

电位滴定法测定石油产品中碱性氮含量

一、前言

石油产品中的碱性氮化物含量是衡量其质量的重要指标之一。这些碱性氮化物主要包括吡啶、喹啉和苯胺类化合物，它们在石油加工中具有重要的化学性质和反应性。碱性氮化物的存在对石油产品的性能和加工有重大影响，例如，它们会导致催化剂中毒，影响石油产品的转化率，甚至在燃烧过程中产生有害的NO_x。因此，准确测定石油产品中碱性氮含量，对石油工业的质量控制、环境保护和催化剂保护具有重要意义。

虽然传统的手动法测定碱性氮可以在一定程度上满足浅色石油产品的测定需要，但深色油品（如原油、渣油、蜡油等）的测定存在诸多局限性，如终点判断缺乏灵敏度、样品混合溶剂的毒性、以及面临标准溶液的结晶等问题。这些问题不仅影响检测的准确性和可靠性，还会增加工作的复杂性和成本。近年来，随着分析技术的不断发展，电位滴定作为一种高效、准确的分析方法，逐渐应用于石油产品中碱性氮的测定。电位滴定通过测量电位的变化来确定滴定终点，具有自动化程度高、操作简便、重复性好等优点。这种方法可以有效克服传统方法的缺点，适用于包括深色油在内的多种类型的石油产品。通过电位滴定法，可以快速准确地测定石油产品中的碱氮含量，为石油工业的质量控制和生产管理提供了强有力的技术支撑。

基于 ASTM D2896-98，该方案的目的是提供一个方案，详细说明通过电位滴定法测定石油产品中碱性氮含量的具体步骤和作点，包括样品制备、滴定过程的控制以及结果的计算和分析。通过该计划的实施，希望为相关实验室和研究人员提供标准化、标准化的测量流程，确保测量结果的准确性和可靠性，从而更好地服务于石油行业的生产和质量管理。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T960 全自动电位滴定仪，9112PH PH 非水复合电极，差分放大器（3 个电极），10mL 滴定管，磁力搅拌器，万分之一分析天平等

2.2、试剂

二甲苯（分析纯），冰醋酸（分析纯），3mol/L 氯化锂-乙醇溶液、0.1mol/L 高氯酸冰醋酸滴定液

三、实验方法

3.1、实验过程

3.1.1、空白试验

向滴定杯中加入 80 mL 滴定溶剂（二甲苯与冰醋酸体积比为 1:1），将磁力搅拌棒放入滴定杯中，插入电极（调整电极高度，确保溶液能没过电极，同时磁力搅拌子搅拌时不能碰到电极）和滴定管头，设置测定空白的方法参数，点击“开始滴定”按钮进行滴定试验，用高氯酸-冰醋酸标准滴定液滴定至电位跃点，记录消耗的滴定剂体积为空白体积 V_0 。

3.1.2、试样测试

称取一定质量的石油样品（取样量由碱性氮含量决定，精确至 0.0001 g）放入滴定杯中，加入磁力搅拌器，然后加入 80mL 配制好的溶剂（冰醋酸-二甲苯（1:1））使样品完全溶解，插入电极（调整电极高度，确保溶液能没过电极，同时磁力搅拌子搅拌时不能碰到电极）和滴定管头，设置方法参数，点击“开始滴定”按钮，进行滴定测试，用高氯酸-冰醋酸标准滴定液滴定至电位突跃点，并记录消耗的滴定剂的体积 V_1 。

3.2、仪器参数

空白试验 T960 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示：

滴定模式：	等量滴定	方法名：	空白测定
滴定管体积：	10 mL	样品计量单位：	g
工作电极：	231Q9pH 玻璃电极	参比电极：	8211 银/氯化银参比电极
滴定显示单位：	mV	辅助电极：	213Q9 铂电极
搅拌速度：	5	补液速度：	5
电极平衡电位：	1 mV	电极平衡时间：	60 s
每次添加体积：	0.02 mL	预搅拌时间：	60 s
预滴定添加体积：	0 mL	结束体积：	2 mL
突跃量：	2000	预滴定搅拌时间：	1 s
计算公式：	V_0	预控值	-
滴定剂名称：	高氯酸-冰乙酸	滴定剂浓度：	0.1027 mol/L

表 1 空白试验测定实际参数

白试验测定设置

试样测定 T960 全自动滴定仪参数设置如表 2 所示：

滴定模式：	动态滴定	方法名：	碱性氮含量的测定
滴定管体积：	10 mL	样品计量单位：	g

工作电极:	231Q9pH 玻璃电极	参比电极:	8211 银/氯化银参比电极
滴定显示单位:	mV	辅助电极:	213Q9 铂电极
搅拌速度:	5	补液速度:	5
电极平衡电位:	1 mV	电极平衡时间:	60 s
最小添加体积:	0.02 mL	预搅拌时间:	60 s
预滴定添加体积:	0 mL	结束体积:	1 mL
突跃量:	2000	预滴定搅拌时间:	1 s
计算公式:	$C * (V_1 - V_0) * 14000 / m$	预控值	-
滴定剂名称:	高氯酸-冰乙酸	滴定剂浓度:	0.1027 mol/L

表 2 试样碱性氮测定实验滴定仪参数设置

四、结果与讨论

4.1、实验结果

1、经过分析检测，石油产品蜡油测定数据如下表：

表 3 蜡油碱性氮测试结果

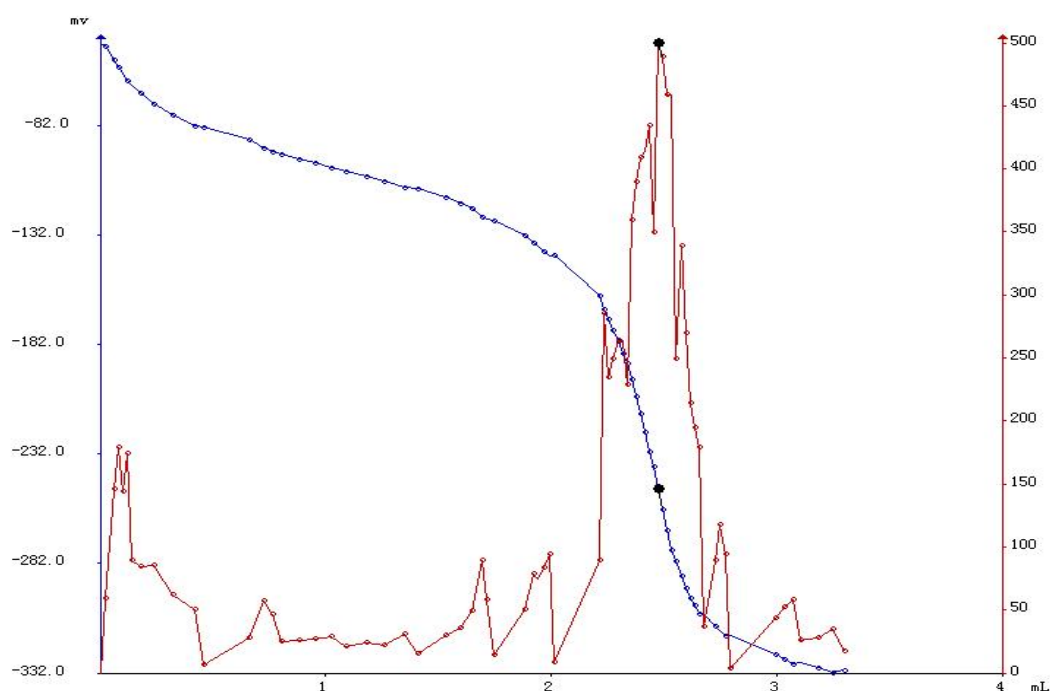
样品名称	称样量/g	空白体积 V_0 /mL	$C(HClO_4)$ /mol/L	滴定体积 V_1 /mL	碱性氮含量/mg/kg	平均值/mg/kg
蜡油 1#	2.0664	0.02	0.1027	0.628	423.05	431.58
	2.0604			0.647	438.00	
	2.0256			0.621	433.70	
蜡油 2#	2.0554			0.615	416.22	417.16
	2.0961			0.622	412.94	
	2.0530			0.623	422.31	

2、经过分析检测，标准品含量数据如下表：

表 4 石油标准品碱性氮测试结果

样品名称	称样量 /g	空白体积 V_0 /mL	$C(\text{HClO}_4)$ /mol/L	滴定体积 V_1 /mL	碱性氮 /mg/kg	平均值 /mg/kg	置信区间/ mg/kg
标准品	0.49258	0.040	0.1018	0.480	1273.07	1239.94	1200±60
	0.66722			0.621	1241.03		
	0.52010			0.480	1205.71		

4.2、滴定图谱



4.3、结论

该方案的旨在建立一种准确、可靠和高效的电位滴定方法用于测定石油产品中的碱含量。经过标准品试验结果表明，所建立的方法能够满足标准证书中规定的试验要求。电位滴定法具有高效、准确、重复性好、适用性广等优点，可作为测定石油产品中碱性氮含量的标准方法，为石油工业的质量控制和生产管理提供强有力的技术支持。未来，该方法有望广泛应用于更多类型的石油产品中，进一步推动石油工业的发展。

参考文献

[1] ASTM D2896 Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration.[S]

注意事项

1. 本实验使用的试剂与样品挥发性强，建议整个流程实验在通风橱内进行，实验所产生的废液需倒入有机专用废液桶中，切忌不可直接倒入洗水台，也不可无机废液混储。
2. 分析深色油品试样后，电极会沾上油污，需清洗干净以免影响下一个样品分析。作为有机相滴定必须避免水的影响与干扰，基于相似相溶的原理，选择先使用滴定溶剂冲洗电极与滴定头，最后用纯水清洗干净，浸泡 1 min，用吸水纸吸干电极与滴定管上残留的水。
3. 电极要在有机试剂中具有快速的响应以获得稳定的测量值，滴定模式的选择至关重要。鉴于非水滴定相对于水相滴定反应慢，如果试样成分较复杂，溶解性差时，选择更适用于有机相的滴定模式，即等量滴定二阶微商模式，使用该模式可以为电极的响应提供充分的时间，曲线谱图相对光滑，结果更加精确。
4. 测试蜡油中碱性氮时，使用 9112pH pH 复合电极测试时，电位信号值抗干扰能力较弱，测试部分样品会出现滴定曲线紊乱，出现多个杂峰的情况，这时选择使用差分放大器（三电极），电位信号值抗干扰能力强，反应灵敏，电位滴定曲线光滑。