

文章编号: 1001-8719(2014)01-0071-05

温度滴定法快速测定航空油品酸值

杨士钊, 胡建强, 郭力, 郝敬团, 刘广龙

(空军勤务学院 航空油料物资系, 江苏 徐州 221000)

摘要: 应用温度滴定技术快速测定航空油品酸值。在航空油品中加入一种温度滴定指示剂, 根据滴定过程体系温度-滴定体积曲线得到滴定终点, 计算得到样品酸值。测定结果通过苯甲酸进行可靠性和准确性验证。结果表明, 用温度滴定法测定不同浓度的苯甲酸的结果重现性非常好, 回归分析显示 R 为 0.99965 ($n=5$), 方差 $P < 0.0001$ 。该方法整个测定过程只需 3~5 min, 对润滑油、液压油、汽油、煤油、柴油都具有很好的适用性, 解决了电位滴定法、颜色指示剂法在测定深色或加有添加剂的石油产品酸值时滴定终点难以判断的问题。

关键词: 温度滴定; 航空油品; 终点指示剂; 酸值; 快速

中图分类号: O656.3 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2014.01.011

Rapid Determination for Acidity of Aviation Oils by Thermometric Titration

YANG Shizhao, HU Jianqiang, GUO Li, HAO Jingtuan, LIU Guanglong

(Department of Aviation Oil and Material, Air Force Logistics College, Xuzhou 221000, China)

Abstract: The acidity of aviation oils was quickly determined by thermometric titration technique. By adding a kind of thermometric titration indicator in aviation oil sample to indicate the temperature changes during the titration, the titration curve of temperature-titration volume could be drawn and then the acidity value of the sample was obtained. The reliability and accuracy of the results were verified by the benzoic acid with different concentrations which showed very good repeatability with the regression analysis R of 0.99965 ($n=5$) and the variance of P lower than 0.0001. The whole measuring process of thermometric titration lasted only 3—5 min. This method provided a good way to determine acidity of colored or additive-containing petroleum oils, such as lubrication oil, hydraulic oil, gasoline, kerosene and diesel, which resolved efficiently the problem of endpoint determination in potentiometric titration and color indicator titration.

Key words: thermometric titration; aviation oil; endpoint indicator; acidity; rapid

酸值是衡量石油产品腐蚀性的一项重要质量指标, 不仅对炼油工艺有重要影响, 还可以判断石油产品的使用性能, 同时从酸值的大小可以判断油品在贮存、使用中变质的程度, 测定频次较高^[1]。

现行油品酸值测定方法主要有颜色指示剂法和电位滴定法 2 类。指示剂法设备简便、操作方便, 但测定结果误差大, 也不能测定深色油品及部分加

有添加剂的油品; 以国家标准 GB/T7304 为代表的电位滴定法对部分润滑油特别是使用过的润滑油滴定终点无突跃, 必须参考非水缓冲溶液的电极电位来确定终点。非水缓冲溶液毒性大, 配制过程复杂, 使用期限短; 最关键的是, 在非水介质中玻璃电极的薄膜如果不经常再水化, 可能会使测定结果不准确^[2], 致使整个测定过程步骤繁琐, 耗时长、电极

维护频繁。

为适应现代航空油品市场需求,亟需研发出一种简单、快速、准确、精密度高的自动化仪器用于航空油品酸值的常规分析和质量控制,而不是依赖于人工的操作技巧。

近年来,温度滴定技术以其快速(整个过程一般为 3~5 min)、准确、便捷、自动化等特点,被广泛地应用于石油、化工、电力、制药、卫生等多个领域的产品质量、工艺控制和分析检测。例如,电解铝企业利用温度滴定进行拜耳溶液分析,用 2,2-二甲氧基丙烷测定水分含量来代替卡尔费希尔(K-F)方法^[3-4]等。然而,当前国内外温度滴定技术的研究和应用主要侧重于测定水相体系中各种离子的含量,而在航空油品中的应用尚未见诸报道。本课题组近年来在解决电位滴定法、颜色指示剂法在非水体系酸值测定中滴定终点难以判断的问题,以及采用温度滴定技术测定航空油品酸值的工作中,取得了很好的效果^[5]。笔者在航空油品中加入一种温度滴定指示剂来指示滴定过程中温度变化,绘制滴定体系温度-滴定体积曲线,由此确定滴定终点,得到油品酸值,并以苯甲酸为标样进行可靠性和准确性验证。

1 实验部分

1.1 实验原理

温度滴定法是基于滴定剂(浓度已知)和被滴定物(浓度未知)之间化学反应的温度变化来确定滴定终点的分析方法^[6]。在滴定过程中,反应体系基本上是一封闭体系,除了对体系的温度进行监测外,对反应体系没有其他任何干扰,因而可以减少外界因素的影响,减少测定误差。该方法只需一个简单的含有热敏电阻的探头监测溶液温度,根据滴定体系温度-滴定体积曲线(以下简称温度滴定曲线)上的拐点确定滴定终点。这也使得在进行物质定量测定时,特别是复杂体系物质的定量测定时,温度滴定法具有更高的准确度。图 1 为采用温度滴定法对物质进行定量测定时,理想的温度滴定曲线。其中,图 1(a)为滴定过程中体系发生放热反应的温度滴定曲线;随着滴定的进行,体系温度逐渐升高,当达到滴定终点后,体系温度下降。图 1(b)为滴定过程中体系发生吸热反应的温度滴定曲线;随着滴定的进行,体系温度逐渐下降,当达到滴定终点后,体系温度上升。由于过程中出现明显的温度下降或上升的拐点,因此可以根据体系温度的变化来判断滴定终点。

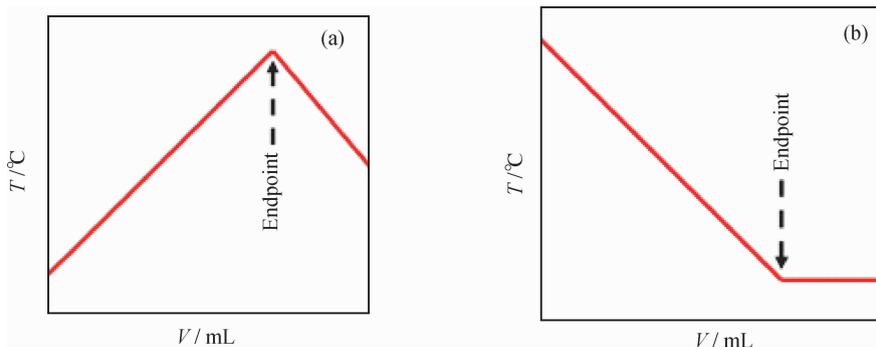


图 1 温度滴定法定量测定所得理想的滴定体系温度-滴定体积曲线

Fig. 1 Theoretic temperature-titration volume (T - V) curves in thermometric titration

(a) Exothermic reaction; (b) Endothermic reaction

1.2 试剂和仪器

邻苯二甲酸氢钾(纯度 99.8%)、苯甲酸、氢氧化钾(优级纯)、异丙醇、异辛烷(分析纯),均购自上海国药集团;氯仿,汕头市西陇化工有限公司产品;丙酮,分析纯,江苏贝尔化学试剂有限公司产品。4109 号航空润滑油和 15 号航空液压油,中国石油玉门油田公司炼油化工总厂产品;8 号航空润滑油,抚顺市顺城特种油品厂产品。

空军勤务学院研制的温度滴定装置,带高精度感温探头,温度传感器的响应时间 0.3 s、分辨率、 10^{-4} °C;德国赛多利斯公司电子天平,200 g/0.01 mg;上海雷磁仪器厂磁力搅拌器。

1.3 航空油品酸值的测定

分别准确称取 5 g 4109 号航空润滑油、10 g 15 号航空液压油置于特制的温度滴定保温装置内,依次加入 25 mL 丙酮、2 mL 氯仿混合均匀。以合

适的速率滴加已用纯邻苯二甲酸氢钾标定过的 0.1 mol/L 的氢氧化钾-异丙醇溶液, 采用自动控制软件通过控制自动程序实时记录反应体系的温度, 绘制温度滴定曲线。根据温度滴定曲线及其一阶导数来判断滴定终点, 并自动给出测定结果。每个实验平行 2 次, 以 2 次结果的平均值作为滴定终点。

温度滴定方法的空白实验与传统的空白实验有所不同, 这是因为温度滴定所需要的温度信息的传递和处理都存在一定的时间延迟, 而滴定过程为恒速滴定过程, 因此这样的时间延迟, 可以表示为一定体积的滴定剂, 即温度滴定方法的空白值。这个空白值的大小与温度信息变化有关, 而温度信息变化又与体系的热容、滴定速率的大小和滴定剂的浓度有关。用不同浓度或质量相差不大的被测物(用以保证体系热容前后变化不大)在先前优化好的条件下进行温度滴定, 将被测物的量与消耗滴定剂的等当点作图, 用所测滴定数据作线性回归的 Y 轴截距即为该温度滴定方法的空白值。改变方法的参数就要求重新测定方法的空白值。

测定 8 号航空润滑油酸值的温度滴定法与上述测定 15 号航空液压油酸值方法类似, 仅将氢氧化

钾-异丙醇溶液的浓度改为 0.05 mol/L。

1.4 标准酸酸值的测定

准确称取 37.8 mg 的苯甲酸, 将其转移至 250 mL 的容量瓶中, 加入异辛烷定容。该苯甲酸的酸值为 0.10 mgKOH/g, 将其作为标准酸。

分别称取 5.0、7.5、10.0、12.5 和 15.0 g 标准酸, 然后按照上述方法加样和滴定, 并根据温度变化情况计算滴定结果。根据 5 次实验结果绘制苯甲酸线性回归方程, 其中, 所测的滴定数据作线性回归的 Y 轴截距即得实验方法的空白值。

2 结果与讨论

2.1 油品和标准酸的酸值测定结果

2.1.1 航空油品的酸值

图 2 为 5 g 4109 号航空润滑油和 10 g 15 号航空液压油与 10 g 8 号航空润滑油的温度滴定曲线及其一阶导数曲线。从图 2(a) 可以看出, 向加有丙酮和氯仿的 4109 号航空润滑油样混合体系中滴加氢氧化钾-异丙醇溶液后, 体系温度由开始的 23.2°C 缓慢降至 22.9°C, 然后温度急剧上升, 最后达到 24.4°C。温度在降低到最低之后突然升高的那一点

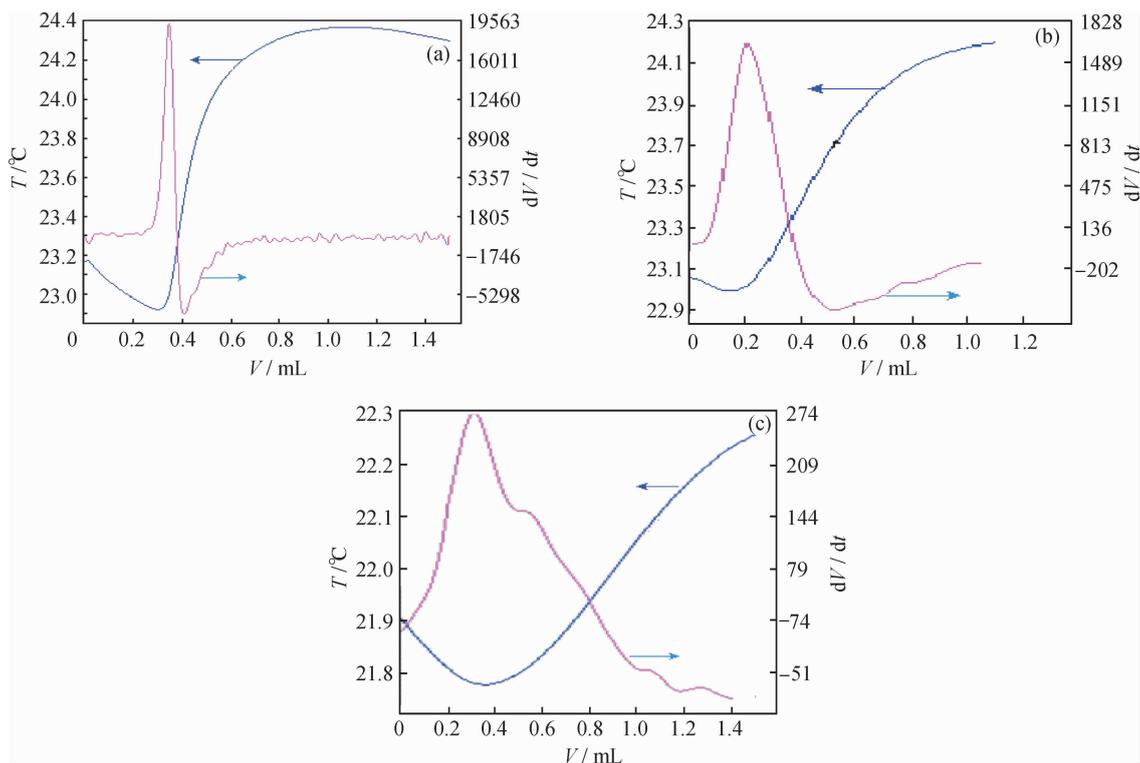


图 2 4109 号、8 号航空润滑油和 15 号航空液压油的温度滴定曲线及其 dV/dt 曲线

Fig. 2 Thermometric titration curves and dV/dt curves of No. 4109 and No. 8 aircraft lubricating oil and No. 15 hydraulic oil

(a) No. 4109 aircraft lubricating oil, $m(\text{Oil})=5 \text{ g}$; (b) No. 15 hydraulic oil, $m(\text{Oil})=10 \text{ g}$; (c) No. 8 aircraft lubricating oil, $m(\text{Oil})=10 \text{ g}$

即是滴定终点。 dV/dt 曲线是用来判断滴定终点的另一个方法, 曲线在拐点附近出现 1 个非常尖锐的峰, 说明此时 dV/dt 值最大, 对应温度滴定曲线中温度变化最大的点, 也就是滴定终点, 进而根据温度滴定软件得到滴定终点对应的氢氧化钾-异丙醇溶液体积。

由图 2(b)、(c) 可以看到, 15 号航空液压油的温度滴定曲线和 dV/dt 曲线都比较尖锐, 说明滴定过程中温度突跃明显; 8 号航空润滑油的温度滴定曲线和 dV/dt 曲线都比较平缓, 说明温度突跃相对较缓。这是因为两者的酸值大小不一, 滴加的滴定剂浓度不一样所致。滴加的滴定剂浓度越大、滴加速率越快, 反应时间也就越快, 反映在温度滴定曲线和 dV/dt 曲线变化都比较尖锐, 反之亦然。反应条件的改变与体系温度信息的传送和处理紧密相连, 也就使得空白有所不同, 这即是改变方法的参数就要求重新做方法空白值的原因。另一方面, 通过控制滴定溶液浓度与改变加入样品的量等实验参数可以获得理想的温度滴定效果, 从而实现对多种油品酸值的测定。

以上给出了 3 种有色油品(2 种润滑油 1 种液压油)的温度滴定曲线, 用于酸值测定。目前, 笔者采用该方法已经测定了润滑油、液压油、3 号喷气燃料、柴油、航空汽油等多种油品的酸值, 虽然这些油品酸值相差很大, 但是通过改变滴定剂浓度、加样量等参数实现对不同种油样的测定, 并与 GB/T7304、GB/T12574 和 GB/T264 等测定标准对比, 结果表明, 测定结果都具有一致性。

2.1.2 采用标准酸系列对样品酸值测定的检验

苯甲酸是验证温度滴定法是否准确的一种强酸, 在油样酸值测量中常用来作为标准酸。图 3 为 10 g 苯甲酸标准样的温度滴定曲线。根据温度滴定软件从图 3 中温度与滴定剂之间的关系可以得到对应滴定终点所消耗的氢氧化钾-异丙醇溶液体积的精确值, 为 0.2633 mL。

表 1 为不同质量苯甲酸标准样酸值测定结果, 图 4 为表 1 数据的线性回归方程。从表 1 可以看到, 5 次测定结果的再现性很好, 相对标准偏差 RSD 为 0.48%; 从图 4 得到, 方差 $P < 0.0001$, 实验准确度很高。综上所述, 温度滴定法测定的标准酸结果可靠, 准确度高, 再现性好。

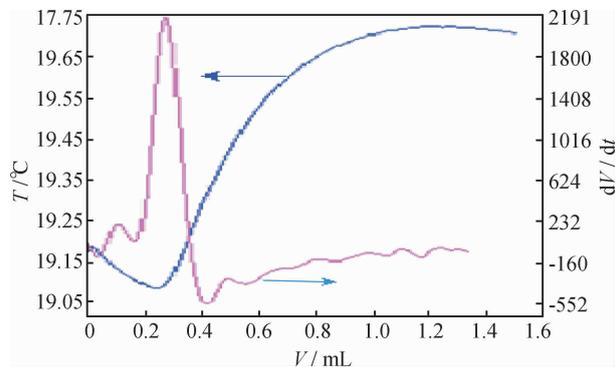


图 3 苯甲酸标准样的温度滴定曲线及其 dV/dt 曲线

Fig. 3 Thermometric titration curve and dV/dt

curve of benzoic acid standard sample

$m(\text{Benzoic acid}) = 10 \text{ g}$

表 1 采用温度滴定法测定不同质量苯甲酸标准样酸值结果

Table 1 The acidity value of benzoic acid standard samples with different masses determined by thermometric titration

| No. | $m(\text{Benzoic acid})/\text{g}$ | $V(\text{KOH})^{1)}/\text{mL}$ | Acidity value/ ($\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$) |
|-----|-----------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | 5.0 | 0.1679 | 0.09942 |
| 2 | 7.5 | 0.2141 | 0.09935 |
| 3 | 10.0 | 0.2633 | 0.09964 |
| 4 | 12.5 | 0.3113 | 0.09916 |
| 5 | 15.0 | 0.3587 | 0.09922 |

1) The volume of KOH-isopropyl alcohol solvent in titration of consumption containing blank value

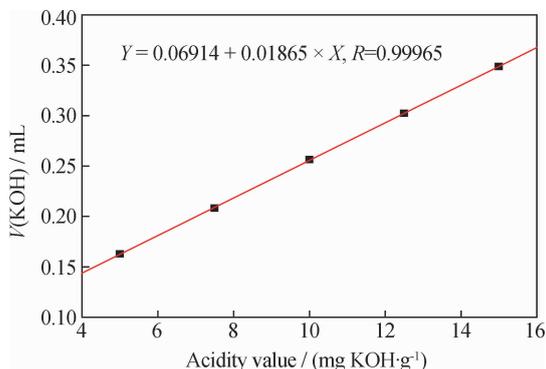


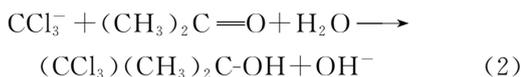
图 4 采用温度滴定法测定不同质量苯甲酸标准样酸值的线性回归方程

Fig. 4 Linear regression equation for the acidity value of benzoic acid standard samples with different masses determined by thermometric titration

$V(\text{KOH})$ is the volume of KOH-isopropyl alcohol solvent in titration of consumption containing blank value

2.2 温度滴定法测定油品酸值机理探讨

油样中加入丙酮和氯仿后,丙酮和氯仿由于比热容不同,混合后先发生物理性的放热反应,使得体系温度升高,高于环境温度。由于溶液混合体系温度较高,将向环境散热,因此开始滴加氢氧化钾-异丙醇溶液后体系温度要缓慢下降,此时仅仅发生酸碱中和反应。当滴定结束时,过量的碱可和丙酮与氯仿混合试剂发生亲核取代反应,反应迅速放出大量的热。具体反应方程式见式(1)~(2),这即是反应过程中温度先下降后上升的原因。由于亲核取代反应迅速,一旦反应体系温度上升,即可认为是滴定终点。丙酮在反应体系中起到溶解油品的作用,另一方面丙酮和氯仿在反应体系中作为温度滴定终点指示剂;过量的碱则是温度变化的催化剂,当达到滴定终点后,过量的碱和丙酮与氯仿迅速发生催化反应,使得整个混合体系的温度明显升高,在温度滴定中又叫做温度催化滴定。通过数学计算或软件分析可确定出滴定曲线的突跃点,即为滴定终点,从而有效测定油样的酸值。



由于本方法是利用滴定中和反应过程中产生的热效应,然后通过温度数字传感器记录体系温度,并根据温度的变化计算出滴定终点;整个反应体系基本上是一封闭体系,除了对体系的温度进行监测外,对反应体系没有其他任何干扰^[7],因而可以减少外界因素的影响,避免了人为的干扰,减少测定的误差,使得滴定结果准确可靠。

3 结 论

(1)温度滴定法作为一种新的物理化学分析方法,解决了电位滴定法、颜色指示剂法在测定深色或加有添加剂的石油产品酸值和滴定过程中滴定终点难以判断的问题,而且,整个操作过程如同酸碱滴定一样简单,又无需配制太多试剂,测定时间仅需要3~5 min,大大提高了实验效率。

(2)温度滴定法为解决容量分析中非水滴定体系中反应终点难以确定的问题提供了一个新的有效途径,也为热分析化学这一新兴交叉学科获得广泛应用提供了重要依据。

参 考 文 献

- [1] 沈淑红. 应用动态电位滴定模式测定原油酸值[J]. 精细石油化工, 2008, 25(4): 50-52. (SHEN Shuhong. Dynamic determining the acid number of crude oil by potentiometric titration[J]. Speciality Petrochemicals, 2008, 25(4): 50-52.)
- [2] THOMAS K S. Analysis of FFA in edible oils by catalyzed end-point thermometric titrimetry(CETT)[J]. JAOCS, 2003, 80(1): 21-24.
- [3] 陶玲, 孙焕, 龚雁, 等. 温度滴定法测定铝材表面处理废水中总酸度和铝离子浓度[J]. 冶金分析, 2012, 32(2): 46-50. (TAO Ling, SUN Huan, GONG Yan, et al. Determination of total acidity and aluminum ion concentration in wastewater of aluminum profile surface treatment by thermometric titration[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(2): 46-50.)
- [4] 蒋涛, 詹海英, 王利娟. 全自动温度滴定仪在氧化铝生产过程控制分析中的试验与应用[J]. 轻金属, 2011, (8): 22-5. (JIANG Tao, ZHAN Haiying, WANG Lijuan. Experiments and applications of automatic temperature titrator in the control and analysis of alumina production process[J]. Light Metals, 2011, (8): 22-25.)
- [5] 胡建强, 胡役芹, 杨士钊, 等. 润滑油酸值温度滴定快速测定方法: 中国: ZL2009100297093[P]. 2009-09-28.
- [6] GREENHOW E J. Catalytic thermometric titrimetry[J]. Chem Rev, 1977, 77(6): 835.
- [7] 帅敏, 柳闽生, 涂惠平, 等. 温度滴定——一种新的物理化学分析方法[J]. 九江师专学报(自然科学版), 2001, 20(5): 17-19. (SHUAI Min, LIU Minsheng, TU Huiping, et al. Temperature titration——A new analysis method of physical chemistry[J]. Journal of Jiujiang Teacher's College(Natural Science Edition), 2001, 20(5): 17-19.)