

电位滴定法测定石油产品的皂化值

一、前言

油脂皂化值的定义是指皂化 1g 石油产品的可皂化物所需氢氧化钾的质量，单位是 mg/g。可皂化物一般含游离脂肪酸及脂肪酸甘油酯等。油品的皂化值，实际上是表示油中有机酸性物质和酯类的总含量，即包含酸值。皂化值的大小可以说明油的劣化程度，皂化值与酸值之差越大，即可预测油品劣化后形成油泥沉淀物的倾向越大。本次实验根据 GB/T 8021-2003 石油产品皂化值测定法测定油品的皂化值，检测结果准确，操作简便，能够满足原油常规检测之需求。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T960 自动电位滴定仪，非水 PH 复合电极，分析天平等

2.2、试剂

HCl-乙醇溶液 (0.2mol/L)，KOH-乙醇溶液 (0.2mol/L)，丁酮，无水乙醇，石油醚（沸程 60-90）

三、实验方法

3.1、实验过程：

(1) 空白实验：

用 25mL 移液管准确移取 25mL 丁酮于锥形瓶中，再用 20mL 移液管准确移取 20mLKOH-乙醇，将冷凝管和锥形瓶连接，并用水浴锅在（90—95℃）条件下加热回流 30min，回流结束后，使用 25mL 60-90 沸程的石油醚沿着冷凝管内壁加入到锥形瓶中，然后将锥形瓶中的试样转移至滴定杯中，并用石油醚充分洗涤锥形瓶，并将洗液一并转移至滴定杯中，放置于搅拌台，启用编辑的方法，用标定的 HCl 滴定液滴定至电位突跃点，并重复测试 3 次，即为空白体积 V1。

(2) 试样皂化值测试：

称取一定质量的待测油样（5g）置于干燥的锥形瓶中，用 25mL 移液管准确移取 25mL 丁酮于锥形瓶中溶解试样，再用 20mL 移液管准确移取 20mLKOH-乙醇，将冷凝管和锥形瓶连接，并用水浴锅在（90—95℃）条件下加热回流 30min，回流结束后，使用 25mL 60-90 沸程的石油醚沿着冷凝管内壁加入到锥形瓶中，然后将锥形瓶中的试样转移至滴定杯中，并用石油醚充分洗涤锥形瓶，并将洗液一并转移至滴定杯中，放置

于搅拌台，启用编辑的方法，用标定的 HCl 滴定液滴定至电位突跃点，并重复测试 3 次，即为试样体积 V2。

3.2、仪器参数

T960 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示：

表 1 滴定仪参数设置

滴定类型：	动态滴定	方法名：	石油皂化值含量测定
滴定管体积：	10mL	样品计量单位：	g
工作电极：	PH 复合电极	参比电极：	无
搅拌速度：	7	预搅拌时间：	5s
电极平衡时间：	6s	电极平衡电位：	1mv
滴定速度：	标准	滴定前平衡电位：	10mv
最小添加体积：	0.02mL	结束体积：	30mL
电位突跃量：	800mV	预控 mv 值：	无
相关系数：	-56.1	结果单位：	mg/g
滴定剂名称：	HCl-乙醇	理论浓度：	0.2(标定的浓度)

四、结果与讨论

4.1、实验结果

样品经测试，得到实验结果如表 2 所示：

表 2 含量测试结果

样品名称	取样量 /g	c (HCl-乙醇) /mol/L	空白体积 V ₁ /mL	滴定体积 V ₂ /mL	皂化值 /mgKOH/g	平均皂化 值 /mgKOH/g
油品	5.22499	0.1692	22.566	18.861	6.7308	6.6445
	5.97315			18.454	6.5345	
	5.82062			18.477	6.6682	

$$\text{计算公式： } X = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times 56.1}{m}$$

X---样品中皂化值含量，单位为毫克 KOH 每克（mgKOH/g）；

V₁---测定空白消耗 HCl-乙醇标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——测试试样消耗 HCl-乙醇标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）；

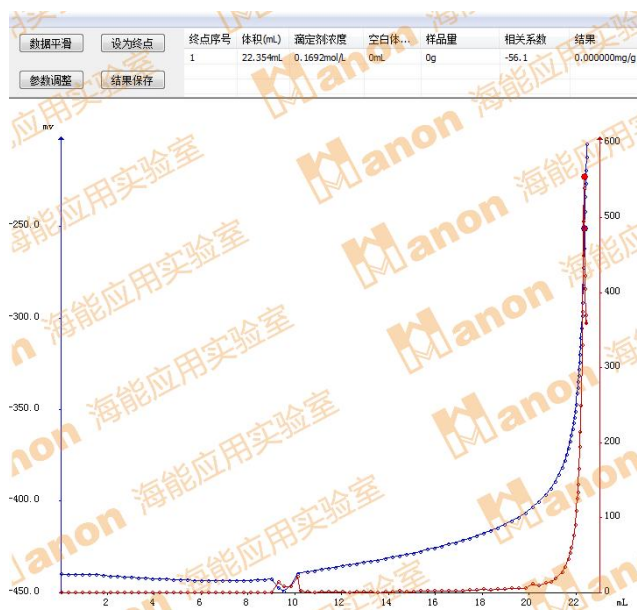
m ——称取试样的质量，单位为 g；

4.2、滴定图谱 C ——HCl-乙醇标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

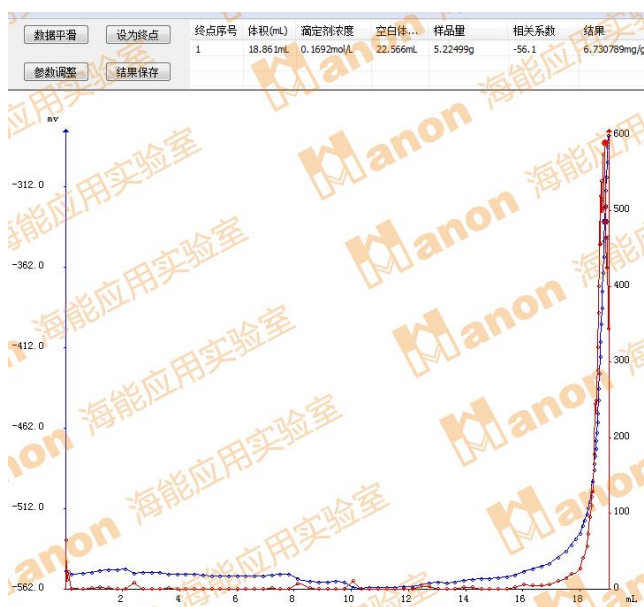
56.1——换算系数

4.2、滴定图谱

1) 空白滴定图谱：



2) 样品滴定图谱：



4.3、结论

该方案测定油品皂化值具有数据重复性良好，结果准确的优点，而且避免了指示剂在样品在颜色深的溶液中不容易观察，影响终点判断的弊端，能够准确判断滴定终点。

五、注意事项

1. 氢氧化钾需要**定量加入**并**必须保证过量**。
2. 在用石油醚冲洗冷凝管时，要缓慢加入。
3. 取样量的选择：取样量是 $1\text{g} \leq m \leq 20\text{g}$ ，根据样品的大概皂化值含量确定取样量，值得注意的是取样量变化，加入的 KOH 的体积也需适当调整，必须保证过量。
4. **预添加体积**可根据实验过程中的终点体积适当更改，目的是缩短实验时间，提高实验效率。
5. 加热回流温度设置在 90°C 左右，加热回流过程中需要不断震荡锥形瓶，且加热回流时间需要确定为 30min。

参考文献

GB/T 8021 石油产品皂化值测定法[S].