

Кислотное число. ГОСТ 11362

ГОСТ 11362. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования.

Методика определения кислотного числа нефтепродуктов на автоматическом титраторе АТ-500N производства компании Киото Электроникс, Япония.

1. Подготовка титратора к работе.

Подготовьте титратор к работе согласно «Краткой инструкции по работе на титраторе АТ-500N» (далее – КИТ АТ-500N).

2. Процедура анализа.

Проводят анализ в соответствии с пп. 3.1 – 3.3 по методу определения окончания титрования по точке перегиба (см. табл. 2).

2.1. Определение коэффициента поправки титранта.

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (второй столбец слева, метод №4), в том числе массу стандартного вещества для определения коэффициента поправки титранта (см. п. 7 КИТ АТ-500N).

Рис. 1. Пример кривой титрования при определении коэффициента поправки.

2.2. Проведение холостого опыта (определение фона).

В меню выберите метод «00», т. е. метод холостого опыта, который затем скопируйте в любой «свободный» метод в диапазоне 04?19 (см. КИТ АТ-500N, п. 3). Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (метод №5).

Рис. 2. Пример кривой титрования при определении фона по точке перегиба.

2.3. Анализ образца.

В меню выберите метод «02», который затем скопируйте в любой «свободный» метод в диапазоне 04?19 (предлагается метод №6). Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 1, в том числе полученные значения коэффициента поправки титранта (п. 5 КИТ АТ-500N) и фона (п. 6 КИТ АТ-500N), а также массу пробы (п. 7 КИТ АТ-500N; количество анализируемого

образца, подбираемое согласно ГОСТ 11632). При новых анализах вводятся лишь три последних параметра.

Рис. 3. Пример кривой титрования при анализе образца по точке перегиба.

2.4. Порядок действий в случае отсутствия надежных точек перегиба на титрационной кривой.

В случае отсутствия надежных точек перегиба на титрационной кривой проводят следующие операции.

2.4.1. Установка истинной концентрации раствора КОН.

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (второй столбец слева), в том числе массу навески бифталата калия 0,2 – 0,3 г (см. п. 7 КИТ АТ-500N).

2.4.2. Установка потенциала для определения конца титрования.

Опустите электроды в приготовленный буферный раствор, налитый в титрационный стакан (см. КИЭ, п. 5). Включите мешалку (про управление перемешиванием раствора см. п. 10 КИТ АТ-500N). Через 20 - 30 секунд зафиксируйте показания титратора с милливольтмах. Выключите мешалку. Введите в методы для определения кислотного числа данное значение (параметр "1st Level", см. табл. 3).

2.4.3. Определение фона и анализ образца с определением конца титрования по значению потенциала.

Проведите определение фона и образца соответственно методам №№ 8 и 9 (табл. 3) аналогично пп. 3.2 – 3.3.

Рис. 3. Пример кривой титрования при определении фона по потенциалу.

Рис. 4. Пример кривой титрования при анализе образца по потенциалу.

3. Прочая информация о методике.

Описание	<i>Кислотное число – это количество основания, выраженное в мг гидроксида калия на г образца, требующееся для титрования данного образца в определенном растворителе до определенной конечной точки.</i>
Принцип	Титрование спиртовым раствором КОН (0,1М) образца, растворенного в спирто-толуольно-водной смеси.
Особенности	1 - Необходимо помнить: чем ниже определяемое значение кислотного числа, тем больше погрешность измерения. 2 - В ГОСТ 11632 в качестве электролита электрода сравнения (R-172) используется хлорид калия. 3 - В ГОСТ 11362 для

	определения конечных точек титрования в случае незначительного перегиба применяют специально приготавливаемые буферные растворы.
Общие рекомендации	- в случае, если в образце присутствует осадок, то следует нагреть образец в исходном сосуде до 60+-5 °С и взбалтывать до тех пор, пока осадок не распределится равномерно в объеме образца. Если исходный сосуд является жестяным или стеклянным и заполнен более чем на 2/3, то следует перелить весь образец в бутылку из светлого стекла объемом как минимум на треть больше объема образца. Затем нужно перенести все следы осадка из исходного сосуда в бутылку путем энергичного взбалтывания части образца в исходном сосуде. - в случае, если образец в толуоле не растворяется полностью, что может наблюдаться для определенного рода тяжелых остатков асфальтовых материалов, возможно использование хлороформа вместо толуола. Также см. КИЭ п. 6.
Основное оборудование	Титратор АТ-500N со стандартным предусилителем STD-510, с бюреткой на 10 мл. Электроды Н-171 и R-172.
Реагенты	Изопропанол, толуол, хлороформ, этанол, соляная кислота, гидроксид калия, бифталат калия, молекулярные сита типа Линде 4А (может применяться в случае обводненности изопропанола), натровая известь, аскарит либо подобное вещество (для предотвращения попадания CO ₂ в емкость с раствором КОН), неводные буферные растворы с рН 4,01; 9,18; хлорид калия; м-нитрофенол, гидроксид бария, 2,4,6-триметилпиридин (?-коллидин).
Метод	Кислотно-основное неводное титрование.
Основные параметры метода	См. таблицу параметров. Обзор общих принципов ввода данных в память титратора – см. п. 2 КИТ АТ-500N.
Формулы расчета	<p>1. Расчет коэффициента поправки титранта. $f = (1000 \cdot w) / c \cdot A_1 \cdot L$ c – концентрация титранта (раствора КОН), моль/л; A_1 – объем титранта (раствора КОН), израсходованный на титрование, мл; L – молярная масса бифталата калия (204,23), г/моль; w – масса стандартного вещества для определения коэффициента поправки, г.</p> <p>2. Расчет концентрации раствора КОН (ср. п. 5.12 ГОСТ 11632). $c_2 = (1000 \cdot w_2) / A_2 \cdot L_2$ c_2 – концентрация раствора КОН, моль/л; A_2 – объем титранта (раствора КОН), израсходованный на титрование, мл; L – молярная масса бифталата калия (204,23), г/моль; w – масса стандартного вещества для определения коэффициента поправки, г.</p> <p>3. Расчет кислотного числа. $AN = (A - B) \cdot f \cdot 5,61 / W$ AN – кислотное число, мг КОН/г; A – объем раствора КОН, израсходованный на титрование растворителя с образцом до конечной точки, которая в случае недостаточно выраженной точки перегиба соответствует буферу с рН=11, мл; B – объем раствора КОН, израсходованный на титрование фона до конечной точки, которая в случае недостаточно выраженной точки перегиба соответствует буферу с рН=11, мл; W – масса образца, г; f – коэффициент поправки раствора КОН.</p>
Ссылки	1. Руководство к титратору АТ-500N. 2. ГОСТ 11362-96 (ISO 6619). Нефтепродукты и смазочные материалы. Число

нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. 3. ГОСТ 30050-93 (IP 3771-77). Нефтепродукты. Общее щелочное число. Метод потенциометрического титрования хлорной кислотой. 4. ASTM D2896-07a (IP 276). Стандартный метод определения щелочного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием с хлорной кислотой. 5. ASTM D4739-09. Стандартный метод определения щелочного числа потенциометрическим титрованием с соляной кислотой.

Таблица 1. Рекомендуемые значения параметров, вводимых в память титратора в случае определения кислотного числа по точке перегиба.

Параметры	Определение коэффициента поправки титранта	Холостой опыт	Анализ образца
<u>Метод (Method):</u>	?	?	?
Номер метода (Method), пример	4; копируется из метода «02»	5; копируется из метода «00»	6; копируется из метода «02»
<u>Титрование (Titration):</u>	?	?	?
Название метода (Method name), пример	“KOEFF”	“HOL”	“PROBA”
Режим остановки титрования (Titr. Form)	EP	EP	EP
Детектор № (Detector №)	1	1	1
Единицы измерения (Unit)	mV	mV	mV
Макс. общий объем титранта: мл (Max. Volume: ml)	10.00	1.0	10
Задержка начала титрования: с (Titr. Wait: s)	0	180	180
Вид титрования (Titr. Direction)	Auto	Auto	Auto
Способ подачи предварительной дозы титранта (Dosing mode), пример	Volume stop*	Off** (рекомендуется изменение параметра в случае, если область расположения точки эквивалентности возможно предположить с высокой вероятностью, с целью экономии	?

		времени анализа за счет более быстрого дозирования части титранта)	
Дозируемый объем: мл (<i>Dose volume: ml</i>)	2.0		
Максимальное время дозирования: с (<i>Cut off time: s</i>)	0	?	?
Скорость дозирования: с/мл (<i>Dose speed: s/ml</i>)	10		
Время задержки перед началом дозирования (<i>Dose wait: s</i>)	60		
<u>Управление (<i>Control</i>):</u>	?	?	?
Количество точек эквивалентности № (1-3) (<i>EP № (1-3)</i>)	1	1	1
Величина усиления (<i>Gain</i>)	1	1	1
Скорость дозирования (<i>Contr. Speed</i>)	Medium	Slow	Slow
Чувствительность детектирования точки перегиба (<i>End sense</i>)	Auto	Auto	Auto
Интервал потенциала, после которого производится регистрация данных (<i>Sampling: mV</i>)	4,0	4,0	4,0
Интервал объема, после которого производится регистрация данных (<i>Sampling: ml</i>)	0,1	0,1	0,1
<u>Образец (<i>Sample</i>):</u>	?	?	?
Образец № (<i>Sample №</i>), пример	01-01	01-02	01-03
Идентификатор образца (<i>Sample ID</i>), пример	A	B	CW
Единица измерения количества (<i>Size unit</i>)	g	g	g
Количество: г (<i>Size: g</i>)	0,08 (пример)	0	19,0 (пример)
<u>Результат (<i>Result</i>) > Титр и холостой опыт (<i>Factor&blank</i>):</u>	?	?	?

Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)	0	0	0
Поправка 1 (<i>Factor 1</i>)	1,0	Вводится измеренное значение коэффициента поправки	Вводится измеренное значение коэффициента поправки
<u>Результат (Result) > Отчет (Report):</u>	?	?	?
Форма отчета (<i>Report form</i>), пример	Short	Short	Short
Титрационная кривая (<i>Titr curve</i>), пример	Titr	Titr	Titr
Список данных (<i>Data list</i>), пример	Off	Off	Off
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	Factor	?	?
Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)	0	?	?
Коэффициент 0 (<i>Coeff. 0</i>)	10000		
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)	204,23		
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	?	Blank	?
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	?	?	Sample
Номер формулы расчета концентрации для первой точки эквивалентности в меню титратора (<i>Сопс. 1 calc. №</i>)	?	?	12-14 – в случае определения кислотного числа сильных кислот; 8 – в случае определения стандартного кислотного числа (формулы и их значения создаются пользователем согласно п. 7 настоящего пособия)
Номер формулы расчета концентрации для второй точки эквивалентности в меню титратора (<i>Сопс. 2 calc. №</i>)			8 – в случае определения кислотного числа сильных кислот; «-» – в случае определения

			стандартного кислотного числа (формулы и их значения создаются пользователем согласно п. 7 настоящего пособия)
Номер формулы расчета концентрации для третьей точки эквивалентности в меню титратора (<i>Conc. 3 calc. №</i>)			-
Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 1 (<i>Conc. 1 EP №</i>)			1
Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 2 (<i>Conc. 2 EP №</i>)			2 (в случае совместного определения кислотного числа сильных кислот и стандартного кислотного числа)
Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)			Вводится значение холостого опыта
Коэффициент поправки 1 (<i>Factor 1</i>)			Вводится измеренное значение коэффициента поправки (вводится программой, будучи введенным в данном методе один раз пользователем)
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)			5,61
Формула расчета концентрации в точке эквивалентности (<i>EP-data</i>)			EPn-blank

* в этом режиме анализ до точки эквивалентности идет быстрее, т. к. «до нее» с более высокой скоростью дозируется титрант; ** в этом случае предварительный дозируемый объем задается заведомо меньше объема, соответствующего точке эквивалентности. Параметры, относящиеся к функции "Dosing mode" (четыре следующих после данной строки в меню в случае выбора "Level"), вводятся в память титратора аналогично методу для определения коэффициента поправки. В этом случае значение параметра "Titr. Waits" (двумя строками выше) изменяют на 0 с, а значение "Dose wait" – на 180 с.

Таблица 2. Рекомендуемые значения параметров, вводимых в память титратора в случае определения кислотного числа по буферному раствору.

Параметры	Определение <u>коэффициента поправки титранта и концентрации раствора KOH по п. 5.12 ГОСТ 11362</u>	Холостой опыт	Анализ образца
<u>Метод (Method):</u>	?	?	?
Номер метода (Method)	4 или 7; копируется из метода «02»	8; копируется из метода «00»	9; копируется из метода «02»
<u>Титрование (Titration):</u>	?	?	?
Название метода (Method name), пример	“KOEFF” или “KOEFF/BUF”	“HOL/BUF”	“PROBA/BUF”
Режим остановки титрования (Titr. Form)	EP	Level stop	Level stop
Детектор № (Detector №)	1	1	1
Единицы измерения (Unit)	мВ	мВ	мВ
Макс. общий объем титранта: мл (Max. Volume: ml)	10.00	1.0	1.0
Задержка начала титрования: с (Titr. Wait: s)	0	180	180
Вид титрования (Titr. Direction)	Auto	Auto	Auto
Способ подачи предварительной дозы титранта (Dosing mode)	Volume stop*	Off** (рекомендуется изменение параметра в случае, если область расположения точки эквивалентности и возможно предположить с высокой вероятностью, с целью экономии времени анализа ввиду более быстрого дозирования части титранта)	?
Дозируемый объем: мл (Dose volume: ml)	2.0	-	-
Максимальное время	0		

дозирования: с (Cut off time: s)			
Скорость дозирования: с/мл (Dose speed: s/ml)	10		
Время задержки перед началом дозирования (Dose wait: s)	60		
<u>Управление (Control):</u>	?	?	?
Потенциал первой точки, мВ (1st Level), пример	-	247 мВ	247 мВ
Потенциал второй точки, мВ (2st Level), пример	-	247 мВ	247 мВ
Количество точек эквивалентности № (1-3) (EP № (1-3))	1	-	-
Величина усиления (Gain)	1	1	1
Чувствительность детектирования точки перегиба (End sense)	Auto	-	-
Скорость дозирования (Contr. Speed)	Medium	Slow	Slow
Интервал потенциала, после которого производится регистрация данных (Sampling: mV)	4,0	4,0	4,0
Интервал объема, после которого производится регистрация данных (Sampling: ml)	0,1	0,1	0,1
<u>Образец (Sample):</u>	?	?	?
Образец № (Sample №), пример	01-01	01-02	01-03
Идентификатор образца (Sample ID), пример	A	B	CW
Единица измерения количества (Size unit)	g	g	g
Количество: г (Size: g)	0,08 или 0,12 (пример)	0	19,0 (пример)
<u>Результат (Result) > Титр и холостой опыт (Factor&blank):</u>	?	?	?
Холостой опыт 1: мл (Blank 1: ml)	0	0	0

Фактор 1 (<i>Factor 1</i>)	1,0	Вводится измеренное значение коэффициента поправки	Вводится измеренное значение коэффициента поправки
<u>Результат (Result) > Отчет (Report):</u>	?	?	?
Форма отчета (<i>Report form</i>), пример	Short	Short	Short
Титрационная кривая (<i>Titr curve</i>), пример	Titr	Titr	Titr
Список данных (<i>Data list</i>), пример	Off	Off	Off

* в этом режиме анализ до точки эквивалентности идет быстрее, т. к. «до нее» с более высокой скоростью дозируется титрант; ** в этом случае предварительный дозируемый объем задается заведомо меньше объема, соответствующего точке эквивалентности. Параметры, относящиеся к функции "Dosing mode" (четыре следующих после данной строки в меню в случае выбора "Level"), вводятся в память титратора аналогично методу для определения коэффициента поправки. В этом случае значение параметра "Titr. Waits" (двумя строками выше) изменяют на 0 с, а значение "Dose wait" – на 180 с.

Параметры	Определение <u>коэффициента поправки титранта и концентрации раствора КОН по п. 5.12 ГОСТ 11362</u>	Холостой опыт	Анализ образца
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	Factor	?	?
Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)	0		
Коэффициент 0 (<i>Coeff. 0</i>)	10000 (в случае определения коэффициента поправки) или 5000 (в случае определения концентрации раствора КОН по п. 5.12 ГОСТ 11362)	?	?
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)	204,23		
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	?	Blank	?
<u>Результат (Result) > Расчет (Calculation) > Образец/фактор/холостой опыт (Sample/F/B):</u>	?	?	Sample
Номер формулы расчета концентрации для первой	?	?	12-14 – в случае

<p>точки эквивалентности в меню титратора (<i>Conc. 1 calc. №</i>)</p>			<p>определения кислотного числа сильных кислот; 8 – в случае определения стандартного кислотного числа (формулы и их значения создаются пользователем согласно п. 7 настоящего пособия)</p>
<p>Номер формулы расчета концентрации для второй точки эквивалентности в меню титратора (<i>Conc. 2 calc. №</i>)</p>			<p>8 – в случае определения кислотного числа сильных кислот; «-» – в случае определения стандартного кислотного числа (формулы и их значения создаются пользователем согласно п. 7 настоящего пособия)</p>
<p>Номер формулы расчета концентрации для третьей точки эквивалентности в меню титратора (<i>Conc. 3 calc. №</i>)</p>			<p>-</p>
<p>Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 1 (<i>Conc. 1 EP №</i>)</p>			<p>1</p>
<p>Номер точки эквивалентности, используемой для расчета концентрации 2 (<i>Conc. 2 EP №</i>)</p>			<p>2 (в случае совместного определения кислотного числа сильных кислот и стандартного кислотного числа)</p>

Холостой опыт 1: мл (<i>Blank 1: ml</i>)			Вводится значение холостого опыта
Коэффициент поправки 1 (<i>Factor 1</i>)			Вводится измеренное значение коэффициента поправки (вводится программой, будучи введенным в данном методе один раз пользователем)
Коэффициент 1 (<i>Coeff. 1</i>)			5,61
Формула расчета концентрации в точке эквивалентности (<i>EP-data</i>)			EPn-blank

4. Методы для установки в память титратора.

См. п. 3 КИТ. Для определения кислотного числа по точке перегиба (см. примеры в табл. 1): № 4 - "KOEFF" - определение коэффициента поправки титранта; № 5 - "HOL" - определение фона (холостой опыт); № 6 - "PROBA" - анализ образца. Для определения кислотного числа по буферному раствору (см. примеры в табл. 2): № 7 - "KOEFF/BUF" - определение концентрации раствора KOH по п. 5.12 ГОСТ 11362; № 4 - "KOEFF" - определение коэффициента поправки титранта; № 8 - "HOL/BUF" - определение фона; № 9 - "PROBA/BUF" - анализ образца.