

# 石油产品酸值电位滴定测定法

三七〇厂 孙级三

一二〇厂 崔仲姬

## 一、前 言

中和1克石油产品所需氢氧化钾的毫克数,称为石油产品的酸值。在测定酸值时,通常是按国家标准GB264—64进行,以指示剂颜色的变化来确定滴定终点。

用GB264—64方法测定某些深色石油产品的酸值时,由于被测溶液的颜色掩盖了指示剂颜色的变化,使得试验无法进行。有时,即使能勉强观察到指示剂颜色的轻微变化,但人为误差也很大。此外,在这一方法中,还有煮沸、回流和热滴定等较为繁琐的试验过程,而且碱性兰指示剂也经常失效,须进行专门处理。基于这些原因,很需要另选一种新的试验方法来代替指示剂法测定酸值。

在等当点附近发生明显变化的任一特性,都可用来作为确定滴定终点的方法。因此,除指示剂法外,还有许多其它方法可供选用。电位滴定是确定滴定终点的一种电滴定方法。在滴定过程中,它是通过浸在被测溶液中的指示电极电位的变化来指示滴定终点。

苏联国家标准ГОСТ1784—47和我国石油部标准SYB2603—59,即为石油产品酸值电位滴定测定法。我们在此基础上,进行了新的探索:

1. 对石油产品酸值电位滴定的基本原理进行了探讨和总结。

2. 自行设计和制造了汞-氧化汞电极,使结构大大简化和小型化,其大小与铂电极(213型)相近,使用和安装都很简便,从根本上改变了原苏联标准方法中那套庞大繁杂的电极结

构,从而解决了原电极安装和使用过程中所存在的问题。

3. 改进了测试装置。将原线路中的电阻,改成同检流计相匹配的分流器。这不仅能保证检流计在使用过程中不致因电流过大而损坏,而且扩大了测试范围。

经改进后的酸值电位滴定法,同国家标准GB264—64指示剂法相比,具有以下特点:

1. 由于不用观察指示剂颜色的变化来确定滴定终点,从而解决了深色石油产品酸值难于测定的问题。

2. 消除了指示剂法因判断指示剂颜色变化所产生的人为误差,使试验结果更为准确可靠。

3. 操作简便,省去了指示剂法中煮沸、回流、热滴定以及处理指示剂等步骤,大大缩短了试验时间。

美、英标准ASTM D664—58、IP177/64、日本标准JIS K2502—68、苏联标准ГОСТ 11362—65,均系目前所采用的酸值电位滴定测定法。这些方法的测试原理,基本上相同。在测试过程中,用玻璃电极作为指示电极,用甘汞电极作为参比电极,以滴定曲线上的拐点作为滴定终点。该滴定曲线,是以所消耗KOH标准溶液的毫升数为横坐标,以玻璃电极的电位值或PH值为纵坐标来绘制的。当在滴定曲线上得不到明确的拐点时,则根据特制标准缓冲溶液所测得的PH值,作为滴定终点。由于这些方法采用了玻璃电极,其电阻值高达1000兆欧,因此必须利用放大装置来放大所测的电讯号,这就需要专用的精密仪器来测定终点。

此外, 玻璃电极还有较易破损和沾污等缺点。

我们所用的电位滴定方法, 是以醌氢醌电极作为指示电极。该电极没有玻璃电极那种高电阻, 因此不需要特殊的精密仪器, 而只需一般常用的镜式检流计来确定滴定终点。另外, 醌氢醌电极所用之铂电极, 也不象玻璃电极那样易于损坏和沾污。因此, 本方法同美、英、日、苏现行的石油产品酸值电位滴定测定方法相比, 仍具有一定的实用价值和优越性。

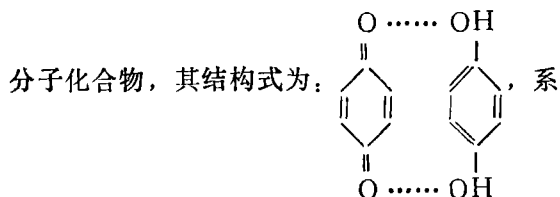
实践证明, 本方法还可用于树脂、清漆等材料酸值的测定。

## 二、基本原理

本方法是利用浸在被测溶液中的指示电极——醌氢醌电极, 在滴定过程中电位的变化来指示滴定终点。醌氢醌电极的参比电极, 是一个特制的汞-氧化汞电极, 在滴定过程中其电位的数值保持固定不变, 并刚好等于等当点时醌氢醌电极的电位。在等当点时, 两电极的电位差应等于零, 连通两电极的检流计应无电流通过, 检流计的指示光点处于零。因此, 在整个滴定过程中, 检流计指示光点的偏移应随着KOH标准溶液的滴入而逐渐减少, 当减至零, 并微微改变偏移方向时, 即为滴定终点。

### 1. 醌氢醌电极的作用原理

将铂电极置于含有醌氢醌的溶液中, 即组成醌氢醌电极, 是一个氧化还原电极。其中, 惰性金属铂只起电子的传递作用, 不参与电极反应。醌氢醌是苯醌和氢醌(对苯二酚)的等



暗绿色晶体, 有金属光泽。苯醌的结构式为  $\text{O}=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle=\text{O}$ , 分子式是  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ; 氢醌的结构式为  $\text{HO}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{OH}$ , 分子式是  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 。醌氢醌在溶液中离解为等分子的苯

醌和氢醌:



在电化学理论的论述中指出: 对于在电极上进行  $a\text{A} + b\text{B} + \cdots \rightleftharpoons l\text{L} + m\text{M} + \cdots + ne$  氧化还原反应的任何电极, 其电极电位(以当量氢电极为标准);

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{[\text{L}]^l [\text{M}]^m \cdots}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b \cdots} \quad (25^\circ\text{C})$$

式中:  $n$ —得失电子的数目;  $[\ ]$ —浓度,  $e$ —电子。实际上, 电极电位是由参与电极反应的组份的活度来决定, 而不取决于各组份的浓度。然而, 在电位滴定中, 浓度与活度的差异可忽略不计, 因此上式均以浓度代替了活度。由此可得, 醌氢醌电极的电位:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]} \quad (25^\circ\text{C})$$

因醌氢醌是等分子的苯醌与氢醌所组成, 故它们的浓度相等, 即

$$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2] = [\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]$$

上式则得:

$$E = E_0 + 0.0591 \lg [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C})$$

由此可见, 醌氢醌电极的电位随着氢离子浓度而改变。在滴定过程中, 它反映了氢离子浓度的变化过程, 是氢离子的指示电极。

为了消除醌氢醌电极的盐误差, 每20毫升溶液所加醌氢醌的量为50~100毫克, 以使被测溶液为醌氢醌所饱和。搅拌后, 过量的醌氢醌便沉于容器底部。

在碱性介质中, 氢醌易被氧化成褐色产物, 而具有一定的酸性, 可中和掉部分碱。因此, 在滴定过程中, 溶液要不断进行搅拌, 从而避免氢醌在KOH标准溶液滴进的局部地方被氧化, 以致影响试验结果。

### 2. 汞-氧化汞电极的工作原理

汞-氧化汞电极为一电位固定不变的参比电极, 其电极电位应与被测溶液等当点时醌氢醌电极的电位相等。

汞-氧化汞电极的电极反应:



其电极电位:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{HgO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Hg}][\text{OH}']^2} \quad (25^\circ\text{C})$$

因液体的汞、水和晶体氧化汞的浓度均可视为 1, 故由此可得:

$$E = E_0 - 0.0591 \lg [\text{OH}'] \quad (25^\circ\text{C})$$

因  $[\text{OH}']$  为一确定值, 故汞-氧化汞的电极电位也为一固定值, 并作为醌氢醌电极的参比电极。

Hg-HgO 电极中之氧化汞不能与酸性溶液相接触, 因为氧化汞将被溶解, 而汞离子与汞作用形成亚汞离子, 生成黑色的氧化亚汞沉淀。为了防止 HgO 与酸性溶液相接触, 并使 Hg-HgO 电极具有固定不变的电位, 便以 0.2N 氢氧化钠溶液充填于 HgO 周围, 再通过饱和氯化钾盐桥与被测溶液相接触。同时, 饱和的氯化钾盐桥还可尽量减少液面间的扩散电位, 以进一步保证 Hg-HgO 电极具有恒定不变的电位值。

HgO 受光的作用会缓慢地变为暗黑色, 因

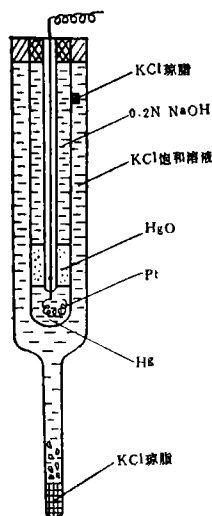


图 1

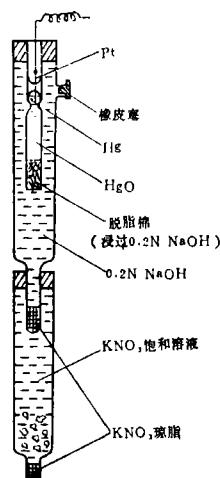


图 2

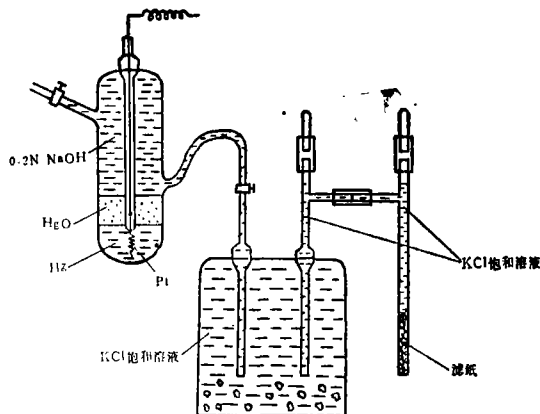


图 3

此在制备 Hg-HgO 电极时, 应尽量选用茶色玻璃, 或采取其它避光措施。

自行设计和制造的两 种汞-氧化汞电极形式如图 1、图 2 所示。图 1 之电极应始终保持直立状态, 平放后会 使电极失效。苏联国家标准 ГОСТ 1784-47 和我国石油部标准 SYB 2603-59 之汞-氧化汞电极称作比较半电池, 其结构形式如图 3 所示。

图 2 电极的外形尺寸, 可参照铂电极的大小选定, 这样应用起来要方便得多。由于氯离子对汞-氧化汞电极有一定的影响, 为了延长电极的使用寿命, 将图 2 电极的氯化钾改用硝酸

钾。自制电极中的KCl琼脂或KNO<sub>3</sub>琼脂,也可用石棉丝、滤纸、陶瓷砂芯和烧结石英砂之任何一种来代替。其中石棉丝和滤纸要用饱和的KCl或KNO<sub>3</sub>溶液浸润并塞紧,而陶瓷砂芯和烧结石英砂要与玻璃管壁烧结。

### 3. 溶剂的选用

石油产品的酸值是由环烷酸、羧酸、醇酸、苯酚和其它酸性化合物所决定的,其中以环烷酸为主。若以RCOOH来表示环烷酸和其它酸性有机化合物时,则滴定过程中的化学反应可表示为:



由于强碱和弱酸所生成的盐RCOOK极易水解,使反应可逆,因此滴定应该在有机介质中进行。本方法采用了苯-乙醇混合有机溶剂,该溶剂能从石油产品中较好地溶解出酸性物质,并用乙醇配制KOH标准溶液。

由上述原理可见,本方法不仅适用于石油产品酸值的测定,通过进一步实践,还可扩大其应用范围。

## 三、试 验 装 置

为了便于使用和安装,绘制了本方法所用试验装置的示意图,见图4。

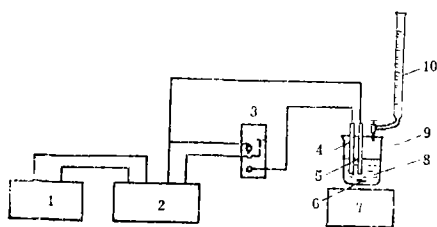


图 4

1—直流复射式检流计, AC9/2, 上海电表厂; 2—分流器, 其电阻应等于或略大于检流计的外临界电阻值; 3—行程开关, LX5-11, 上海第二机床电器厂; 4—铂电极, 213型, 上海电光仪器厂; 5—自制汞-氧化汞电极, 不用时, 浸于饱和氯化钾(或硝酸钾)溶液中, 其制备方法见附录1; 6—搅拌棒, 将一段铁丝装入玻璃管或聚乙烯塑料管中, 两端封闭即可; 7—电动磁力搅拌器; 8—被测溶液; 9—烧杯, 50~150毫升; 10—微量滴定管, 2毫升, 分度0.02毫升

## 四、试 验 方 法

### 1. 试剂

1) 0.05N氢氧化钾乙醇标准溶液。将分析纯的氢氧化钾溶于分析纯的无水乙醇中, 配成0.05N标准溶液, 并用砂心漏斗(滤板代号为G3)过滤上层清液。其滴定度的标定方法见附录2。

2) 苯-乙醇混合溶剂。在配制1000毫升溶剂时, 用500毫升分析纯的苯、495毫升分析纯的无水乙醇和5毫升蒸馏水混合制得。在测定空白值时, 若检流计的光点向碱性方向偏移, 则可在配制混合溶剂的容器中, 加入一滴极稀的盐酸溶液。这时, 再测空白值时, 检流计的光点, 就会向酸性方向偏移。

3) 靛氢醌, 分析纯。自制, 见附录3。

### 2. 测定

1) 用清洁干燥的烧杯称取试样1~2克, 称准至0.0002克。

2) 将40毫升苯-乙醇混合溶剂加入烧杯中。

3) 用苯-乙醇混合溶剂冲洗铂电极、汞-氧化汞电极的下端和搅拌棒, 然后将其放入被测溶液中。

4) 开动磁力搅拌器, 待搅匀后, 加入靛氢醌100~200毫克。

5) 将分流器分流开关由0调至适当位置, 自滴定管逐滴加入氢氧化钾标准溶液, 并间断而短时地按压行程开关的按钮, 注意观察检流计刻度上光点的偏移。在终点前, 检流计的光点只向某一方向偏移。在接近终点时, 检流计光点的偏移将逐渐减小, 直至检流计光点不显偏移, 并微微改变偏移方向时, 即为滴定终点。

6) 在同样条件下, 对苯-乙醇混合溶剂进行空白滴定。(在大量配制混合溶剂时, 测定一次空白值即可, 不必每次试验都测。)

### 3. 计算

若试样的酸值X,用毫克KOH/克来表示,

$$\text{则 } X = \frac{(V - V_0) \cdot T}{G}$$

式中: V——滴定被测溶液所消耗氢氧化钾溶液的体积,毫升;

$V_0$ ——滴定混合溶剂所消耗氢氧化钾溶液的体积,毫升;

T——氢氧化钾溶液的滴定度,毫克KOH/毫升;

G——试样的重量,克。

### 4. 精确度

1) 两次平行测定结果的差数,不应超过表1中允许值;

表 1

酸值, 毫克KOH/克	允许差数, 毫克KOH/克
$\leq 0.1$	0.02
$> 0.1 \sim \leq 1.0$	0.05
$> 1.0$	0.10

2) 以两次测定结果的算术平均值,作为试样的酸值。

## 五、结 论

1. 对本试验方法测定结果的重复性进行了试验,其结果如表2所示。

表 2

试 样 名 称	酸值, 毫克KOH/克	试验日期
20号航空润滑油	0.027	65.3.9
	0.028	65.3.11
10号航空液压油	0.0085	64.12.13
	0.0087	65.3.9

由表2可见,本方法测定酸值的重复性还是很好的,符合试验要求。

2. 本方法同国家标准GB264—64指示剂法进行了对比试验,其试验结果如表3所示。

表 3

试 样 名 称	酸值, 毫克KOH/克	
	指示剂法	电位滴定法
20号航空润滑油	0.016	0.014
20号航空润滑油	0.026	0.028
10号航空液压油	0.014	0.0087

从表3看出,本方法同GB264—64指示剂法所测结果基本上是一致的。由于10号液压油为红色,指示剂法的试验误差要大些,因此液压油的两个试验结果相差稍大,但仍符合两平行试验精确度的要求。

3. 本方法同国家标准GB264—64指示剂法相比,操作简便,大大缩短了试验时间,结果准确可靠,完全消除了指示剂法因判断指示剂颜色变化所产生的人为误差。

4. 由于试样颜色的影响,许多深色石油产品的酸值不能用GB264—64指示剂法进行测定,而本方法却不受此限制,从而解决了指示剂法不能测定深色石油产品酸值的问题。此外,本方法还可用于石油产品酸度的测定。

5. 在掌握本方法的基本原理后,通过进一步实践,还可扩大其应用范围。如用于树脂、胶液、清漆和绝缘漆等材料酸值的测定。我们曾测定过几种漆的酸值,试验结果同原测定方法所得结果是一致的。

6. 本方法不能用于非均匀状态的溶液、悬浊液以及含有 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Sn}^{++}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{SO}_3^{--}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 、硼酸和硼酸盐的溶液。因为这些溶液将改变醌氢醌电极氢醌与苯醌的浓度比。

### 附录 1

自制汞-氧化汞电极

1. 汞,分析纯。可用医用注射器注入电极。

2. 氢氧化钠,分析纯,配成0.2N水溶液。

3. 氧化汞,分析纯。取一定数量的氧化汞(视电极用量而定)在研钵中研细,再用

0.2N氢氧化钠溶液充分研磨后,备用。在制备电极时,可用医用注射器灌注。在灌注时,氧化汞沉积于汞的上面,而氧化汞上面的溶液可用滤纸吸去。

4. 氯化钾(或硝酸钾),分析纯,配成过饱和水溶液。

5. 铂丝(或铂片),先用酸洗液洗涤,然后用蒸馏水冲洗,用滤纸吸干。

6. 氯化钾(或硝酸钾)-琼脂:将30克氯化钾(或硝酸钾)、3克琼脂和100毫升蒸馏水微微加热成透明溶液,待所有气泡逸出后,即可使用。填充于电极处之氯化钾(或硝酸钾)-琼脂溶液冷却后,即凝成胶冻。不用时,应将其浸于氯化钾(或硝酸钾)饱和溶液中。如长期存放在空气中,胶冻会干裂,并产生气泡,造成高电阻,使之失效。配制数量可依实际用量,予以增减。

将上述物品按图1或图2予以装配,即可制得汞-氧化汞电极。

## 附录2

### 0.05N氢氧化钾标准溶液的标定

称取基准试剂苯甲酸0.015~0.02克作为试样(称准至0.0002克),按本方法]进行电

位滴定。氢氧化钾溶液的滴定度(T)以毫克KOH/毫升表示,按下式计算:

$$T = \frac{56.1G}{122.12(V-V_0)}$$

式中:56.1——氢氧化钾的分子量;  
G——所取苯甲酸的重量,毫克;122.12——苯甲酸的分子量;V——滴定苯甲酸所用氢氧化钾标准溶液的体积,毫升;V<sub>0</sub>——空白试验所用氢氧化钾标准溶液的体积,毫升。

## 附录3

### 醌氢醌的制备

将100克硫酸铁铵NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶于300毫升65℃水中,再将此溶液倒入含25克对苯二酚的300毫升温热水溶液中,醌氢醌即成黑色的针状结晶析出。容器置于冰中冷却后,通过吸滤,然后再用蒸馏水洗涤3~4次,即可得到醌氢醌约15克。

在醌氢醌保存一些时间后,常在结晶表面生成痕量的酸性物质。若被测溶液的缓冲作用很小,则在测定酸值时,将产生一定的误差。这时用蒸馏水洗涤醌氢醌后,即可使用。

按等分子之比,将纯氢醌和苯醌的溶液相混合,可制得十分稳定的纯醌氢醌产物。

(上接第27页)

的导向叶片和涡轮叶片,形状复杂,同一叶片的尺寸厚薄不均,铸造工艺流程很长,工序繁多,结晶条件、冷却条件对叶片性能和质量的影响十分显著。当工艺制定不当,工艺流程控制不严时,叶片生产的个体性将很明显。因此,在叶片生产中应根据合金的特点、零件的几何形状,考虑到结晶、冷却条件,严格制订和实施工艺规程,使得到的叶片既有高的冶金质量,又使叶片不同部位的组织性能趋于均一,达到较好的水平。总之,铸造参数尤其是各个阶段的冷却条件,对镍基铸造高温合金的组织 and 机械性能有明显的影 响,但这是一种可以控制的影响因素。(穆寿昌 执笔)

## 参 考 文 献

- [1] 铸造参数对高温合金精密铸件机械性能的影响,〔美〕K·C·安东尼,第三届国际熔模精密铸造会议文集,国防工业出版社, P.16.
- [2] YX1—12—30 K5镍基铸造高温合金及其应用研究技术报告,三机部621所,1975年4月 P.117.
- [3] 影响镍基铸造高温合金铸件机械性能的因素,熔模铸造译文集第三辑冶金质量控制, P.26.
- [4] Inhomogeneities and thier Control Via Solidification., Met. trans., 1971, Vol.2, P.257.
- [5] The Superalloy, T.SIMS., P.52.
- [6] K3合金相分析研究总结,三机部621所.