

УДК 665.76+543.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКОЙ КИСЛОТНОСТИ НЕКОТОРЫХ ОКРАШЕННЫХ МАСЕЛ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕРМОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

© 2017 г. Jian-Qiang Hu*, Shi-Zhao Yang, Jian-Jian Zhang, Li Guo, Yong-Liang Xin

Department of Aviation Oil, Air Force Logistic College, Xuzhou, China

**E-mail: hjq555918@sohu.com*

Поступила в редакцию 14.03.2016 г.

Для определения кислотности масел разработан метод каталитического термометрического титрования с использованием КОН в изопропанолe как титранта. Исследована зависимость результатов от количества масла, концентрации и скорости поступления титранта, объема и типа термометрического индикатора конечной точки. Показано, что смесь ацетона и хлороформа, используемая как индикатор, демонстрирует достаточно сильный экзотермический эффект для четкой фиксации конечной точки. Результаты термометрического титрования хорошо согласуются с результатами стандартных методов потенциометрического и визуального титрования. Разработанная процедура измерения низкой кислотности окрашенных масел является быстрой, простой, точной и высоко воспроизводимой. Она весьма подходит для измерений при производстве и контроле качества многих видов масел.

Ключевые слова: кислотность, окрашенные масла, каталитическое термометрическое титрование, определение.

DOI: 10.7868/S0028242117060053

Кислотность масел – это важный параметр для оценки их коррозионной активности, по которому можно оценить свойства и деградацию масел при их использовании и хранении [1]. Стандартные методы, используемые для определения кислотности масла, основаны либо на титриметрии с визуальной регистрацией, либо на потенциометрическом титровании [2]. Однако точность титриметрии с визуальной регистрацией сильно зависит от квалификации аналитика и восприятия им цвета, и для окрашенных масел результаты, получаемые разными аналитиками, могут сильно отличаться. Потенциометрическое титрование с применением стеклянного рН-электрода в неводных растворах может быть ненадежным благодаря ненаблюдаемой конечной точке и с учетом вредного влияния раствора образца. Для быстрого и эффективного определения конечной точки при титровании нужна простая, быстрая, правильная и воспроизводимая автоматизированная процедура, которая мало зависит от квалификации аналитика и подходит для рутинного анализа на производстве и при контроле качества масел.

Каталитическое термометрическое титрование как новый метод имеет несколько привлекательных особенностей: 1) простая аппаратура – требуется лишь термометр или термистор как чувствительный элемент; 2) инертные термометрические добавки для большинства растворов, легкость регистрации изменения температуры

сильно окрашенных веществ; 3) неограниченный выбор индикаторных реакций, поскольку все реакции сопровождаются изменением температуры, величину которой можно регулировать вариацией концентрации реагентов [3]. Основной принцип метода – каталитическое инициирование начала экзотермической или эндотермической реакции избытком титранта, поэтому конечная точка титрования определяется по изменению температуры раствора [4–6]. Метод успешно применяется для определения кислот в растительном масле и ионов алюминия в сточных водах [7–10].

Когда небольшие количества слабокислых веществ в неводных растворах титруются сильными щелочами, тепловыделение в ходе реакции нейтрализации может быть небольшим. Его могут маскировать тепловые эффекты от испарения растворителя и от смешивания титранта с пробой [2]. Если в раствор пробы добавлен специальный термометрический индикатор, избыток гидроксид-ионов будет быстро реагировать с ним с выделением или поглощением тепла, и конечную точку можно легко зафиксировать по увеличению или уменьшению температуры раствора [11].

Однако практика показывает, что конечная точка в термометрическом титровании может быть размыта, что ведет к потере точности для масел с низкой кислотностью, таких как авиационные, гидравлические и топливные масла. Многие исследования [12–15] показали, что ошибка тит-

Таблица 1. Результаты определения расхода титранта при разной массе пробы

№	Масса масла, г	Истинная величина, мл	Экспериментальные данные, мл
1	2.0	0.101	0.125
2	6.0	0.182	0.186
3	10.0	0.262	0.257
4	20.0	0.445	0.453
5	30.0	0.626	0.702
6	40.0	0.808	0.921

рования или резкость конечной точки может быть связана с концентрацией и скоростью добавления титранта, объемом и видом термометрического индикатора.

В настоящей статье приводятся результаты определения кислотности некоторых окрашенных масел методом каталитического термометрического титрования с использованием смеси ацетона и хлороформа как индикатора конечной точки. Полученные результаты сравниваются с результатами потенциометрического и визуального титрования. Оцениваются точность и воспроизводимость термометрического титрования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Использовали гидроксид калия и изопропанол категории ч. д. а. Ацетон и хлороформ брали с минимальным содержанием воды. Раствор гидроксида калия (0.10 моль/л) готовили и стандартизировали по обычной процедуре с кислотным фталатом калия. Для исследования были взяты образцы гидравлического масла, авиационного смазочного масла (А и В) и дизельного масла, полученные от производителей. Стандартный раствор кислоты был приготовлен растворением ~37.8 мг бензойной кислоты в 250 мл изооктана: кислотное число составляло 0.10 мг КОН/г.

Аппаратура. Для подачи титранта с постоянной скоростью при термометрическом титровании применяли два микрошприца с механическим приводом, а для растворения масел использовали магнитную мешалку. Изменения температуры регистрировали с помощью термистора, включенного в мост Уитстона. По окончании каждого титрования автоматически рассчитывали кислотность образцов. При потенциометрическом титровании использовали комбинированный датчик рН.

Процедуры. При визуальном титровании количество масла выбирали в соответствии с методом ASTM D974. 8 г образца масла растворяли в 125 мл этанола, добавляли 0.5 мл 2%-ного раствора щелочного голубого 6В в этаноле и титровали 0.1 моль/л раствором КОН в этаноле.

При каталитическом термометрическом титровании навеску масла помещали в чистый сухой

Таблица 2. Результаты определения различных концентраций титранта

№	Концентрация, моль/л	Истинная величина, мл	Экспериментальные данные, мл
1	0.01	0.262	0.206
2	0.05	0.262	0.225
3	0.10	0.262	0.266
4	0.20	0.262	0.271
5	0.50	0.262	0.302
6	1.0	0.262	0.381

посеребренный сосуд Дьюара объемом 125 мл, затем добавляли 25 мл ацетона и 4 мл хлороформа и перемешивали магнитной мешалкой. Титрант — 0.10 моль/л раствор КОН — добавляли с постоянной скоростью 0.5 мл/мин при постоянном перемешивании. Конечную точку определяли с использованием алгоритма нахождения максимума пика по второй производной сглаженной температурной кривой. При титровании нужно учитывать результаты для пробы холостого опыта, которые зависят от кинетики химической реакции между титрантом и титруемым раствором, отклика датчика, неэффективности смешивания, искажений при передаче электрического сигнала и погрешности вычислений. Объем титранта, найденный для пробы холостого опыта, вычитали из объема титранта, пошедшего на титрование пробы. Каждое титрование выполняли в четыре раза.

При потенциометрическом титровании пробы масел растворяли в 125 мл смеси изопропанол + толуол и исследовали в соответствии с методом ASTM D664.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние массы масла, концентрации титранта и скорости его подачи на термометрическое титрование. Кислотное число окрашенных масел, таких как гидравлические масла, авиационные смазочные масла и дизельное масло, относительно мало, поэтому масса масла, концентрация и скорость подачи титранта влияют на результаты при термометрическом титровании. Как видно из табл. 1, при массе пробы масла 2.0 г имеется незначительное расхождение результатов эксперимента с истинным расходом титранта. При массе пробы 2.0–20.0 г найденное значение в основном согласуется с истинным. Если масса масла достигает или превышает 30.0 г, разница между экспериментальными данными и истинным значением велика. Эти данные показывают, что в оптимальной области масса образцов масел несущественно влияет на результаты анализа.

В табл. 2 показан расход титранта при различных его концентрациях.

Таблица 3. Результаты оценки влияния скорости подачи титранта на результаты анализа

№ образца	Скорость подачи, мл/мин	Истинное значение, мл	Экспериментальные данные, мл
1	0.05	0.262	0.384
2	0.10	0.262	0.305
3	0.15	0.262	0.281
4	0.2	0.262	0.266
5	0.3	0.262	0.307
6	0.5	0.262	0.321

Видно, что концентрация титранта значительно влияет на результаты термометрического титрования. При малых концентрациях титранта его расход выше, что приводит к большим различиям найденного и истинного значений, а при больших — наоборот. В целом оптимальная концентрация титранта находится в интервале 0.1–0.15 моль/л. Во всех последующих экспериментах для сравнения с результатами потенциометрического титрования использовали концентрацию 0.1 моль/л.

Как видно из табл. 3, при скорости подачи титранта 0.05 мл/мин найденное значение расхода титранта 0.38 мл при реальном расходе 0.26 мл, то есть ошибка доходит до 46%. При скорости подачи 0.1 мл/мин различие составляет ~15%. При скорости подачи 0.15–0.2 мл/мин измеренное и истинное значения весьма близки. При скорости подачи 0.3 мл/мин измеренное и истинное значения лишь слегка расходятся. А при скорости подачи титранта 0.5 мл/мин отклонение найденного расхода титранта от истинного значения достигает 23%. Таким образом, скорость подачи титранта сильно влияет на результаты титриметрического титрования, и оптимальная величина лежит между 0.15 и 0.3 мл/мин.

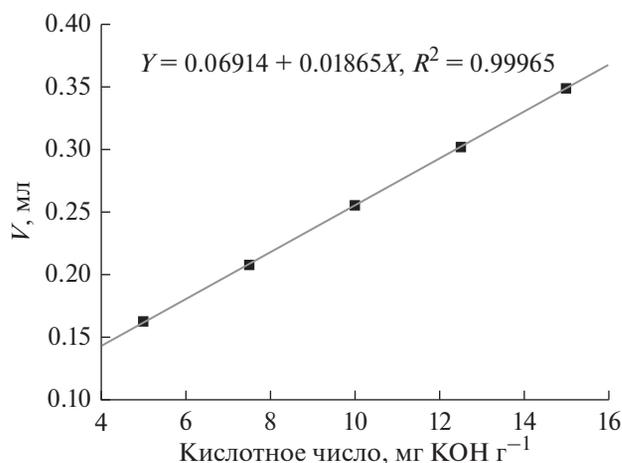
Кроме этого, было обнаружено, что количество индикатора конечной точки также сильно влияет на результаты термометрического титрования. Многочисленные эксперименты показали, что добавка к маслам 25 мл ацетона и 4 мл хлороформа наилучшим образом влияет на величину изменения температуры, которая может превышать 0.2°C. Эти изменения могут быть использованы для определения конечной точки титрования.

Термометрическое титрование стандартных образцов кислоты. Для проверки точности метода каталитического термометрического титрования исследовали разные навески бензойной кислоты. Результаты приведены в табл. 4. Коэффициент корреляции (R^2) для линейной калибровочной кривой оказался равным 0.99965, отрезок, отсекаемый на оси ординат, 0.069 мл (см. рис. 1). Таким образом, найденные значения кислотного числа для пяти стандартных образцов очень близки к истинному (0.10 мг КОН/г). Эти опыты подтверждают то, что термометрическое титрование является точным и высоко воспроизводимым мето-

дом для определения кислотности окрашенных или содержащих добавки нефтяных масел.

В термометрическом титровании титрант необходимо подавать с постоянной скоростью, что должно привести к постоянному поглощению тепла и света и, в конечном счете, сделать изменение температуры раствора постоянным вплоть до конечной точки. Концентрация и скорость подачи титранта можно менять в зависимости от кислотного числа и массы пробы. Было установлено, что конечная точка четко фиксируется при подаче 0.10 моль/л раствора гидроксида калия в изопропиловом спирте с постоянной скоростью 0.5 мл/мин.

Известно, что смесь ацетона и хлороформа энергично реагирует на подщелачивание. Два реагента добавляли отдельно, и хлороформ поступал после растворения пробы в ацетоне. Однако при этом не было зарегистрировано эффекта неконтролируемой экзотермической реакции ни во время, ни после титрования. В реальности скорость тепловыделения медленно повышалась после конечной точки. Кроме того, количество ацетона и хлороформа играют важную роль в определении конечной точки. В предварительных опытах было установлено, что для масел с низкой кислотностью конечная точка относительно острой формы получается при использовании 25 мл ацетона и 4 мл хло-

**Рис. 1.** Уравнение и график линейной регрессии для образцов бензойной кислоты.

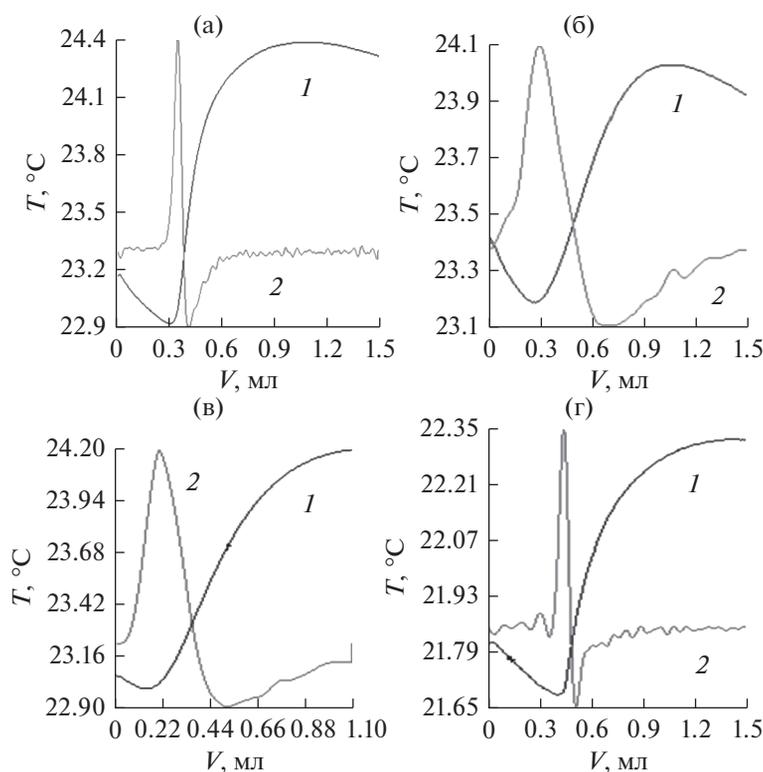


Рис. 2. Кривые термометрического титрования (1) для: (а) авиационного масла, 5 г; (б) авиационного масла, 10 г; (в) гидравлического масла, 10 г; (г) дизельного масла, 20 г; (2) дифференциальная кривая второго порядка.

роформа. Увеличение или уменьшение количества масла также приводило к сглаживанию конечной точки и увеличению случайной погрешности анализа.

Отметим также, что титрование проводили в сосуде Дьюара с притертой крышкой, в которую были вставлены бюретка для добавления титранта и термометрический зонд. Кроме того, для предотвращения теплообмена с окружающей средой минимизировали потери летучих компонентов.

Термометрическое титрование образцов масла. Методом термометрического титрования с использованием ацетона и хлороформа как индикатора конечной точки были исследованы окра-

шенные образцы гидравлического и авиационного смазочного масла (А и В), а также дизельного масла. Для сравнения эти же масла исследовали методами потенциометрического и визуального титрования.

На рис. 2 показаны кривые термометрического титрования для четырех образцов масел. Видно, что на них наблюдаются четкие изменения температуры (для наглядности представлены и графики для второй производной). По достаточно резкому перегибу в области конечной точки можно рассчитать кислотность проб (см. табл. 5). Для сравнения там же представлены результаты определения кислотного числа, полученные потенциометрическим и визуальным титрованием. Видно, что при использовании выбранной индикаторной системы (ацетон + хлороформ) достигается высокая сходимость (малое относительное стандартное отклонение, RSD), а измеренное кислотное число хорошо согласуется с измеренным другими методами.

Для проверки соответствия результатов определения кислотного числа термометрическим и потенциометрическим титрованием, в предположении нормального распределения результатов, был применен парный t -критерий. Результаты определения кислотного числа методами термометрической титриметрии и потенциометрического титрования были обозначены как x и y . Эти вели-

Таблица 4. Результаты определения кислотного числа при разных навесках кислоты

Масса m , г	Расход раствора КОН, V^* , мл	Кислотное число, мг КОН/г
5.0	0.1679	0.09942
7.5	0.2141	0.09935
10.0	0.2633	0.09964
12.5	0.3113	0.09916
15.0	0.3587	0.09922

* Включает расход для пробы холостого опыта.

Таблица 5. Результаты измерения кислотного числа методами термометрического, потенциометрического и визуального титрования

Пробы масел	Термометрическое титрование		Потенциометрическое титрование		Визуальное титрование	
	кислотное число, мг КОН/г	RSD, %	кислотное число, мг КОН/г	RSD, %	кислотное число, мг КОН/г	RSD, %
Авиационная смазка А	0.288	0.48	0.272	0.97	0.31	1.52
Авиационная смазка В	0.066	0.69	0.068	1.06	0.065	1.95
Гидравлическое масло	0.055	0.62	0.058	0.85	0.63	1.78
Дизельное масло	0.032	1.15	0.031	1.07	0.029	2.10

ны считали нормально распределенными и взаимно независимыми. Полагали $\Phi = x - y$, $\Phi \sim (\mu_1 - \mu_2, \sigma_1^2 + \sigma_2^2)$. Соответственно $t = \frac{\sqrt{n}(\bar{\phi} - \mu)}{S^*} \sim t(n-1)$, проверяемые гипотезы $H_0: \mu = \mu_1 - \mu_2 = 0$, $H_1: \mu \neq 0$. Взяв А в качестве примера, получаем $\mu_1 = 0.288$, $\sigma_1^2 = 0.019$, $\mu_2 = 0.272$, $\sigma_2^2 = 0.016$. $\bar{\phi} = \mu_1 - \mu_2 = 0.016$, $S^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 = 0.035$. Получаем $t_\phi = \frac{\sqrt{n}(\bar{\phi} - \mu)}{S} = 0.171$. Из таблицы для t -распределения находим: $t_{1-\frac{\alpha}{2}}(n-1) = t_{1-0.025}(3) = 3.182$. Экспериментально полученное $|t_\phi| = 0.171 < 3.182$. Следовательно, гипотеза H_0 об отсутствии значимых различий между методами не отвергается.

Для гидравлического и авиационных смазочных масел результаты каталитического термометрического титрования лучше согласуются с результатами потенциометрического титрования, чем с результатами визуального титрования. Значительное расхождение между результатами каталитического термометрического и визуального титрования может быть связано с трудностью в наблюдении за изменением цвета индикатора щелочного голубого 6В в конечной точке из-за темного цвета этих масел.

Таким образом, метод каталитического термометрического титрования может использоваться как альтернативный метод определения кислотности масла. Он имеет преимущества и перед потенциометрическим, и перед визуальными методами, так как его можно использовать для окрашенных масел. Этот метод также быстрее и проще потенциометрического титрования – время измерения составляет 3–5 мин, и возможно измерение кислотных чисел ниже 0.1 мг/г КОН.

Таким образом, каталитическое термометрическое титрование с определением конечной точки с помощью смеси ацетона и хлороформа – это быстрый и простой в использовании, точный и высоко воспроизводимый метод определения низких значений кислотного числа окрашенных

масел. Он превосходит потенциометрическое и визуальное титрование по скорости, простоте и точности измерений для темных окрашенных масел. Он весьма подходит для рутинных измерений и контроля качества как окрашенных, так и бесцветных масел.

При использовании смеси ацетона и хлороформа для регистрации конечной точки при термометрическом титровании наблюдается сильное каталитическое тепловыделение. При этом достигается высокая правильность исследования стандартных образцов кислоты.

Работу субсидировал Национальный фонд естественных наук Китая (грант 51575525), Фонд естественных наук провинции Цзянсу (грант ВК20141132). Проект также был поддержан Фондом трибологических наук государственной лаборатории трибологии (грант 1SKLTKF14B10).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Q.J. // Gz. Chem. Ind. 2013. V. 5. P. 17.
2. Borrull P., Cerda V., Guasch J., Torres J. // Thermochim. Acta. 1986. V. 98. P. 1.
3. Greenhow E.J. // Chem. Rev. 1977. V. 77. P. 835.
4. Vaughan G.A., Swithenbank J.J. // Analyst. 1965. V. 90. P. 594.
5. Ferguson H.F., Frurip D.J., Pastor A.J. // Thermochim. Acta. 2000. V. 363. P. 1.
6. Jean P.E.G., José M.R. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 55. P. 193.
7. Tao L., Sun H., Gong Y. // Metall. Anal. 2012. V. 32. P. 46.
8. Jiang T., Zhan H.Y., Wang L.J. // Light Metals. 2011. V. 46. P. 22.
9. Thomas K.S. // J. Am. Oil. Chem. Soc. 2003. V. 80. P. 21.
10. Carneiro J.D., Feres M.A., Godinho E.S. // J. Braz. Chem. Soc. 2002. V. 13. P. 692.
11. Oswaldo E. S., Julio C. B., Neto G. O. // Analyst. 1993. V. 118. P. 1453.
12. Kashanipour M., Evans S., Torrijos L. A., Greenhow E.J., Roberts D.J. // Anal. Proc. 1986. V. 12. P. 436.
13. Micek I. A. // Catal. Lett. 2002. V. 81. P. 3.
14. Rivera M.R.D., Matos J.S., Socorro F. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 92. P. 79.
15. Demoz A., Mikula R.J. // Eng. Geol. 2011. V. 117. P. 12.