

# 温度滴定法快速测定在用润滑油的酸值

丘晖饶, 罗思兰, 庞晋山, 张洁华

(广州机械科学研究院有限公司 设备状态检测研究所, 广州 510700)

中图分类号: O657

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2017)09-1065-03

在油液监测中,总酸值可表征在用油氧化变质的程度,是判断设备润滑状态的重要指标,可根据油品酸值的变化规律获得润滑油品质及设备工况等多重信息,为科学确定润滑油使用周期及判定设备可能存在的隐患提供依据<sup>[1-2]</sup>。

现行油品的酸值测定普遍采用颜色指示剂法<sup>[3]</sup>或自动电位滴定法<sup>[4-5]</sup>,颜色指示剂法主要用于浅色油品的酸值测定,其设备简单,但测定结果误差大。在用油因其基体复杂,多采用电位滴定法测定其酸值。由于电位滴定对多数在用润滑油滴定突跃点并不明显,须参考非水碱性或酸性缓冲溶液在电位计上的电位作为滴定终点。但非水缓冲溶液配制过程复杂,使用周期短,且毒性大,会对工作人员造成危害,同时非水缓冲溶液中,电极薄膜若不经常再水化,测定结果将发生漂移,造成结果不准确<sup>[6-12]</sup>。因此,电位滴定法测定在用油酸值过程复杂,检测周期长,且电极须频繁维护。

本工作通过在滴定试剂中加入温度滴定指示剂来指示滴定过程中的温度变化,绘制滴定体系的温度-滴定体积曲线,由此确定滴定终点,得到润滑油油品酸值。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器与试剂

Metrohm 型温度滴定仪,配耐氟温度探头; Dosino 型加液驱动器,10 mL;赛多利斯电子天平(精度 0.1 mg);IKAC-MAG 型磁力搅拌器。

KOH-异丙醇溶液:0.05 mol · L<sup>-1</sup>,称取 KOH 3 g,加入至 1 L 异丙醇中,煮沸 10 min,将溶液静置 2 d,用砂芯漏斗过滤,备用。

苯甲酸标准溶液:0.05 mol · L<sup>-1</sup>,称取于 105 °C 烘干 2 h 的苯甲酸 0.610 6 g,用异丙醇溶解并定容至 100 mL,现配现用。

邻苯二甲酸氢钾、苯甲酸、氢氧化钾为优级纯,异丙醇为分析纯,试验用水为蒸馏水。

### 1.2 KOH-异丙醇溶液的标定

分别移取 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 苯甲酸标准溶液 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 mL,用 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 的 KOH-异丙醇溶液进行滴定,记录滴定终点的体积。以苯甲酸的量为横坐标,以消耗 KOH-异丙醇溶液的体积为纵坐标做线性回归曲线,这条曲线斜率的倒数即为 KOH-异丙醇溶液的浓度。用邻苯二甲酸氢钾进行电位滴定标定确认滴定溶液的浓度。

### 1.3 润滑油油品酸值的测定

分别称取齿轮油(4 ± 0.1) g,以合适的滴定速率用已标定的 KOH-异丙醇溶液进行滴定,采用自动控制软件通过自动控制程序实时记录反应体系的温度,绘制温度滴定曲线,每个样品重复滴定两次,以两次结果的平均值作为滴定终点。

### 1.4 回收率的验证

分别移取 0.05 mol · L<sup>-1</sup> 苯甲酸标准溶液 1.00, 2.00 mL 至已知酸值的润滑油中,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。根据试验结果计算温度滴定法的回收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 过滤因子的选择

为了确定 KOH-异丙醇溶液在滴定试验中的过滤因子与等当点消耗滴定试剂体积之间的关系,采用单因素分析通过改变过滤因子得到等当点消耗滴定试剂的体积,最终确定最优的过滤因子。选定过滤因子为 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 则得到等当点滴定剂消耗体积。当过滤因子为 45 时,滴定剂在

等当点的体积最稳定,因此试验选择过滤因子为45。

## 2.2 KOH-异丙醇溶液的标定

试验用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苯甲酸标准溶液对  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH-异丙醇溶液进行标定,得出  $c_{\text{KOH}}=0.0521 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,线性相关性达 0.999 8。对比电位滴定法用基准物质进行标定的结果 ( $c_{\text{KOH}}=0.0519 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )数据准确可靠。

## 2.3 齿轮油酸值的测定

图1为4g的Mobil SHC XMP 320 齿轮油以KOH-异丙醇溶液滴定测定酸值的温度滴定曲线及  $dV/dt$  曲线。

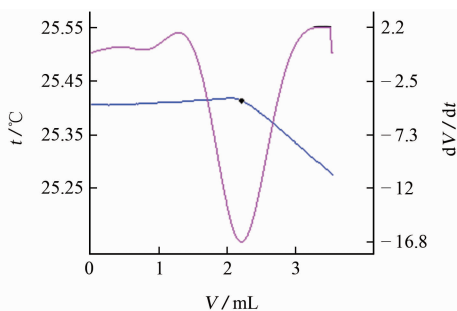


图1 温度滴定曲线及  $dV/dt \sim t$  曲线

Fig. 1 Temperature titration curve and the curve of  $dV/dt \sim t$

由于润滑油的酸碱中和反应引起体系温度变化小,因此需要加入温度指示剂,当刚刚过量的 KOH-异丙醇溶液与温度指示剂发生吸热反应导致温度急剧下降,这时出现的拐点即为滴定终点。 $dT^2/dV^2$  曲线是判断滴定终点的另一个方法,曲线在拐点出现一个非常尖锐的峰,说明此时  $dT^2/dV^2$  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 KOH-异丙醇溶液的体积,计算得到齿轮油的酸值。

根据温度滴定空白测定方法,将滴定润滑油的量对消耗 KOH-异丙醇溶液等当点体积作图,用所测滴定数据作线性回归的 Y 轴截距即为温度滴定法的空白值。3 种齿轮油的空白值分别为 0.093 6, 0.082 5, 0.080 0 mL,空白值不同主要是由于润滑油的基体不同导致,测试结果见表 1。

## 2.4 与电位滴定法对比

分别采用温度滴定法与电位滴定法测定齿轮油的酸值结果见表 1。

由表 1 可知:温度滴定法与电位滴定法测定酸值结果一致。

表 1 温度滴定法与电位滴定法测定结果对比

Tab. 1 Comparison of determination results by thermometric titration and potentiometric titration

油品牌号	温度滴定法		电位滴定法
	测定值/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均值/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	测定值/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )
Mobil SHC XMP 320	0.89, 0.89, 0.92	0.90	0.96
Shell HD Omala 320	0.77, 0.77	0.77	0.86
L-CKC320	0.26, 0.26, 0.24	0.25	0.28

## 2.5 回收试验

在 Mobil SHC XMP 320 的齿轮油中加入不同体积  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  苯甲酸标准溶液进行加标回收试验,结果见表 2。

表 2 回收试验结果

Tab. 2 Results of test for recovery

测定值/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	加标量/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	测定总量/ ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	回收率/ %
1.336 7	0.959 7	2.256 7	95.8
	1.919 4	3.250 0	99.7
	2.879 1	4.117 9	96.6
	3.838 8	5.117 9	98.5

由表 2 可以看到,加标回收率在 95% 以上,说明方法的准确度高,稳定性好。

本工作采用温度滴定法对齿轮油的酸值进行快速测定。温度滴定法作为一种新的物理化学方法,解决了电位滴定法、颜色指示剂法测定在用润滑油酸值滴定终点难以判断的问题,整个测定过程仅需 2~3 min,简单快速。此外,温度滴定法测定齿轮油酸值结果准确,重复性好,与电位滴定法测定结果一致。

## 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.
- [2] 杨其明, 严新平, 贺石中. 油液监测分析现场实用技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 56-57.
- [3] ASTM D974-12 Standard test method for acid and base number by color-indicator titration[S].
- [4] GB/T 7304-2014 石油产品酸值的测定 电位滴定法[S].
- [5] ASTM D664-11a Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration[S].
- [6] THOMAS K S. Analysis of FFA in edible oils by cat-

- alyzed end-point thermometric titrimetry (CETT)[J]. Journal of the American Oil Chemists Society, 2003, 80(1):21-24.
- [7] 陆克平,刘浩,胡四九. 基于电位突越的润滑油酸值测定方法[J]. 润滑与密封, 2009, 34(11):106-109.
- [8] 贺新安. 石油产品总酸值、总碱值 pH 终点滴定法的研究[J]. 检验检疫科学, 2002, 12(3):38-40.
- [9] SMITH T, HAIER C. Novel method for determination of sodium in foods by thermometric endpoint titrimetry (TET)[J]. Journal of Agricultural Chemistry and Environment, 2014(3):20-25.
- [10] 孙焕,李涛,陶玲,等. 温度滴定法测定复合肥中的钾离子浓度的研究[J]. 中国土壤与肥料, 2012(4):95-98.
- [11] 蒋涛,詹海英,王利娟. 全自动温度滴定仪在氧化铝生产过程中控制分析中的试验与应用[J]. 轻金属, 2011(8):22-25.
- [12] 陶玲,孙焕,龚燕,等. 温度滴定法测定铝材表面处理废水中总酸度和锂离子浓度[J]. 冶金分析, 2012, 32(2):46-50.

## 《发表学术论文“五不准”》通知

为弘扬科学精神,加强科学道德和学风建设,抵制学术不端行为,端正学风,维护风清气正的良好学术生态环境,重申和明确科技工作者在发表学术论文过程中的科学道德行为规范,中国科协、教育部、科技部、卫生计生委、中科院、工程院、自然科学基金会于2015年12月9日,印发了科协发组字〔2015〕98号《发表学术论文“五不准”》通知。

发表学术论文“五不准”:

1) 不准由“第三方”代写论文。科技工作者应自己完成论文撰写,坚决抵制“第三方”提供论文代写服务。

2) 不准由“第三方”代投论文。科技工作者应学习、掌握学术期刊投稿程序,亲自完成提交论文、回应评审意见的全过程,坚决抵制“第三方”提供论文代投服务。

3) 不准由“第三方”对论文内容进行修改。论文作者委托“第三方”进行论文语言润色,应基于作者完成的论文原稿,且仅限于对语言表达方式的完

善,坚决抵制以语言润色的名义修改论文的实质内容。

4) 不准提供虚假同行评审人信息。科技工作者在学术期刊发表论文如需推荐同行评审人,应确保所提供的评审人姓名、联系方式等信息真实可靠,坚决抵制同行评审环节的任何弄虚作假行为。

5) 不准违反论文署名规范。所有论文署名作者应事先审阅并同意署名发表论文,并对论文内容负有知情同意的责任;论文起草人必须事先征求署名作者对论文全文的意见并征得其署名同意。论文署名的每一位作者都必须对论文有实质性学术贡献,坚决抵制无实质性学术贡献者在论文上署名。

本“五不准”中所述“第三方”指除作者和期刊以外的任何机构和个人;“论文代写”指论文署名作者未亲自完成论文撰写而由他人代理的行为;“论文代投”指论文署名作者未亲自完成提交论文、回应评审意见等全过程而由他人代理的行为。