



中华人民共和国国家标准

GB/T 18609—2001
neq ISO 6619:1988

原油酸值的测定 电位滴定法

Standard test method for acid number of
crude oil by potentiometric titration

2001-12-30 发布

2002-08-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准非等效采用国际标准 ISO 6619:1988《石油产品和润滑油——中和值——电位滴定法》。由于原油与石油产品的物理性质和化学性质不同,在内容上,对原标准中与原油情况不相适应之处进行了如下主要改动:

- 1 原标准适用范围“石油产品和润滑油”,改成本标准的“原油”。
- 2 原标准中有关测定用溶剂改为甲苯、异丙醇、四氢呋喃和少量水组成的混合溶剂。
- 3 原标准中测定石油产品或润滑油的强酸值,本标准不测强酸值。
- 4 原标准中电极测试使用的非水酸性缓冲溶液改为 pH=4.00 的缓冲溶液。

本标准由中国石油天然气集团公司提出。

本标准由中国石油规划总院归口。

本标准起草单位:石油大学(华东)。

本标准主要起草人:范维玉、刘兴玉、南国枝、陈树坤、杨孟龙。

中华人民共和国国家标准

原油酸值的测定 电位滴定法

GB/T 18609—2001
neq ISO 6619:1988

Standard test method for acid number of
crude oil by potentiometric titration

1 范围

本标准规定了采用电位滴定法测定原油酸值的方法。

本标准适用于测定水的质量分数小于1%的原油中离解常数大于 10^{-9} 的酸性组分。酸值的测定范围大于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

- GB/T 260—1977(88) 石油产品水分测定法
- GB/T 2538—1988 原油试验法
- GB/T 4756—1998 石油液体手工取样法
- GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8929—1988 原油水含量测定法(蒸馏法)

3 术语

本标准采用下列定义。

酸值 acid number。

每克原油被中和到滴定终点时所需氢氧化钾的质量。单位为 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

4 方法提要

将试样溶解在由甲苯、异丙醇、四氢呋喃和少量水组成的溶剂中,在使用玻璃电极和甘汞电极的电位滴定仪上,用氢氧化钾异丙醇标准溶液滴定。以电位计读数对滴定剂体积做图,取曲线的突跃点为滴定终点,计算原油的酸值。曲线上无明显突跃点时,终点取非水碱性缓冲溶液在电位计上相应的读数。

5 试剂与材料

5.1 试剂

- 5.1.1 蒸馏水:三级实验室用水(GB/T 6682)。
- 5.1.2 氢氧化钾:粒状。
- 5.1.3 氯化钾:优级纯。
- 5.1.4 氢氧化钡:粉末状。

- 5.1.5 异丙醇。
- 5.1.6 四氢呋喃。
- 5.1.7 甲苯。
- 5.1.8 间-硝基苯酚:浅黄色,熔点 $96^{\circ}\text{C}\sim 97^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.1.9 邻苯二甲酸氢钾:基准试剂。

5.2 滴定溶剂

将 500 mL 甲苯(5.1.7)、250 mL 四氢呋喃(5.1.6)、5 mL 水(5.1.1)加到 245 mL 异丙醇(5.1.5)中,混合均匀。滴定溶剂应在每天使用前测定空白值。

5.3 标准溶液

5.3.1 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液

称取 6 g 氢氧化钾(5.1.2)加到盛有 1 L 异丙醇的 2 L 烧瓶中,在不断搅拌下缓慢煮沸回流约 10 min,使氢氧化钾全部溶解。然后加入 2 g~3 g 氢氧化钡(5.1.4),继续煮沸约 10 min。将溶液静置两天,滤出上层清液,滤液存放在耐化学腐蚀的瓶中,避免与软木塞、橡胶或可皂化油脂接触。为了避免与空气中的二氧化碳接触,最好用装有碱石灰或碱石棉的防护管防护。

用电位滴定法对氢氧化钾异丙醇溶液进行标定:称量 0.1 g~0.15 g 邻苯二甲酸氢钾(5.1.9,在 105°C 干燥 2 h),精确到 0.000 2 g,并溶解在约 100 mL 新煮沸过的水中,在电位滴定仪上用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇溶液进行滴定。应经常对该溶液进行标定,当溶液浓度变化超过 $0.000 5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,就应采用新标定的浓度值。

5.3.2 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液

称取 12 g~13 g 氢氧化钾,溶在 1 L 异丙醇中,制备、贮存和标定与本标准 5.3.1 相同,标定时用 0.2 g~0.3 g 邻苯二甲酸氢钾,精确称量到 0.000 2 g,溶解在约 100 mL 新煮沸过的水中。

5.4 缓冲溶液

5.4.1 缓冲溶液 A

称取 $27.8\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$ 间-硝基苯酚(5.1.8),并加到盛有 100 mL 异丙醇的 1 L 容量瓶中。取 $50\text{ mL}\pm 1\text{ mL}$ 的 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液(c_1 是已标定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,用异丙醇稀释到刻度线并充分摇匀。使用期为一个月。

5.4.2 非水碱性缓冲溶液:取 10 mL 缓冲溶液 A 加入到 100 mL 滴定溶剂中。在 1 h 内使用。

5.4.3 pH 为 4.00 的缓冲溶液

称取邻苯二甲酸氢钾 $10.21\text{ g}\pm 0.01\text{ g}$,溶于适量蒸馏水中,在容量瓶中稀释至 1 L。

5.5 筛网:孔径为 0.147 mm (100 目)。

6 仪器设备

电位滴定装置如图 1 所示。

6.1 手动滴定装置

6.1.1 电位滴定仪:pHS-3C 型数字 pH 计或 pHS-2 型酸度计,或其他同等性能仪器。

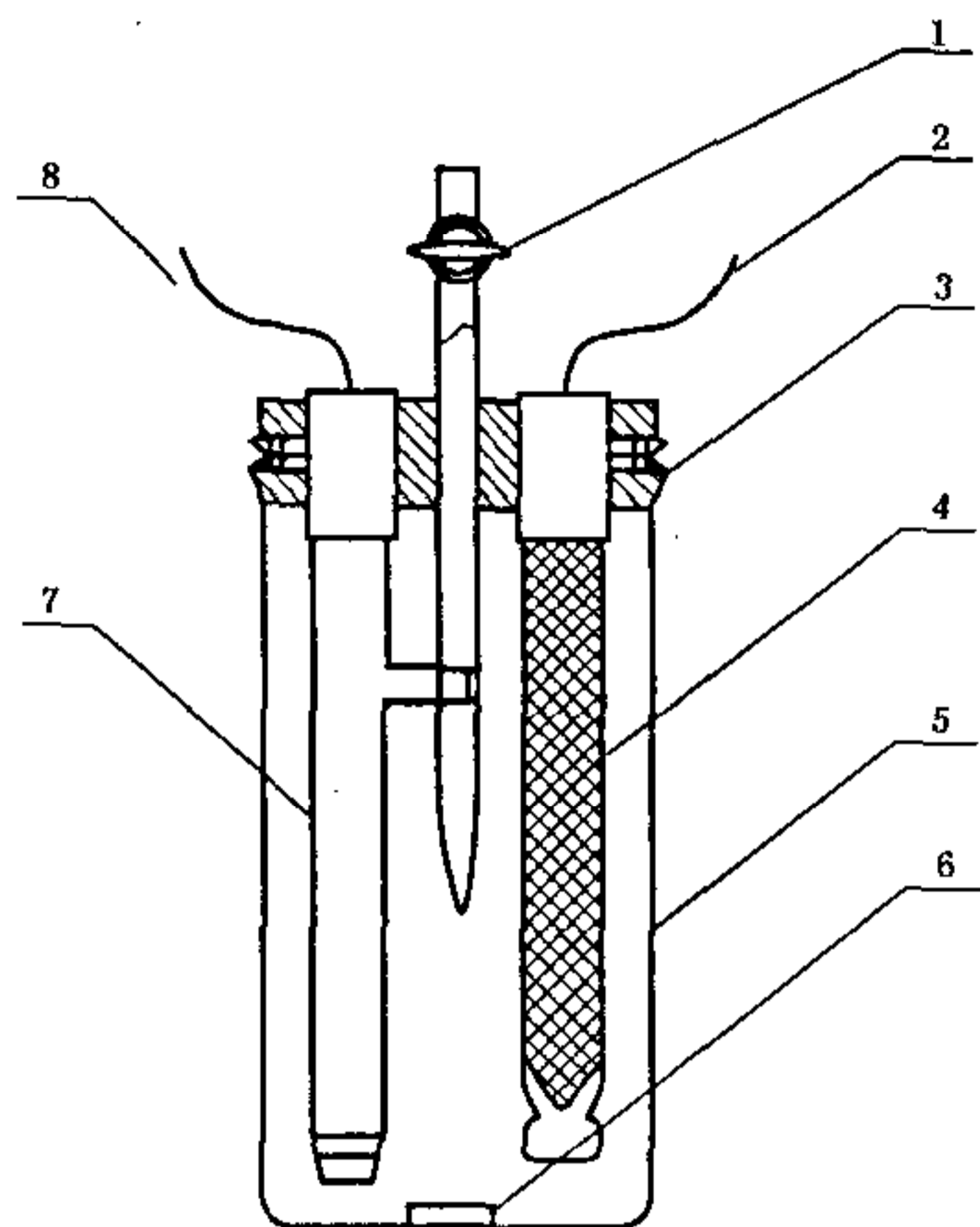
6.1.2 玻璃电极:231 型。

6.1.3 甘汞参比电极:直型或 232 型。

6.1.4 搅拌器:磁力搅拌器。

6.1.5 滴定管:10 mL,分度 0.05 mL;5 mL,分度 0.02 mL。滴定管下端口与考克之间长度应为 100 mm~130 mm。滴定管上端应装有碱石灰或其他吸收二氧化碳物质的防护管,以保护滴定管内的氢氧化钾异丙醇标准溶液。

6.1.6 滴定烧杯:250 mL。



1—滴定管；2—屏蔽式玻璃电极引线；3—电极固定板；4—玻璃电极；
5—烧杯；6—搅拌子；7—参比电极；8—参比电极引线

图 1 电位滴定装置示意图

6.2 自动滴定装置

自动滴定系统通常应符合 6.1 和如下技术要求。

6.2.1 具有专门的电位平衡功能。能根据曲线斜率的变化自动调整滴定速度。在滴定过程中，能控制滴定速度小于 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。临近突跃点和非水碱性缓冲溶液终点时，滴定速度以 $0.05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。

6.2.2 可控马达驱动的滴定管精度为 $\pm 0.01 \text{ mL}$ 。

6.2.3 在滴定过程中，连续记录所滴加标准溶液的体积和相应的电位值。

6.3 电极系统的准备

6.3.1 电极的维护

6.3.1.1 玻璃电极：玻璃电极应在蒸馏水中浸泡 24 h 后方可使用。隔一段时间（连续使用时，每周至少一次），把玻璃电极浸入冷的铬酸洗液中清洗（为了防止损坏电极，浸入铬酸洗液时间不应超过 5 min），也可用一种合适的清洁剂代替铬酸洗液。

6.3.1.2 甘汞参比电极：至少每周一次将甘汞参比电极内的氯化钾（5.1.3）电解液排出，并重新注满新鲜的饱和氯化钾溶液。应确认有氯化钾结晶存在。使用期间应保持电解液的液位高于滴定烧杯的液位。

6.3.2 电极的准备

使用前后，应将电极清洗干净。

在两次滴定之间，应将电极在水中浸泡至少 5 min，且用滤纸将电极下端的水吸干。

玻璃电极不用时，应将其下半段浸入水中。在两次滴定之间，电极不能在滴定溶剂中浸没较长时间。

6.4 电极的测试

新电极、久用的和新装的电极都应检测电位计/电极组合系统：把电极浸入充分搅拌的 100 mL 滴定溶剂和 1.0 mL~1.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液的混合溶液中，测其电位。然后将此电极浸入 pH 为 4.00 的缓冲溶液中，测其电位。当以上两种溶液的电位之差大于 480 mV 时，表明电位计/电极组合系统可以使用。

7 油样

7.1 取样

按 GB/T 4756 进行。

7.2 油样脱水及含水量的测定

油样脱水至水的质量分数小于 1%，油样脱水按 GB/T 2538—1988 第 4 章的要求进行。含水量测定按 GB/T 260 或 GB/T 8929 进行。

7.3 油样脱机械杂质

视原油的凝点，将油样或熔化后的油样搅拌均匀，用孔径为 0.147 mm 的筛网(5.5)过滤适量油样，以除去大颗粒的杂质。

注：当油样无明显的机械杂质时，7.3 可以省略。

8 试验步骤

8.1 非水碱性缓冲溶液电位值的测定

把电极浸入非水碱性缓冲溶液，搅拌 5 min，缓冲溶液的温度与滴定试样的温度差值不能大于 2℃。读取此溶液电位值。

8.2 试样的滴定

在滴定烧杯中，按表 1 的规定从油样(7.2 或 7.3)中称取试样后，加入 125 mL 滴定溶剂，再放入一个搅拌子，把烧杯放在滴定架上并调整其位置使电极约浸没一半。开动搅拌器，剧烈搅拌(以不溅出溶液或搅进空气气泡为度)，使试样完全溶解(较难溶解的试样须搅拌 8 min 以上)。

表 1 试样的称样量

| 酸值/(mg·g ⁻¹) | 试样量/g | 称量的精度/g |
|--------------------------|-----------|---------|
| 0.05~1.0 | 20.0±2.0 | 0.10 |
| 1.0~5.0 | 5.0±0.5 | 0.02 |
| 5~20 | 1.0±0.1 | 0.005 |
| 20~100 | 0.25±0.02 | 0.001 |
| 100~250 | 0.1±0.01 | 0.000 5 |

在滴定管中装入 0.1 mol·L⁻¹氢氧化钾异丙醇标准溶液，并把滴定管放在滴定装置的合适位置，以确保滴定管尖浸没在滴定烧杯溶液里约 25 mm，记下初始滴定管读数和电位计读数(电动势)。

8.2.1 手动电位滴定法

8.2.1.1 加入适量的 0.1 mol·L⁻¹氢氧化钾异丙醇标准溶液，待电位恒定后，记录滴定管和电位计读数。

注：当电位变化小于每分钟 5 mV 时，可认为电位恒定。这可能意味着当加入 0.05 mL 增量时，电位变化每 100 mV 等待大约 1~2 min，0.1 mL 增量需要 3~5 min。

8.2.1.2 根据电位变化情况，决定每次加入 0.1 mol·L⁻¹氢氧化钾异丙醇标准溶液的量。当每滴加 0.1 mL 标准溶液，电位变化大于 30 mV 时(如滴定刚开始和发生突跃处)，则每次加入量改为 0.05 mL。当每滴加 0.1 mL 标准溶液，电位变化小于 30 mV 时，则每次加入量可大于 0.1 mL，但此量不能使电位变化大于 30 mV。

8.2.1.3 以这种方式滴定，直到每加入 0.1 mL 的氢氧化钾异丙醇标准溶液电位变化小于 5 mV，且电位表明被滴定溶液比非水碱性缓冲溶液的碱性更大为止。

8.2.1.4 移去滴定溶液,先用滴定溶剂,再用异丙醇,最后用蒸馏水冲洗电极和滴定管尖。下一次滴定前,电极在水中至少浸泡 5 min,以恢复玻璃电极的水化膜。电极不用时应浸泡在蒸馏水中。如果发现电极被污染,按 6.3 进行处理。

8.2.2 自动电位滴定法

8.2.2.1 调整仪器装置使其达到 8.2.1.1 注释的要求,建立起如手动滴定时的电位平衡模式,或者控制小于 $0.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的滴定速度。当经过突跃区或对应于标准非水碱性缓冲溶液的终点时,控制以 $0.05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度进行滴定。

8.2.2.2 按自动滴定方式进行滴定并记录电位曲线。

8.2.2.3 按该方式,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液滴定直至电位不变[例如,每滴加 0.1 mL 氢氧化钾溶液,电位变化小于 5 mV (自动滴定终点)],或直到滴定溶液的电位读数比新制备的非水碱性缓冲溶液的电位读数更大(预先选择的终点,这表明滴定溶液已超过非水碱性缓冲溶液的碱性)。

8.2.2.4 在滴定完成时,先用滴定溶剂,再用异丙醇,最后用蒸馏水冲洗电极和滴定管尖。下一次滴定前,电极在水中至少浸泡 5 min,以恢复玻璃电极的水化膜。电极不用时应浸泡在蒸馏水中。如果发现电极被污染,按 6.3 进行处理。

8.3 空白试验

每批试样进行一次 125 mL 滴定溶剂的空白滴定试验。手动滴定时,以每次 0.02 mL 的增量加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液,当电位计读数恒定后,记录电位值和滴定管读数。自动滴定时,按 8.2.2 进行。

9 计算

测定结果以酸值表示。

9.1 手动滴定法:

以加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积对相应的电位计读数绘图(见图 2)。只有在明显的突跃点最靠近新制备的非水碱性缓冲溶液电位值时,才将其记作终点。如果突跃不太清晰或没有突跃出现(见图 2,曲线 B),则用非水碱性缓冲溶液电位值记为终点。

注:一个突跃点通常通过检查几个连续的 0.05 mL 增量的氢氧化钾溶液,每个产生大于 15 mV 的电位值变化和比以前或随后的同样大小的增量的那些产生至少大于 30% 的电位来确认。通常,明确的突跃点只能在应用同样大小的增量区域辨别。也可用作曲线的软件画出体积与电位值的曲线图,再画出一阶微分图,看是否有拐点来判断体积与电位值曲线图的突跃点。

9.2 自动滴定法:

按照 9.1 的方法在 8.2.2 得到的曲线上标记终点(见图 2)。

9.3 酸值用下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_0) \times c_2 \times 56.1}{m}$$

式中: X ——酸值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

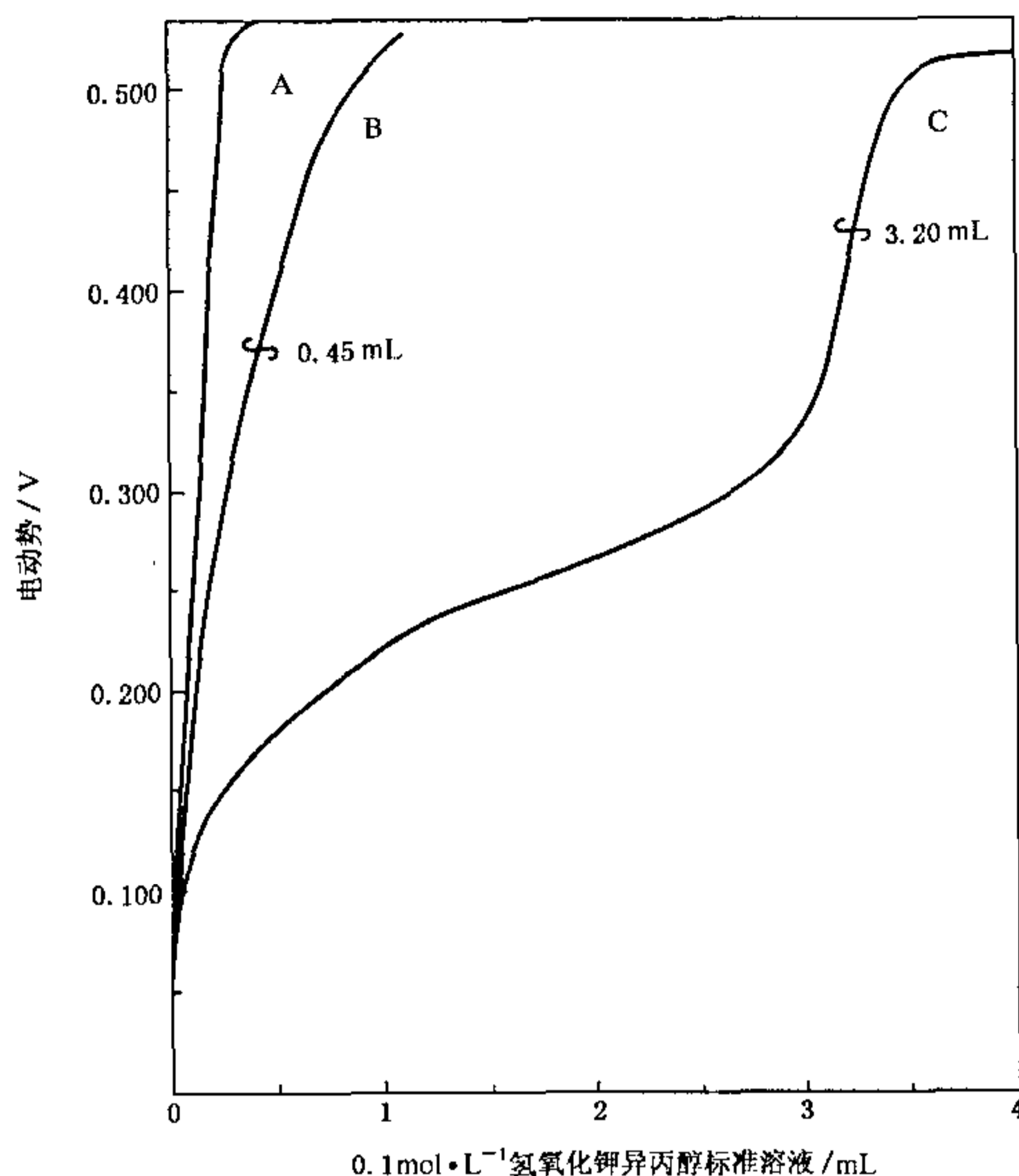
V_1 ——滴定试样到终点时所消耗的氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积, mL ;

V_0 ——滴定空白到终点时所消耗的氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积, mL ;

c_2 ——氢氧化钾异丙醇标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——试样的质量, g ;

56.1——氢氧化钾的摩尔质量, g/mol 。



A—空白试验的滴定曲线；
 B—20.24 g 某原油的滴定曲线。因为没有明显的突跃点出现，终点选择在由非水碱性缓冲溶液得到的电位计读数；
 C—5.22 g 某原油的滴定曲线。终点选择在曲线接近垂直的地方

图 2 电位滴定曲线示例

10 精密度

按下述规定，判断测试结果的可靠性(95%置信水平)。

10.1 重复性

同一操作者连续两次重复测定同一油样所得结果的相对偏差，不应大于表 2 所列数值。

表 2 酸值测定的重复性

| 滴定终点 | 按突跃点确定 | | 按缓冲溶液终点确定 | |
|--------|--------|------|-----------|------|
| | 手动滴定 | 自动滴定 | 手动滴定 | 自动滴定 |
| 相对偏差/% | 7 | 6 | 5 | 12 |

10.2 再现性

两个实验室测定同一油样所得结果的相对偏差，不应大于表 3 所列数值。

表 3 酸值测定的再现性

| 滴定终点 | 按突跃点确定 | | 按缓冲溶液终点确定 | |
|--------|--------|------|-----------|------|
| | 手动滴定 | 自动滴定 | 手动滴定 | 自动滴定 |
| 相对偏差/% | 20 | 28 | 39 | 44 |

11 报告

取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果，测定结果应保留三位有效数字。