

## 润滑油的全碱值测定（盐酸法）

### 1.滴定的概要

润滑油的全碱值，是为了评价润滑油质量的重要指标之一。全碱值的测定，可参照 JIS K 2501，用“与 1g 样品中全碱性成分所消耗的盐酸或者是高氯酸的量当量的氢氧化钾(KOH)的毫克(mg)数”表示。全碱值的成分有：有机碱，无机碱，氨基化合物，弱酸盐（肥皂），多碱的碱性盐，重金属盐，抗氧化剂以及清洁剂等的添加物。在全碱值的测定方法上，有盐酸法和碱值·高氯酸法（以下简称高氯酸法）。下面列举了相关的测定法。

- JIS K 2501: 全碱值（盐酸法、高氯酸法）
- ASTM D4739-1996: 根据电位滴定法的碱值的试验法（盐酸法）
- ISO 3771-1994：根据电位滴定法的碱值的试验法（高氯酸法）
- ASTM D2896-1998: 根据电位滴定法的碱值的试验法（高氯酸法）

在本文中介绍的是使用**日本平沼 COM-1700 系列电位测定仪**，根据盐酸法测定柴油发动机油（使用油）的全碱值的例子。

首先准确称量一定的样品量，并添加到甲苯和异丙醇的混合溶剂里溶解。然后插入电极，用盐酸异丙醇滴定液做滴定。在滴定终点时对那些回折点明确呈现的样品，把回折点作为终点，对于那些回折点不明确的样品，把非水碱性缓冲液表示的 pH 作为终点。

### 2.试剂以及电极

<b>试剂</b>	滴定液	0.1mol/L 盐酸（异丙醇）滴定液	
	滴定溶剂	甲苯 500mL 异丙醇 495mL 水 5mL	} → 1 L 1 个测定使用 125mL

非水酸性缓冲液 把 10mL 市面上销售的缓冲溶液 A 添加到 100mL 滴定溶液里混合

**电极** 指示电极 GE-101B ( 玻璃电极 )

参比电极 RE-201

热敏电极 TE-401 ( 温度补偿电极 )

### 3.测定条件

滴定方法 (Method) 石油产品中和值试验 1 (Oil 1)

启动定时器 (S. Timer) 120 秒

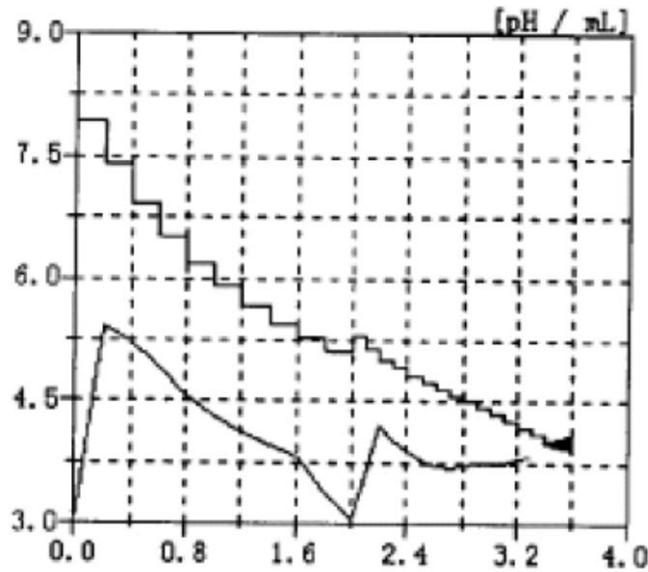
连续滴加 pH(C.P pH) 5.0 pH

终点 pH (E.P pH) 3.99(设定在非水酸性缓冲液的 pH 显示)

控制模式 (Mode) 1 1

滴加量 1 ( Del mL 1 )	0.2 mL
等待时间 1 ( Int Time 1 )	60 秒
转换时间 ( Trans. Time )	120 秒
滴加量 2 ( Del mL 2 )	0.1 mL
等待时间 2 ( Int Time 2 )	60 秒
等待时间 ( Int Time )	0 秒
等待灵敏度 ( Int Sens )	0 mV

### 4.测定例



滴定曲线

全碱值的测定结果

测定数	样品量(g)	滴定值(mL)	全碱值(mg/g)
1	5.0074	3.396	3.7245
2	5.0253	3.544	3.8741
3	5.0045	3.502	3.8438

平均值 3.81 (mg/g)

标准偏差 0.08 (mg/g)

变动系数 2.07 (%)

## 5.摘要

### 关于终点检测法

终点检测法一种是把滴定曲线的回折点作为终点，另一种是把预先被决定了的滴定曲线上的一个 pH (非水酸性缓冲液表示的 pH) 作为终点的方法。前者适用于在滴定曲线上表示明确的回折点的样品。后者则适用于在滴定曲线上没有明确回折点的样品。一般来讲，在新油上有明确的回折点，但是在使用油上没有明确的回折点的样品为多数，所以是要选择对应了样品的终点检测方法。

## 关于滴加控制

一般来讲，在润滑油电位差滴定法的全碱值测定中，由于反应速度和电极响应速度较慢，所以需要在滴定开始的初期连续滴加，而在终点附近又要慢慢滴定。为了缩短测定时间，在滴定初期是在一定间隔（等待时间 1）滴加一定量 0.1~0.2mL（滴加量 1）滴定剂，直到到达设定的“C.P pH”后做一定时间的待机（转换时间）。转换时间结束后开始再次滴定，一直到到滴定终点都在一定间隔（等待时间 2）的滴加固定量 0.05~0.1mL（滴加量 2）的滴定剂。

## 电极的管理

在本滴定中是使用玻璃电极和参比电极，如果进行长时间反复滴定，则玻璃电极的活性会下降或者是电动势下降，所以最好把玻璃电极定期的浸泡在水里活化。另外，由于在参比电极的内置溶液中 KCl 的析出会成为造成电位的漂移，所以进行类似于玻璃电极的活化的工作也是很重要的。

## 关于由于温度变化对滴定液的滴定度的影响

在本测定的滴定液中，由于使用了有机溶剂，它与通常的水溶液的滴定液相比更容易伴随着温度的变化而产生较大体积变化（在 1°C 大约变化 0.11%），所以需要注意尽可能在一定温度做测定。

如果滴定液的滴定度标定时和样品的滴定时的温度不一样，可以根据下面的滴定度补正公式代入浓度计算公式做补正：

$$F = \frac{F_0}{1 + \alpha(t - t_0)}$$

F：样品滴定时的滴定率（补正后）

F<sub>0</sub>：滴定率标定的滴定率

α：滴定液的体积膨胀系数

t：样品滴定时的温度

t<sub>0</sub>：滴定率标定时温度