

## Щелочное число. ASTM D4739

### **ASTM D4739-09. Стандартный метод определения щелочного числа потенциометрическим титрованием с соляной кислотой.**

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

#### 1. Подготовка титратора к работе.

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

##### *3.1. Определение коэффициента поправки титранта KOH.*

В меню титратора выберите метод «02», который затем скопируйте в любой «свободный» метод в диапазоне 04?19 (предлагается метод №4). Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (метод №4), в том числе массу стандартного вещества для определения коэффициента поправки титранта (см. п. 7 КИТ AT-500N).

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

##### *3.2. Определение коэффициента поправки титранта HCl.*

В меню титратора выберите метод «02», который затем скопируйте в любой «свободный» метод в диапазоне 04?19 (предлагается метод №5). Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (метод №5), в том числе массу стандартного вещества для определения коэффициента поправки титранта (см. п. 7 КИТ AT-500N).

##### *3.3. Проведение холостого опыта (определение фона).*

Перед определением щелочного числа необходимо установить, сколько мл титранта идет на титрование титрационного растворителя без образца. Этот объем далее вводится в титратор

как параметр "Blank", и вычитается из объема титранта, израсходованного на титрование пробы.

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (метод № 6), в том числе полученное значение коэффициента поправки титранта.

Холостой опыт проводится ежедневно при проведении анализа.

#### *3.4. Анализ образца.*

Проводится титрование по методу определения щелочного числа по точке перегиба (метод № 7).

Введите в память титратора значения параметров, указанных в табл. 2 (метод №7), 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 рекомендации табл. 1). При новых анализах вводятся лишь три последних параметра.

#### *3.5. Определение потенциала буферного раствора и дальнейший порядок действий.*

Погрузите электроды в водный буферный раствор с рН=3 (в случае определения щелочного числа) или с рН=10 (в случае определения щелочного числа сильных оснований) и перемешивайте раствор в течение около 5 мин при температуре, отклоняющейся не более чем на 2°C от температуры титрования (см. КИЭ, п. 5). Включите мешалку (про управление перемешиванием раствора см. п. 10 КИТ АТ-500N). Через 20 - 30 секунд зафиксируйте показания титратора с милливольт. Выключите мешалку. Введите полученное значение в методы №№ 7 и 8 (см. табл. 2, методы, параметр "1<sup>st</sup> Level"). Полученное значение учитывают как потенциал буферного раствора.

Если кривая титрования, полученная по методу №7 (см. п. 3.4), имеет точку перегиба внутри диапазона «потенциал буферного раствора»... «потенциал буферного раствора + 100 мВ», то значение, полученное в результате измерения по п. 3.4, учитывают как результат измерения щелочного числа. Если кривая титрования, полученная по п. 3.4, не имеет четких точек перегиба или же четкая точка перегиба находится ниже значения потенциала буферного раствора, то проводят титрование по методу определения щелочного числа по буферному раствору (см. табл. 2: метод № 8 – холостой опыт – провести по п. 3.3, а затем метод № 9 – анализ образца – по 3.4), введя в параметры метода

значение потенциала в милливольтках как «1st Level». Полученное значение учитывают как результат измерения.

Рис. 2. Пример кривой титрования с определением конца титрования по значению потенциала.

Рис. 3. Пример кривой титрования при анализе образца с определением конца титрования по значению потенциала.

### 3. Прочая информация о методике.

<p>Описание</p>	<p>Определение щелочного числа и/или щелочного числа сильных оснований нефтепродуктов.</p> <p>- <i>Щелочное число</i> – это количество кислоты (соляной или хлорной), выраженное эквивалентным числом мг гидроксида калия (или в миллиэквивалентах гидроксида калия на грамм), требующееся для нейтрализации всех основных компонентов, присутствующих в 1 г массы пробы при титровании до определенной точки эквивалентности.</p> <p>- <i>Щелочное число сильных оснований</i> – это количество кислоты (соляной или хлорной), выраженное эквивалентным числом мг гидроксида калия (или в миллиэквивалентах гидроксида калия на грамм), требующееся для титрования до конечной точки, соответствующей результатам измерения на титраторе сигнала в милливольтках свежеприготовленного основного буферного раствора.</p>
<p>Принцип</p>	<p>Титрование спиртовым раствором HCl образца, растворенного в спирто-толуольно-водной смеси.</p>
<p>Особенности</p>	<p>1 - В ASTM D4739 в состав титранта входит более слабая кислота (соляная), чем в случае ASTM D2896 и ГОСТ 30050 (хлорная). Также в первом случае используется более полярная система растворителей, чем во втором. Исходя из этого, в случае ASTM D2896 и ГОСТ 30050 дополнительно титруются некоторые слабые основания, чего не происходит в случае использования ASTM D4739. Это необходимо учитывать при принятии решения о применении того или другого метода.</p> <p>2 - В новой версии ASTM D4739-08e1 неводные буферные растворы для определения конечной точки титрования были заменены на водные, что упростило процедуру анализа.</p>
<p>Общие рекомендации</p>	<p>См. КИЭ п. 6</p>
<p>Основное оборудование</p>	<p>Титратор AT-500N со стандартным предусилителем STD-510, бюреткой на 10 мл.</p> <p>Электроды H-171 и R-172.</p>
<p>Метод</p>	<p>Кислотно-основное неводное титрование.</p>

<p>Основные параметры метода</p>	<p>См. таблицу параметров.</p> <p>Обзор общих принципов ввода данных в память титратора – см. п. 2 КИТ АТ-500N.</p>
<p>Расчет</p>	<p><i>1. Расчет истинной молярности титранта КОН.</i></p> $c'_{\text{KOH}} = (10000 \cdot S_1 \cdot c_{\text{KOH}}) / (V_1 \cdot M_1)$ <p><math>c'_{\text{KOH}}</math> – истинная молярность раствора КОН, моль/л;  <math>c_{\text{KOH}}</math> – молярность раствора КОН (0,1), моль/л;  <math>V_1</math> – объем титранта (раствора КОН), израсходованный на титрование, мл;  <math>M_1</math> – молярная масса бифталата калия (204,23), г/моль;  <math>S_1</math> – масса стандартного вещества для определения коэффициента поправки, г.</p> <p><i>2. Расчет истинной молярности титранта HCl.</i></p> $c'_{\text{HCl}} = 8 \cdot c'_{\text{KOH}} / V_2$ <p><math>c'_{\text{HCl}}</math> – истинная молярность раствора HCl, моль/л;  <math>c'_{\text{KOH}}</math> – истинная молярность раствора КОН, рассчитанная по формуле 1, моль/л;  <math>V_2</math> – объем титранта (раствора HCl), израсходованный на титрование, мл;</p> <p><i>3. Расчет щелочного числа.</i></p> $BN = (V_3 - V_4) \cdot c'_{\text{HCl}} \cdot 56,1 / S_2$ <p><math>BN</math> – кислотное число, мг КОН/г;  <math>V_3</math> – объем раствора HCl, израсходованный на титрование растворителя с образцом до конечной точки (соответствующей точке перегиба или потенциалу буферного раствора – см. ниже), мл;  <math>V_4</math> – объем раствора HCl, израсходованный на титрование фона до конечной точки (соответствующей точке перегиба или потенциалу буферного раствора – см. ниже), мл;  <math>c'_{\text{HCl}}</math> – истинная молярность спиртового раствора HCl, рассчитанная по формуле 2, моль/л;  <math>S_2</math> – масса образца, г.</p>
<p>Ссылки</p>	<p>1. Руководство к титратору АТ-500N.</p> <p>2. ASTM D4739-09. Стандартный метод определения щелочного числа потенциометрическим титрованием с соляной кислотой.</p> <p>3. ГОСТ 30050-93 (ИР 3771-77). Нефтепродукты. Общее щелочное число. Метод потенциометрического титрования</p>

	<p>хлорной кислотой.</p> <p>4. ГОСТ 11362-96 (ISO 6619). Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования.</p> <p>5. ASTM D2896-07a (IP 276). Стандартный метод определения щелочного числа нефтепродуктов потенциометрическим титрованием с хлорной кислотой.</p>
--	---

**Таблица 2. Методы титрования.**

№ метода (Method №)	4	5	6	7	8	9
Название (Method name)	TBN-TITR-KOH	TBN-TITR-HCl	TBN-BLANK-PEREG	TBN-OBR-PEREG	TBN-BLANK-BUF	TBN-OBR-BUF
Тип титрования	Auto Titration	Auto Titration	Blank Titration	Auto Titration	Blank Titration	Auto Intermit
Тип метода (Method Type)	Titration	Titration	Titration	Titration	Titration	Titration
Form	EP Stop	EP Stop	EP Stop	EP Stop	Level Stop	Level Stop
APB №	1	2	2	2	2	2
Unit №	1	1	1	1	1	1
Detector №	1	1	1	1	1	1
Unit №	mV	mV	mV	mV	pH	pH
Max. Volume	10 mL	10 mL	2 mL	10 mL	2 mL	10 mL
Wait Time	0 s	0 s	90 s	90 s	90 s	90 s
Direction	Auto	Auto	Auto	Auto	Auto	Auto
Tit. Form	EP Stop	EP Stop	EP Stop	EP Stop	Level Stop	Level Stop
End Point №	1	1	1	1	1	1
End Sense	Auto	Auto	Auto	Auto	-	-
dE Sense	-	-	-	-	-	-

<i>dE/dmL Sense</i>	-	-	-	-	-	-
<i>1st Level</i>	-	-	-	-	...MB*	...MB*
<i>End Point Area</i>	Off	Off	Off	Off	-	-
<i>Separation</i>	Off	Off	Off	Off	-	-
<i>Over Titr. Vol.</i>	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL	0.0 mL
<i>Gain</i>	1	1	1	1	1	1
<i>Data Samp. Pot.</i>	4.0 mV	4.0 mV	4.0 mV	4.0 mV	4.0 mV	4.0 mV
<i>Data Samp. Vol.</i>	0.02 mL	0.02 mL	0.1 mL	0.5 mL	0.1 mL	0.5 mL
<i>Stability</i>	-	-	-	-	0.5 mV/s	0.5 mV/s
<i>Delay Time</i>	-	-	-	-	1 s	1 s
<i>Limit Time</i>	-	-	-	-	30 s	30 s
<i>Control Speed</i>	Medium	Medium	Medium	Medium	-	-
<i>Calc. Type</i>	Factor	Factor	Blank	Sample	Blank	Sample
<i>Conc. 1</i>	-	-	-	Set	-	Set
<i>Formula</i>	$K1*SIZE / K2*EP1$	$K1*TF / EP1$	EP1	$C01=(EP1-BL2)*TF *K1/SIZE$	EP1	$C01=(EP1-BL1)*TF *K1/SIZE$
<i>Unit</i>	mol/l	mol/l	ml	mg/g	ml	mg/g
<i>EP N°</i>	1	1	1	2	1	2
<i>Blank Replace</i>	-	-	2	-	1	-
<i>Temp. Comp.</i>	Off	Off	Off	Off	Off	Off
<i>K1</i>	1000	8	-	56,1	-	56,1
<i>K2</i>	204,3	-	-	-	-	-

<i>Report form</i>	Short	Short	Short	Short	Short	Short
<i>Titration Curve</i>	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
<i>Data List</i>	Off	Off	Off	Off	Off	Off
<i>Graphic Type</i>	T. Curve					
<i>Graphic Range</i>	Auto	Auto	Auto	Auto	Auto	Auto

\*Число милливольт, подставляемое в программу титратора, соответствует измеренному потенциалу соответствующего буферного раствора.

Примечание: для титратора AT-500N в качестве коэффициента поправки в методе №5 в титратор следует вводить значение коэффициента поправки, полученное в методе №4. В качестве же коэффициента поправки титранта в методах №№6-9 в титратор следует вводить значение истинной молярности титранта, полученное в методе №5. В качестве значения холостого опыта в методах №№7 и 9 в титратор следует вводить значения холостых опытов, полученных соответственно по методам №№6 и 8.

4. Методы для установки в память титратора.

См. п. 3 КИТ.

№ 4 - "TBN-TITR-KOH" - определение коэффициента поправки титранта KOH;

№ 5 - "TBN-TITR-HCl" - определение коэффициента поправки титранта HCl;

№ 6 - "TBN-BLANK-PEREG" - определение фона (холостой опыт) по точке перегиба;

№ 7 - "TBN-OBR-PEREG" - анализ образца: определение щелочного числа по точке перегиба;

№ 8 - "TBN-BLANK-BUF" - определение фона (холостой опыт) по буферному раствору;

№ 9 - "TBN-OBR-BUF" - анализ образца: определение щелочного числа по буферному раствору.