

前 言

本标准采用了微库仑滴定原理及由微机控制的分析仪，测定范围溴指数为 0.2 ~ 1000mgBr/100g、溴价为 0.1 ~ 300gBr/100g，终点自动检测，克服了柴油等石油产品终点不易判断的困难。本标准使用了不含汞盐的电解液，单次分析仅需 3 ~ 5min，一次电解液可连续进行几十次至几百次的分析，节约了试剂，减少了环境污染。

本标准由中国石油化工总公司石油化工科学研究院提出并归口。

本标准起草单位：中国石油化工总公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人：魏月萍。

石油产品溴价、溴指数测定法
(电量法)

(2004年确认)

1 范围

本标准规定了用电量法测定试样的溴价、溴指数的方法。

本标准适用于汽油、煤油、柴油、润滑油、蜡油及轻、重芳烃等石油产品。其测定溴价的范围是 0.1~300gBr/100g, 溴指数的范围是 0.2~1000mgBr/100g。

2 定义

本标准采用下列定义。

溴价 bromine number

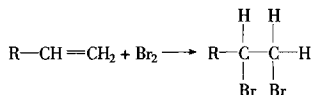
在规定条件下和 100g 试样起反应时所消耗的溴的克数, 以 gBr/100g 表示。

溴指数 bromine index

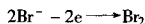
在规定条件下和 100g 试样起反应时所消耗的溴的毫克数, 以 mgBr/100g 表示。

3 方法概要

当试样注入含有已知溴的特殊电解液中, 试样中的不饱和烃同电解液中的溴发生以下反应:



反应消耗的溴由电解阳极电解补充:



测量电解补充溴所消耗的电量, 根据法拉第电解定律, 即可计算出试样的溴价或溴指数。

4 仪器

4.1 微库仑测定仪: BR-1 型溴价、溴指数测定仪¹⁾。其平衡电流不低于 300mA, 检测灵敏度不低于 0.1mgBr/100g, 电解电流能随测量信号变化, 具有正反脉冲电解功能, 或性能相当的仪器。

4.2 滴定池: 其结构如图 1 所示。

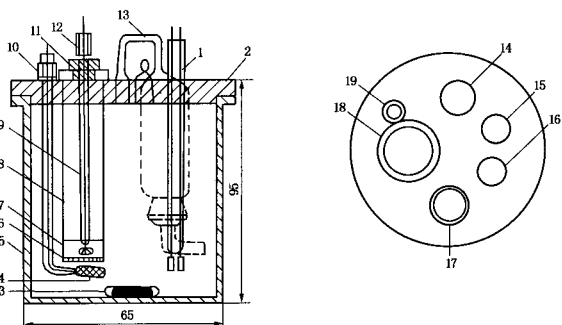
4.3 注射器: 0.25, 1, 2, 5, 100mL。

4.4 微量注射器: 0.5, 1, 5, 10, 50, 100μL。

4.5 具塞细口瓶: 100mL, 1L。

4.6 注射针头: 7号或9号, 长 80mm。

1) 该仪器及滴定池均为专利产品, 其专利号分别为 ZL 94 2 0280.4 及 ZL 93 2 15743.2。此类仪器可由江环分析仪器有限公司生产和提供, 由石油产品标准化归口单位监制



1—测量电极；2—滴定池盖；3—搅拌子；4—电解阳极；5—阳极室；6—离子交换膜；7—阴极室帽；8—阴极室；
9—电解阴极，10—电解阳极固定帽；11—阴极室盖；12—电解阴极固定帽；13—干燥管；14—干燥管安装孔；
15—更换液体口；16—测量电极安装孔；17—进样口；18—阴极室安装孔；19—电解阳极安装孔

图1 滴定池结构示意图

5 试剂与材料

5.1 试剂

5.1.1 冰乙酸：分析纯。

5.1.2 苯(或二氯甲烷)：分析纯。

注意：苯为有毒试剂，使用中应避免皮肤接触和吸入苯蒸气，并应在良好的通风条件下使用及带防护手套。

5.1.3 95%乙醇：分析纯。

5.1.4 溴化锂：化学纯。

5.2 材料

5.2.1 水：全部为蒸馏水或去离子水。

5.2.2 标准样品¹⁾：10gBr/100g 或 100mgBr/100g，或根据需要采用不同浓度的标准样品。

6 准备工作

6.1 溴化锂溶液的配制

取 100g 溴化锂溶解于 100mL 水中。置于 100mL 具塞细口瓶中备用。

6.2 电解液的配制

6.2.1 溴价电解液的配制：依次取 50mL 溴化锂溶液、450mL 95%乙醇、400mL 苯(或二氯甲烷)及 100mL 冰乙酸于 1L 具塞细口瓶中，摇匀备用。

6.2.2 溴指数电解液的配制：依次取 68mL 溴化锂溶液、600mL 95%乙醇、200mL 苯(或二氯甲烷)及 132mL 冰乙酸于 1L 具塞细口瓶中，摇匀备用。

注意：在配制电解液过程中，切忌取完溴化锂溶液后立即加入冰乙酸，以避免电解液中有游离溴出现。

1) 可采用由石油化工科学研究院提供的系列溴价、溴指数标准样品(国家二级标准物质，标准号 GBW(E)060114~060121)。

6.3 仪器调试

6.3.1 分别向洗净的滴定池阳极室注入 80mL 电解液(测定溴价时,注入 6.2.1;测定溴指数时,注入 6.2.2)、阴极室注入 5mL 电解液(同前)。将滴定池置于搅拌器上滴定池的固定位置上,并按电极连线的标记连接好电极。

注意:避免强光直接照射滴定池。

6.3.2 打开仪器电源开关,调整好搅拌速度至滴定液起旋涡而不产生气泡为宜。

6.3.3 按仪器说明书进行操作。现以 BR—1 型测定仪为例:

按表 1 所给的参数选择给定值,例如选择给定值为 5,那么依次按下 **[A 给定]** 键,再按 **[5]** 数字键,最后按 **[启动]** 键,仪器自动开始电解、平衡,达到终点时蜂鸣器响,进样显示灯亮,表示仪器已达到平衡状态,可以进行仪器标定或样品分析。

表 1 给定选择参考值

估计值范围	给定值
溴价: $\geq 10\text{gBr}/100\text{g}$ $< 10\text{gBr}/100\text{g}$	5~2 7~5
溴指数: $\geq 10\text{mgBr}/100\text{g}$ $< 10\text{mgBr}/100\text{g}$	8~7 9.5~8

6.4 仪器标定

6.4.1 当仪器调整后即可用已知溴价、溴指数的标准样品进行标定。当回收率达到 $100\% \pm 10\%$ 以内,则认为仪器正常,可以进行试样分析。

7 试验步骤

7.1 用待分析试样冲洗注射器三至五次,参照表 2 所给参数抽取适量的试样。

表 2 试样参考取样量

项目	估计值范围	参考取样量, μL
溴价 gBr/100g	> 100	0.1~1.0
	100~10	1.0~10
	10~1.0	10~100
溴指数 mgBr/100g	1000~10	100~500
	10~1.0	500~1000
	< 1.0	1000~2000

7.2 在仪器进样显示灯亮的情况下,将各项参数,包括体积(μL)、在取样温度时的密度(g/mL)、延时时间(s)输入仪器内,然后按下 **[启动]** 键,进样显示灯灭,仪器开始自动计时延长时间,将取好的试样迅速通过滴定池进样口注入滴定池内。

注意:

a) 输入或改变各项参数必须在进样显示灯亮的情况下进行。

b) 只有在参数输入并确认无误后才可按下 **[启动]** 键,如发现输入错误,可在按 **[启动]** 键前进行修改。这时只需按一下所要修改项目的功能键,再输入正确的数字,这样便可将错误的数字清除。对同一样品在相同条件下进行分析时,从第二次进样开始,即不必重新输入参数,只需在进样显示灯

亮后按下[启动]键便可进样分析。

c) 在进行新的试样分析时, 必须注意各项参数是否需要改变, 否则会出现错误的结果。

7.3 当延时时间到, 仪器自动进行滴定, 到终点时, 蜂鸣器响, 数码显示器依次显示 gBr、mC 值或 mgBr、mC 值。此时若需打印结果, 按下[打印]键, 仪器便将各参数及结果打印出来。当结果打印完后, 仪器立即自动执行基线平衡指令, 很快达到新的平衡, 进样显示灯亮, 即可进行下一次分析。

注: 对于一些不能用注射器直接抽取的重质石油馏分油及一些非液态石油产品, 可以采用称重稀释法, 即称取 0.100~0.500g 试样于 10mL 容量瓶中, 用苯稀释至刻度, 混合均匀。然后直接用注射器从容量瓶中抽取此稀释样, 此时在参数中输入稀释后试样的密度。在试验温度下, 稀释后试样的密度 ρ_0 (g/mL) 按式(1)计算:

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m ——试样的称取量, g;
 V_0 ——稀释液总体积, mL。

8 计算

当试样分析时, 未输入试样体积、密度等项参数, 或出现参数输入错误, 或使用其他性能相同, 仅显示电量的仪器时, 可根据仪器显示的电量, 按给出的公式进行结果计算。

8.1 试样的溴价 X (gBr/100g) 按式(2)计算:

$$X = \frac{Q \times 79.9 \times 100}{96500 \times V \times \rho} \\ = \frac{Q \times 0.0828}{V \cdot \rho} \dots\dots\dots (2)$$

式中: Q ——仪器显示的电量, mC;
 V ——分析所用试样的进样体积, μL ;
 ρ ——分析时在取样温度下所用试样的密度, g/mL;
96500——法拉第常数, C/mol;
79.9——1 摩尔溴阴离子的质量, g/mol;
100——试样的质量, g。

8.2 试样的溴指数 X_1 (mgBr/100g) 按式(3)计算:

$$X_1 = \frac{Q_1 \times 79.9 \times 100 \times 1000}{96500 \times V_1 \times \rho_1} \\ = \frac{Q_1 \times 82.8}{V_1 \cdot \rho_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中: Q_1 、 V_1 和 ρ_1 同式(2)中 Q 、 V 和 ρ ;
1000——gBr 与 mgBr 换算系数;
其他各项与式(2)中相同。

9 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

9.1 重复性: 同一操作者重复测定两个结果的差值不应超过表 3 的数值。

9.2 再现性: 不同操作者在不同实验室所得两个结果的差值不应超过表 3 的数值。

表 3 精密度数值

项 目	范 围	重 复 性	再 现 性
溴 价, gBr/100g	1 ~ 100	0.09 \bar{X}	0.16 \bar{X}
溴指数, mgBr/100g	≤ 3	0.3	0.5
溴指数, mgBr/100g	> 3 ~ 500	0.09 \bar{X}	0.16 \bar{X}

注： \bar{X} 为两次结果的平均值。

注：本精密度是由 15 个实验室、溴价为 1 ~ 100gBr/100g、溴指数为 0.8 ~ 500mgBr/100g 范围的 17 个样品的统计试验得到的。

10 报 告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样的测定结果。

溴价小于 1gBr/100g 时，结果取至 0.1gBr/100g；溴价为 1 ~ 小于 100gBr/100g 时，结果取至 0.1gBr/100g；溴价等于或大于 100gBr/100g 时，结果取整数。

溴指数小于 100mgBr/100g 时，结果取至 0.01mgBr/100g；溴指数等于或大于 100mgBr/100g 时，结果取整数。