位计要接地以避免静电场对电位读值的干扰。理想的仪器应包括有特定量程、精确度、灵敏度的可连续读数的电子伏特计。为此，设计要求当电阻为 $1000\text{M}\Omega$ 的电极体系接到伏特计的接线柱上时，输入电流小于 $5 \times 10^{-12}\text{A}$ ；并且需要配备理想的接线柱，当此接线柱接上屏蔽线并与玻璃电极相接时，没有来自外部静电场的干扰。

A1.2 滴定杯——用硼硅酸盐玻璃制成的 250mL 烧杯，或其他适宜的滴定杯。

A1.3 搅拌器——磁力搅拌器比较理想。如果用电动搅拌器，则必须接地，以消除在滴定过程中电位计读数一直存在的误差。

A1.4 滴定台——能如图 1 中所示支撑电极、搅拌器、滴定管的实验台。比较合适的布置安装方式是当移动滴定杯时，电极、搅拌器、滴定管不会对其构成影响。

A2 自动电位滴定系统需符合 A1.1 中的要求，并具备下述的技术操作性能

A2.1 滴加量能够自动控制，每相邻两次滴加之间的时间间隔为 90s ，每次滴加量均为 $0.100\text{mL} \pm 0.001\text{mL}$ 。

A2.2 通常用马达驱动，能等量滴加的滴定管，精度为 $\pm 0.001\text{mL}$ 。

A2.3 整个滴定过程中，每次滴加量与相应的电位变化关系曲线可连续打印出来。

附录 B

(提示的附录)

缩短滴定时间

B1 由于滴定反应和电位平衡通常较慢，因此，在测定碱值时我们所选用的 $90\text{s}/\text{次}$ 的滴加过程导致每个样品都要花较长的滴定时间。而事实上，我们可以缩短滴定时间，即在滴定开始时，可以较快滴加，直到距缓冲溶液电位有 25mV 时，再以 $90\text{s}/\text{次}$ 的滴加速度滴加到滴定过程结束。

B2 在很多情况下，碱值的精密密度未做最高要求。在这些情况下，用把样品量减半的方式来缩短滴定时间。

注：以上两种实验方法的精密密度未做考察，但预计对精密密度影响不大。