

中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0399—2005
代替 SH/T 0399—92

石油蜡过氧化值测定法

Standard test method for
peroxide number of petroleum wax

2005-04-11 发布

2005-09-01 实施

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D1832 - 87(1999)《石油蜡过氧化值测定法》(英文版)。

本标准代替 SH/T 0399—92《石油蜡过氧化值测定法》。

本标准根据 ASTM D1832 - 87(1999)重新起草。

考虑到我国国情,在采用 ASTM D1832 - 87(1999)时,本标准作了一些修改。这些技术性差异用垂直单线标识在它们所涉及的条款的页边空白处。在附录 A 中给出了这些技术性差异及其原因的一览表以供参考。

为了便于使用,本标准还做了下列编辑性修改:

- 将实验所涉及的所有器具都列入仪器设备一章;
- 删除关键词一章。

本标准与 SH/T 0399—92 的主要差异:

- 本标准增加了规范性引用文件一章;
- 本标准增加了“意义和用途”一章;
- 本标准删除了硫代硫酸钠标准溶液标定部分;
- 本标准将试验静置时间“5min ± 3min”改为“5min ± 3s”;
- 本标准增加了用于吹扫的“高纯氮”气体。

本标准的附录 A 是资料性附录。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院。

本标准主要起草人:张会成、王丽君。

本标准首次发布于 1992 年。

石油蜡过氧化值测定法

1 范围

1.1 本标准规定了石油蜡过氧化值的测定方法。

1.2 本标准并未对与使用有关的所有安全问题都提出建议，因此，在使用本标准之前，本标准的使用者有责任调查和建立适宜的安全和保健操作法，并确定规章限制的可应用性。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—92, neq ISO 3696:1987)

3 术语

过氧化值 peroxide number

每 1000g 蜡中能氧化碘化钾的组分的毫摩尔数。

4 方法概要

将一定量的试样溶解于四氯化碳中并用冰乙酸溶液酸化，加入碘化钾溶液，经过一定反应时间后，用硫代硫酸钠溶液滴定，淀粉指示剂颜色变化指示滴定终点。

5 意义和用途

过氧化值表明了石油蜡中氧化性组分存在的量。石油蜡变质导致过氧化物和其他含氧化合物形成。过氧化值表示能氧化碘化钾的化合物的量。

6 仪器设备

6.1 具塞碘量瓶：硼硅玻璃，容量 250mL。

6.2 恒温水浴。

6.3 电热恒温干燥箱。

6.4 天平：感量为 0.1mg。

6.5 微量滴定管：容量为 10mL，刻度为 0.05 mL。

6.6 移液管：容积为 2 mL，20 mL，25 mL，50 mL。

6.7 温度计：分度值为 0.1℃。

7 试剂与材料

7.1 试剂纯度：试验中使用试剂均为优级纯。只要事先确定所用试剂有足够纯度，在使用时不降低测定精度，也可使用其他等级试剂。

7.2 水纯度：本标准所用水是指蒸馏水，符合 GB/T 6682 中三级水要求，或相同纯度的水。

7.3 冰乙酸溶液：将 4mL 浓盐酸(HCl, 相对密度 1.19)与 996mL 冰乙酸(CH₃COOH)相混合，冰乙酸必须通过用重铬酸钾进行的半小时还原性物质的检验。

冰乙酸的检验：为检验冰乙酸中是否含有还原性物质醇和醛，作如下检验：在烧瓶中加入 500mL 冰乙酸，将烧瓶置于 40℃~50℃水浴上恒温加热，慢慢地将研细的 5g 重铬酸钾投入烧瓶中，并不断摇荡 30min，若发生氧化还原反应则温度上升，即说明有还原性物质存在；相反，若温度变化在 0.2℃范围内，则说明冰乙酸可以使用。

7.4 四氯化碳(CCl₄)。

7.5 重铬酸钾标准溶液(0.01667mol/L)：重结晶两次的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)在约 164℃下干燥，恒重，在水中溶解纯净的重铬酸钾 2.452g，并在容量瓶中稀释到 500mL。

7.6 重铬酸钾标准溶液(0.001667mol/L)：在容量瓶中用水稀释 100mL 0.01667mol/L 的重铬酸钾溶液到 1000mL。

7.7 碘化钾溶液：在 100mL 水中溶解 120g 碘化钾(KI)，按如下所述脱除溶液的任何颜色：将 1mL 碘化钾溶液、50mL 水和 5mL 淀粉溶液放入 300mL 烧瓶中，并用氮气或二氧化碳气体覆盖。如果出现蓝颜色，则用微量滴定管加入 0.005mol/L 的硫代硫酸钠溶液直到颜色刚好消失，计算并加入足够量的硫代硫酸钠溶液到碘化钾母液中，使游离态碘转化为碘化物。当淀粉溶液加入到 1mL 碘化钾溶液中时，蓝色不应该出现，但是，当加入 1 滴 0.001667mol/L 的重铬酸钾溶液和 2 滴浓盐酸，蓝色应当出现。在溶液表面加入几毫升三氯甲烷，避光贮存。

7.8 硫代硫酸钠标准溶液(0.1mol/L)：在 500mL 水中溶解 12.5g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)和 0.1g 碳酸钠(Na₂CO₃)，使用前贮存 1 周或 1 周以上，用 0.01667mol/L 的重铬酸钾溶液标定，间隔一段时间再标定，摩尔浓度只能有 0.0005 mol/L 的变化。

7.9 硫代硫酸钠标准溶液(0.005mol/L)：在容量瓶中用水稀释 100mL 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液到 2000mL，用 0.001667mol/L 的重铬酸钾标准溶液标定。

7.10 淀粉溶液：在 100mL 沸水中溶解 1g 可溶性淀粉，加入几毫克碘化汞(HgI₂)。

8 操作步骤

8.1 在水浴上或烘箱中熔化 1 份具有代表性的蜡样，加热温度不能超过 65.5℃，或不能超过熔点 11℃，因为过热可能改变过氧化物的含量。

8.2 在已称重的碘量瓶中，称取 1g±0.2g 蜡样，精确到 1mg。往瓶中加入 25mL 四氯化碳，放在水浴上，在二氧化碳或高纯氮气下快速溶解样品(注意在通风橱内进行)，除非溶解样品需要，加热温度不能超过 65.5℃。此时，碘量瓶仍然在水浴中，二氧化碳或高纯氮气流有力地鼓泡通过溶液 1min，然后降低二氧化碳或高纯氮气流速度到每秒 1 个气泡，加入 20mL 冰乙酸溶液，冰乙酸溶液应充分温热防止蜡析出。把碘量瓶从水浴中取出，继续通二氧化碳或高纯氮气流。加入 2mL 碘化钾溶液剧烈摇荡 30s 整，在二氧化碳或高纯氮气流继续通过混合物的情况下，碘量瓶静置 5min±3s。停止气流，加入 100mL 水，充分混合 1min。用 0.005mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定到浅黄色，加 5mL 淀粉溶液，继续滴定，直到加入 1 滴硫代硫酸钠溶液使蓝色消失并且至少在 30s 内不再显色为止。

8.3 对试剂做一次空白测定，除不加试样外，按 8.2 所述步骤进行。

9 计算

计算过氧化物值，以每 1000g 试样的毫摩尔数表示。取小数点后一位，按式(1)计算。

$$\text{过氧化物值} = [(A - B)N \times 1000] / S \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中：

A——滴定试样所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

B——空白滴定所消耗的硫代硫酸钠溶液的体积，mL；

N ——硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；

S ——试样质量，g。

10 精度和偏差

10.1 按下述规定判断结果的可靠性(95%的置信度)。

10.1.1 重复性：同一操作者使用同一台设备，在恒定操作条件下，对同一试样进行测定，所得的两个试验结果的差值，在正确操作下，二十次中只有一次超过下列数值：

过氧化值范围	重复性
0~15	1.5

10.1.2 再现性：在不同的实验室，由不同的操作者对同一试样进行分析，在正确操作下，两个独立结果的差值，二十次中只有一次超过下列数值：

过氧化值范围	再现性
0~15	3.3

注1：对过氧化值大于15的试验，精密度尚未确定。

10.2 偏差：由于过氧化值仅由本方法定义，因此该试验过程没有偏差。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ASTM D 1832 - 87(1999)的技术性差异及其原因

表 A.1 给出了本标准与 ASTM D 1832 - 87(1999)《石油蜡过氧化值测定法》的技术性差异及其原因的一览表。

表 A.1 本标准与 ASTM D 1832 - 87(1999)的技术性差异及其原因

本标准的章条编号	技术性差异	原 因
2	引用了我国相关标准	以适合我国国情
7.3	在 ASTM D 1832 - 87(1999)6.3 中增加了冰乙酸中还原性物质检验的内容	进行细化, 便于掌握和操作
8.2	将 ASTM D 1832 - 87(1999)7.2 中的“蒸汽浴”改为“水浴”; 并增加了用于吹扫的“高纯氮”气体	增加方法的可操作性