

# 电位滴定法测定润滑油中的总酸值

方案编号：HM-DW-005

适用仪器：HM-D 系列自动电位滴定仪（D1~D4 通用）

发布日期：2026 年 3 月 27 日

## 1 前言

总酸值是评价石油产品中酸性物质含量的重要指标，反映润滑油中酸性组分（包括有机酸、无机酸、酯类、酚类化合物、添加剂降解产物等）的总量。润滑油在使用过程中会因氧化降解而产生酸性物质，导致总酸值升高，这不仅会影响润滑性能，还可能引起设备腐蚀。因此，总酸值是监控润滑油老化程度、确定换油周期的重要依据。

本方案依据《GB/T 7304-2014 石油产品酸值的测定 电位滴定法》中方法 A 建立，适用于能够溶解于甲苯-无水异丙醇混合溶剂中的润滑油产品，总酸值测定范围 0.1 mg KOH/g~150 mg KOH/g。采用自动电位滴定仪进行测定，仪器自动根据电位值是否到达预设值来判定终点，有效避免深色油品对目视终点判断的干扰，具有自动化程度高、结果准确、重复性好的特点。

注：新油或用油中酸性组分包括有机酸、无机酸、酯类、酚类化合物、内酯、树脂以及重金属盐类、铵盐和其他弱碱的盐类、多元酸的酸式盐和某些抗氧化剂及清净添加剂。

## 2 仪器与试剂

### 2.1 仪器

HM-D 系列自动电位滴定仪（具备动态滴定模式、自动终点识别功能），复合非水 pH 电极，分析天平（感量 0.0001 g），滴定杯，移液管、量筒、容量瓶等玻璃器皿。



图 1 HM-D 系列自动电位滴定仪

### 2.2 试剂

滴定溶剂（甲苯-无水异丙醇混合溶液）：将 495 mL 无水异丙醇和 5 mL 水混合均匀后再加入 500 mL 的甲苯。此溶剂应大量配制，每天使用前测定空白值。

氢氧化钾异丙醇标准滴定溶液（0.1 mol/L）：称取 6 g 氢氧化钾溶于 1 L 无水异丙醇中，水浴微沸 10 min，静置 2 d 后取上层清液过滤，储存于耐化学腐蚀试剂瓶中，瓶口加装碱石棉干燥管防止吸收二氧化碳。按 GB/T 7304 规定方法标定。

水性缓冲溶液：pH 值分别为 4.0、7.0、11.0 的水性缓冲溶液（用于电极校正和终点电位参考）

pH 值为 11.0 的缓冲溶液：称取 2.10 g 碳酸氢钠，加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 227 mL，用无二氧化碳蒸馏水稀释至 1000 mL。

pH 值为 4.0 的缓冲溶液：称取 10.12 g 邻苯二甲酸氢钾（经  $115 \pm 5^\circ\text{C}$  烘干 2~3 h），用无二氧化碳蒸馏水稀释至 1000 mL。

电极浸泡液：饱和氯化锂乙醇溶液（用于非水电极保存）

无水异丙醇（分析纯）、甲苯（分析纯）、氢氧化钾（分析纯）

试剂注意事项：

氢氧化钾异丙醇溶液应避免与软木塞、橡胶塞接触，防止可皂化物污染。

由于异丙醇沸点为  $82.45^\circ\text{C}$ ，煮沸时建议用水浴锅在  $95^\circ\text{C}$  左右微沸 10 min。

### 3 实验方法

#### 3.1 试样制备

取具有代表性的润滑油样品，若样品不均匀或有沉淀，应加热至  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  并充分搅拌，使样品混合均匀。对于粘度过高的样品，可适当预热降低粘度后称量。

#### 3.2 电极准备与校正

实验前，用 pH 值为 4.0、7.0、11.0 的水性缓冲溶液校正非水 pH 复合电极。记录各缓冲溶液的电位值（mV），计算 pH 值为 4 和 11 缓冲溶液的电位差，合格电极系统应至少有 162 mV 以上的电位差。

#### 3.3 空白试验

量取 125 mL 滴定溶剂于滴定杯中，置于滴定台上，插入电极，搅拌速度以不产生飞溅和气泡为宜。用 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准滴定溶液滴定至与 pH 11 缓冲溶液相同的电位值，记录消耗体积  $V_0$ 。

#### 3.4 电位滴定仪参数设置

参数项	设置值	说明
滴定类型	电位	电位滴定
终点方法	预设（-240.6mV）	以 pH 11 缓冲溶液实际测得的电位值为准
滴定方式	动态	自动控制滴定速度
最小添加体积	0.005mL	精细控制
最大添加体积	0.1mL	滴定效率
推挤等待	1000ms	系统平衡，数据稳定

参数项	设置值	说明
突跃量	10	灵敏度调节
预加滴定体积 (mL)	0	未知样品, 避免偏差
搅拌速度	中速 (9-10)	混合均匀, 防气泡
预搅拌时间	60 s	体系均一性
电极类型	非水滴定 pH 复合电极	酸碱反应体系

注：以上参数为参考设置，实际使用可根据仪器说明书优化。

### 3.5 样品测定步骤

称样：根据预估总酸值按表 1 称取样品（精确至 0.0001 g）于滴定杯中。

表 1 推荐称样量

预估总酸值 (mgKOH/g)	称样量 (g)
0.05 ~ 1.0	20.0 ± 2.0
1.0 ~ 5.0	5.0 ± 0.5
5.0 ~ 20	1.0 ± 0.1
20 ~ 100	0.25 ± 0.05
100 ~ 250	0.1 ± 0.02

溶解：加入 125 mL 滴定溶剂，搅拌使样品完全溶解。

滴定：启动滴定程序，仪器自动用 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准滴定溶液滴定。仪器自动识别预设电位值作为终点，记录消耗体积  $V_1$ 。当电位超过 pH 值为 11 的缓冲溶液电位 200 mV 时可结束滴定。

清洗：滴定结束后，用滴定溶剂冲洗电极和滴定管尖，然后分别用无水异丙醇和水冲洗。在进行下一个试样滴定前，将电极在水中浸泡至少 5 min 以恢复玻璃电极的液状凝胶膜；在下次滴定前再用无水异丙醇和滴定溶剂冲洗电极。

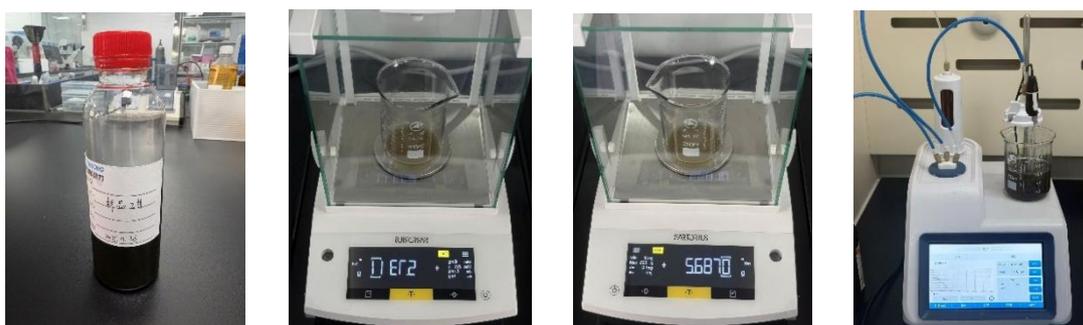


图 2 样品及测试过程展示图

## 4 结果与讨论

### 4.1 计算公式

试样中总酸值按下式计算:

$$AN = \frac{(A - B) * M * 56.1}{W}$$

式中:

AN: 总酸值, 以 KOH 计, 单位为毫克每克(mg/g)。

A: 滴定试样至预设终点电位时, 消耗的氢氧化钾异丙醇溶液体积, 单位为毫升(mL)。

B: 相对于 A 的空白值, 单位为毫升(mL)。

M: 氢氧化钾异丙醇溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L)。

W: 试样的质量, 单位为克(g)。

### 4.2 测试结果示例

样品名称	取样量 (g)	KOH 浓度 (mol/L)	滴定体积 V <sub>1</sub> (mL)	空白体积 V <sub>0</sub> (mL)	总酸值 (mgKOH/g)	平均值 (mgKOH/g)
在用润滑油-1	5.7311	0.1002	2.046	0.105	1.94	1.91
在用润滑油-2	5.6870		2.011		1.88	

两次测定结果的绝对差值 (0.06 mgKOH/g) 小于重复性限 (0.117 × 1.91 ≈ 0.22 mgKOH/g), 符合标准要求。

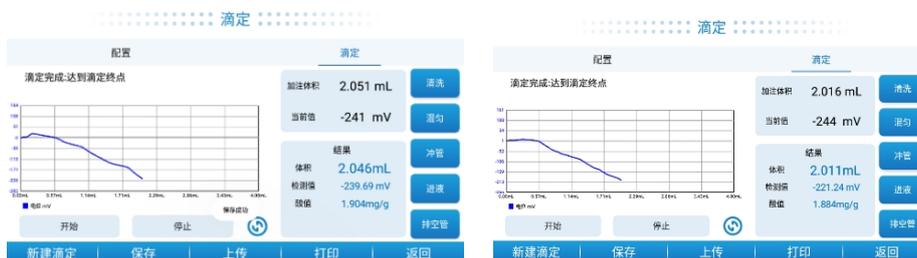


图 3 润滑油总酸值滴定曲线图

### 4.3 精密度

按 GB/T 7304-2014 标准规定, 在重复性条件下获得的两次独立测定结果的差值应符合以下要求:

项目	重复性(以 KOH 计)/(mg/g)
用过油(预设终点法)	≤0.117X
注: X 为两次实验结果的平均值	

## 5 方案特点与优势

### 5.1 针对润滑油样品的方法优势

适用性广泛：适用于新润滑油、在用油、液压油、齿轮油、变压器油等多种石油产品。

预设电位终点识别：仪器通过预设终点电位判定终点，操作更简便，准确度更高。

排除颜色干扰：电位法判定终点，彻底解决深色油品（如红油、老化油）目视终点判断困难的问题。

### 5.2 仪器方法优势

自动化程度高：自动完成滴定、终点判断、体积记录和结果计算，减少人为误差。

动态滴定控制：根据电位变化自动调节滴定速度，确保终点附近滴定精度。

数据可追溯：完整记录滴定曲线和结果，满足质量控制要求。

### 5.3 关键操作要点

电极维护：非水电极使用后应及时清洗，避免残留溶剂损坏电极；每次滴定前将电极在水中浸泡至少 5 min 恢复玻璃电极液状凝胶膜。

空白控制：每天测定溶剂空白值，确保试剂纯度；空白体积应稳定且符合方法要求。

终点判断：仪器以预设终点电位作为判定依据。

样品均匀性：对于不均匀或有沉淀的样品，应加热搅拌至完全均匀后再称量。

滴定速度控制：滴定速度不宜过快，尤其是在终点附近，以保证电位平衡和终点准确性。

## 6 结论

本方案依据 GB/T 7304-2014 标准方法 A，建立了采用自动电位滴定仪测定润滑油中总酸值的方法。仪器通过预设电位判定终点，操作简便、结果准确可靠，适用于新润滑油的质量控制、在用油的降解监控以及设备润滑状态的评估，可为润滑油使用及换油决策提供可靠数据支持。

## 7 参考文献

[1] GB/T 7304-2014 石油产品酸值的测定 电位滴定法[S].