



中华人民共和国国家标准

GB/T 7304—2014
代替 GB/T 7304—2000

石油产品酸值的测定 电位滴定法

Standard test method for acid number of petroleum products
by potentiometric titration

2014-02-19 发布

2014-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
石油产品酸值的测定 电位滴定法
GB/T 7304—2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 34 千字
2014年5月第一版 2014年5月第一次印刷

*

书号: 155066·1-49103 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 7304—2000《石油产品和润滑剂酸值测定法(电位滴定法)》。本标准与 GB/T 7304—2000 相比主要技术变化如下:

- 名称改为《石油产品酸值的测定 电位滴定法》;
- 适用范围增加生物柴油以及生物柴油调合燃料中酸值的测定;
- 本标准分为 A、B 两个方法,方法 B 的内容是新增加的;
- 参比电极中充入的电解液修改为 1 mol/L~3 mol/L 的氯化锂乙醇电解液;
- 删除对 2,4,6-三甲基吡啶以及间硝基甲酚的要求;
- 删除了非水缓冲溶液的配制方法相关内容;
- 电极系统的检测要求 pH 值分别为 4 和 7 的水性缓冲溶液之间的电位值之差大于 162 mV 即可;
- 将原标准 8.3 单独列为一章,即第 9 章;
- 以水性缓冲溶液的电位值作为无明显拐点时的滴定终点;
- 增加了质量控制检查的内容;
- 修改了精密度;
- 增加了附录 A(资料性附录),将原附录 A(提示性附录)改为附录 B(资料性附录)。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D664-11a《石油产品酸值测定法(电位滴定法)》。

本标准与 ASTM D664-11a 的技术性差异及原因如下:

- 术语和定义中加入了强酸值的定义;
- 引用标准采用了我国相应的国家标准和行业标准;
- 增加了普通型参比电极,由于国产套管式参比电极很少,因此本标准中规定套管式参比电极和国产通用型参比电极均可使用;
- 增加了水性缓冲溶液的配制方法;
- 增加了附录 B(资料性附录)《合成油酸值测定的规定》。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会(SAC/TC 280/SC 1)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司兰州润滑油研究开发中心。

本标准主要起草人:张大华、周亚斌、魏晓娜、石静。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 7304—1987、GB/T 7304—2000。

石油产品酸值的测定 电位滴定法

警告:本标准涉及某些有危险性的材料、操作和设备,但无意与此有关的所有安全问题都提出建议。因此,用户在使用本标准之前应建立适当的安全和保护措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了用电位滴定法测定石油产品、润滑剂、生物柴油以及生物柴油调合燃料酸值的两种测定方法。

方法 A 适用于能够溶解和基本溶解于甲苯和无水异丙醇混合溶剂中的石油产品和润滑剂的酸值的测定。方法 A 可测定样品中那些在水中离解常数大于 1×10^{-9} 的酸性组分,离解常数小于 1×10^{-9} 的极弱酸不产生干扰,但水解常数大于 1×10^{-9} 的盐类将会参与反应,方法 A 的精密度是在酸值(以 KOH 计)为 $0.1 \text{ mg/g} \sim 150 \text{ mg/g}$ 的范围内建立的。

方法 B 适用于具有较低酸性和溶解性差异较大的生物柴油和生物柴油调合燃料的酸值的测定。

注:新油或用过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。

本标准可在不考虑颜色和其他性能变化的前提下反映油品使用过程中在氧化条件下发生的相对变化。尽管滴定是在特定条件下进行的,但本标准不能用于测定油品的绝对酸性来预测其使用状态下的性能,没有发现酸值和轴承腐蚀之间有必然的联系。

注 1:用本标准测得的酸值结果和用 GB/T 4945 和 SH/T 0163 所测得的结果可能相同也可能不同。本标准中没有尝试将测定结果和其他非滴定方式得到的测定结果进行相关联。

注 2:有少数实验室观察到,当在本标准中使用水性或非水性缓冲溶液时,所得到的结果之间有一定的差异。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

GB/T 4945 石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法(颜色指示剂法)

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

SH/T 0079 石油产品试验用试剂溶液配制方法

SH/T 0163 石油产品总酸值测定法(半微量颜色指示剂法)

SY/T 5317 石油液体管线自动取样法(SY/T 5317—2006,ISO 3171:1988,IDT)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

酸值 acid number

在指定溶剂中将试样滴定到指定终点时所使用的碱的量,以 KOH 计,单位为 mg/g。

注:本标准中碱的使用量是以将溶解在含有甲苯、无水异丙醇和少量水的混合溶剂中的每克试样从初始电位滴定到相应的新配水性碱性缓冲溶液的电位值或者滴定至本标准中规定的拐点时所使用的氢氧化钾的质量(以毫克表示)来表示的。

3.2

强酸值 strong acid number

中和 1g 试样中强酸性组分所需的碱的量,以 KOH 计,单位为 mg/g。

注 1:本标准中,将溶解在混合溶剂中的每克试样从初始电位滴定至相应的新配水性酸性缓冲溶液的电位值或标准中规定的拐点时所使用的以 KOH 计(单位为 mg/g)的碱的使用量报告为强酸值。

注 2:由于强酸组分与其他酸性组分的产生和影响是不同的,因此,当本标准的使用者发现这两种组分后,宜分别予以报告。

4 方法概要

将试样溶解在滴定溶剂中,以氢氧化钾异丙醇标准溶液为滴定剂进行电位滴定,所用的电极对为玻璃指示电极与参比电极或者复合电极。手动绘制或自动绘制电位 mV 值对应滴定体积的电位滴定曲线,并将明显的突跃点作为终点,如果没有明显突跃点则以相应的新配水性酸和碱缓冲溶液的电位值作为滴定终点。

5 方法应用

5.1 新的或在用的石油产品、生物柴油以及生物柴油调合燃料中可能有一些以添加剂形式或油品在使用过程中的降解产物(如氧化产物)形式存在的酸性组分。可通过用碱溶液滴定测定这些物质的相对含量,酸值是在指定条件下测得的这些物质在油品中的量,酸值可在配方研究中用于控制润滑油的质量,有时也可用于测定润滑油在使用过程中的降解情况,但以酸值作为润滑油报废指标应通过经验来确定。

5.2 由于各种不同氧化产物对酸值的贡献是不同的,同时不同有机酸的腐蚀特性也不同,所以,本标准不能用于预测油品、生物柴油及生物柴油调合燃料在使用过程中的腐蚀性能。没有发现生物柴油及生物柴油调合燃料以及润滑油的酸值与其对金属的腐蚀趋势之间有必然的联系。

6 仪器

6.1 手动滴定设备

6.1.1 电位计或伏特计。当电极符合 6.1.2 和 6.1.3 中的规定,并且两个电极间的电阻介于 $0.2\text{ M}\Omega\sim 20\text{ M}\Omega$ 时,电位计或伏特计的精度为 $\pm 0.005\text{ V}$,灵敏度为 $\pm 0.002\text{ V}$,量程至少为 $\pm 0.5\text{ V}$ 。电位计应接地以防止在整个操作过程中由于趾触接地线、玻璃电极表面的暴露部分、玻璃电极导线、滴定台等而产生的静电场对电位计读数产生影响。

注:仪器也可由一个设计输入小于 $5\times 10^{-12}\text{ A}$ 的可连续读数的电子伏特计和一个接入伏特计输入端子的电阻大于 $1\ 000\text{ M}\Omega$ 并且通过金属屏蔽接地的电极系统组成,同时伏特计与玻璃电极的屏蔽线相连接以防止外部静电干扰。

6.1.2 检测电极:适合于非水滴定的标准 pH 电极。

6.1.3 参比电极:甘汞电极或银/氯化银参比电极,充满 $1\text{ mol/L}\sim 3\text{ mol/L}$ 的氯化钾乙醇溶液。

6.1.4 复合电极:在检测电极内内置一个银/氯化银参比电极,这种结构为电极的使用和维护提供了方便,这种复合电极在参比部分有一个套管式隔膜,并使用惰性乙醇电解液,例如浓度为 1 mol/L~3 mol/L 的氯化锂乙醇溶液,这些复合电极有着与双电极体系同样的甚至更好的响应。它有一个可拆卸的套管式隔膜来方便清洗和加入电解液。

注:第三电极,例如铂电极,在有些体系中可增加电极的稳定性。

6.1.5 可调速的机械搅拌器:任何形式的均可,但应装备一个螺旋式的搅拌桨。搅拌速率应在不溅出液体和不在溶液中带气泡的前提下,提供尽可能剧烈的搅动。半径为 6 mm 且叶片倾斜度为 30°~45°的搅拌桨应是可满足要求的。同时磁力搅拌也可满足要求。

注:如果使用电子搅拌设备,搅拌设备采用正确的用电方式并接地良好,以防止在滴定过程中由于打开或关闭搅拌器马达电源而对电位计的读数产生影响。

6.1.6 滴定管:容量为 10 mL 或其他规格,最小刻度 0.05 mL 或更小,精确度为±0.02 mL。滴定管的管尖应长出考克 100 mm~130 mm,使滴定剂在进入滴定瓶之前不会接触到周围的空气和其他蒸气。氢氧化钾滴定管应装有一个内装碱石灰或者其他二氧化碳吸附物质的保护管。

6.1.7 烧杯:容量为 250 mL,用硼硅酸盐玻璃或者其他合适的材料制成。

6.1.8 滴定台:能够放置电极、搅拌器和滴定管等的台子。

注:进行合理的布置以便在移动杯子时不妨碍电极和搅拌。

6.2 自动滴定设备

6.2.1 自动滴定系统应保证可进行标准中规定的分析过程。最低限度是:自动电位滴定仪应保证满足 6.1 中的性能和要求。

6.2.2 滴定剂的加入采用动态模式。在滴定过程中,滴定剂的加入速率和加入量都取决于系统的变化速率。推荐的最大增量为 0.5 mL,最小增量为 0.05 mL。

6.2.3 量筒:50 mL,或其他可量取(50±0.5) mL 液体的计量器具。

6.2.4 移液管:2 mL, A 级。

6.2.5 烧杯:容量为 125 mL、250 mL 或其他大小合适的烧杯,用硼硅酸盐玻璃或者其他适合的材料制成。

7 试剂

7.1 试剂的纯度:本标准中所使用的化学试剂均为分析纯。在确定其他级别的试剂有足够的纯度并不会对测定结果的精度产生影响的情况下,其他的等级的试剂也可使用。

7.1.1 可用市售的溶液来代替实验室自己配制的溶液,已经证明是可行的。

7.1.2 所制备的溶液的体积可与本标准不同,但是其最终浓度应一致。

7.2 水:除非有特殊说明,本标准中使用的水应符合 GB/T 6682—2008 中Ⅲ级水的规定。

7.3 基准物质:基准物质或者市售的基准物质的溶液,用以标定滴定液。

7.4 乙醇。

警告:易燃、变性后有剧毒、可使人中毒。

7.5 氯化锂, LiCl。

7.6 氯化锂电解液:1 mol/L~3 mol/L 的氯化锂乙醇溶液。

7.7 氢氧化钾。

警告:会产生严重腐蚀。

7.8 无水异丙醇:水含量小于 0.1%。如果不能获得充分干燥的试剂,可通过具有多层塔板柱蒸馏器来净化试剂使其干燥,弃去前 5% 的馏出物,使用剩下的 95%。用分子筛也可达到干燥的目的,例如可使

用 Linde 型 4A 分子筛,可使溶剂自上而下通过分子筛柱,分子筛和溶剂比例为 1:10。

警告:易燃。

注:有报道称,如果没有禁止加入的限制,异丙醇中可能会含有过氧化物。如果这样,当盛装异丙醇的容器或试剂瓶接近空瓶或干枯时,可能会发生爆炸。

7.9 市售的 pH 值分别为 4、7 和 11 的水性缓冲溶液。以上缓冲溶液应根据它们的稳定性定期进行更换,或者认为已经被污染时也应进行更换。有关这些物质的稳定性可从其制造商那里获得需要的信息。以上水性缓冲溶液也可在实验室自行配制。

7.9.1 pH 值为 4 的缓冲溶液:称取于 (115.0 ± 5.0) °C 干燥 2 h~3 h 的邻苯二甲酸氢钾基准试剂 10.12 g,溶于无二氧化碳的蒸馏水,于 25 °C 下稀释至 1 000 mL。

7.9.2 pH 值为 7 的缓冲溶液:称取于 (115.0 ± 5.0) °C 干燥 2 h~3 h 的磷酸二氢钾基准试剂 6.81 g,加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 291 mL,用无二氧化碳的蒸馏水于 25 °C 下稀释至 1 000 mL。

7.9.3 pH 值为 11 的缓冲溶液:称取碳酸氢钠基准试剂 2.10 g,加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 227 mL,用无二氧化碳的蒸馏水于 25 °C 下稀释至 1 000 mL。

8 电极系统

8.1 电极的准备

银/氯化银参比电极在使用之前,如果其中含有的电解液不是 1 mol/L~3 mol/L 的氯化锂乙醇溶液,应予以更换。从电极中排出电解液,先用蒸馏水洗掉所有的盐状物,然后用乙醇冲洗。再用氯化锂乙醇电解液进行多次冲洗。最后,将电极上的套管式隔膜装回原位并通过加入孔向电极内加入氯化锂乙醇电解液,当对套管式隔膜进行拆装后,应保证电极内的电解液能够自由进入滴定系统。复合电极用同样的方式进行处理。复合电极中的电解液可借助真空吸力来除去。

8.2 电极的检测

当电极第一次使用或者添加了新的电解液以及在搁置很长时间之后都应对电位计-电极的组合进行测试。先用溶剂冲洗电极再用水进行冲洗。然后将电极浸泡在 pH 值为 4 的水性缓冲溶液中。搅拌 1 min 后读取电位计的 mV 值。取出电极用水冲洗。将电极浸泡在 pH 值为 7 的水性缓冲溶液中。搅拌 1 min 后读取电位计的 mV 值。计算两次测定的电位计 mV 值之差,一个好的电极系统最少应有 162 mV(20 °C~25 °C)的电位差。如果电位差小于 162 mV,轻轻提起电极的套管式隔膜,使少量内充电解液溢出,再将套管式隔膜复位,重新测试。如果电位差仍小于 162 mV,清洗或更换电极。如果检测电极和参比电极是相互独立的,一对电极对可看作一个单元。如果其中一个被更换,则可认为形成了一个不同的电极对,应重新进行测试。

8.3 电极的维护和保存

彻底清洗电极,保证磨口玻璃接头表面没有任何异物,定期对电极进行电位测试对获得稳定的电位是非常重要的。电极污染可能会引起不稳定、无规律和不易观察的液体接触电位。这一点对于在滴定曲线上选择拐点作为滴定终点的滴定过程来说可能不是非常重要,但对于选择固定电位作为滴定终点的滴定过程来说是非常重要的。

注:附录 A 给出了检查电极性能的程序。

8.3.1 玻璃电极根据使用情况和所分析样品的类型需要定期(在连续使用时每周不少于一次)浸入不含铬的强氧化性清洗液中进行清洗。参比电极在使用过程中或者安装新的电极时均应定期进行清洗。每周应换充一次参比电极的电解液,充入新的氯化锂乙醇电解液,每次均应充到加入口处。确保电极的液体中没有气泡产生。如果观察到出现气泡,将电极垂直放置并轻弹电极将气泡赶出。在滴定过程中

应始终保持参比电极中电解液的液面高于滴定杯中液体的液面。

8.3.2 在每次滴定之前应将准备好的电极在蒸馏水(pH 值为 4.5~5.5)中浸泡至少 5 min,在使用之前用无水异丙醇和滴定溶剂冲洗。

8.3.3 当不使用时,将参比电极的下半部浸泡在氯化锂乙醇电解液中。当使用玻璃电极时,储存在用 HCl 酸化过的 pH 值为 4.5~5.5 的水中。在两次滴定之间相隔较长的时间时,绝不允许把两个电极插在滴定溶剂中。虽然电极不是非常易碎,但是在使用过程中也应十分小心。

8.3.4 电极寿命:一般来讲,根据使用情况,电极的使用寿命在 3 个月到 6 个月。电极如果超出使用周期,在使用之前应进行测试(见 8.2)。

9 仪器的标定

9.1 水性缓冲溶液伏特计读数的测定:当在滴定曲线中不能获得确切的拐点,为确保终点选择的可比性,对每个电极每天都应使用酸或碱的水性缓冲溶液来获得伏特计读数。

注:不同玻璃电极的氢离子活度是不同的。因此,对每个电极系统应定期的测定所选择作为滴定终点的酸或碱缓冲溶液的电位值。

9.2 将电极分别浸入 pH 值为 4 和 pH 值为 11 的缓冲溶液中,搅拌大约 5 min,维持缓冲溶液的温度在滴定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 的范围内。分别读取电位值。在滴定曲线没有拐点时可将此电位作为滴定终点。

10 用过油样品的准备

10.1 由于用过油样品中的沉积物呈现酸性或者碱性,或吸附了油样中的酸性或碱性物质,因此,采样时应严格遵守采样规程。否则所采的样品不具有代表性,从而引起较大的测定偏差。

10.1.1 按照 GB/T 4756 或 SY/T 5317 的规定采样。

10.1.2 当样品为用过润滑剂产品时,采样过程应使试样具有代表性。并且不能有来自外部的污染。

注:由于用过润滑剂试样在存储过程中可能会发生显著变化,从润滑系统采样后,应立即进行测定,并注明采样和测定日期。

10.2 为使试样中的沉积物均匀地分散开来,可在原盛装容器中将试样在 $60^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 加热并搅拌。如果容器中的试样量超过容器体积的四分之三时,应转移试样至清洁的玻璃瓶中,该瓶的体积应比试样的体积至少大三分之一。在试样转移时,应剧烈地摇动使得容器中的沉积物全部转移出来。

注:当样品中无明显地沉积物时,上述的加热步骤可省略。

10.3 当试样中的沉积物均匀分散开来以后,把部分或全部试样通过孔径为 $150\ \mu\text{m}$ 左右的筛网进行过滤除去试样中的大颗粒物质。

注:当样品中无明显地沉积物时,上述的过滤步骤可省略。

11 方法 A

11.1 试剂

11.1.1 见第 7 章。

11.1.2 盐酸(HCl):相对密度 1.19。

警告:腐蚀性,可引起灼伤。

11.1.3 甲苯。

警告:易燃。

11.1.4 盐酸异丙醇标准溶液(0.1 mol/L):取 9 mL 盐酸与 1 L 无水异丙醇混合,标定时用 125 mL 不

含二氧化碳的水稀释约 8 mL(精确量取)0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液,并以此稀释溶液为滴定剂,用电位滴定法标定上述的盐酸异丙醇溶液,标定频率以标定误差不大于 0.000 5 mol/L 为宜。

11.1.5 氢氧化钾异丙醇标准溶液(0.1 mol/L):称取 6 g 氢氧化钾加入到 1 L 无水异丙醇中,煮沸 10 min,将溶液静置 2 d,然后用砂芯漏斗过滤上层清液,将过滤的溶液存放在耐化学腐蚀的试剂瓶中,为了避免空气中二氧化碳干扰,可在试剂瓶上加装填充碱石棉或碱石灰干燥剂的干燥管,这样也可避免溶液与软木塞、橡胶以及可皂化的活塞脂的接触。标定时将邻苯二甲酸氢钾溶于无二氧化碳的水中,以此为滴定剂,用电位滴定法标定,标定频率以标定误差不大于 0.000 5 mol/L 为宜。

11.1.6 滴定溶剂:将(5±0.2) mL 水加入到(495±5) mL 的无水异丙醇中并混合均匀,然后再加入(500±5) mL 的甲苯,此滴定溶剂应大量配制,每天在使用之前都应对其空白值进行测定。

11.1.7 三氯甲烷:分析纯。

警告:易燃、有毒物质,如果吞入是致命的。吸入也是有害的。如果燃烧则会产生有毒的蒸气。

11.2 酸值和强酸值的测定步骤

11.2.1 在 250 mL 的烧杯或其他合适的容器中,按表 1(见注 1)推荐的称样量称取试样并加入 125 mL 滴定溶剂(见注 2)。按 8.2 准备好电极。将烧杯或滴定容器放在滴定台上并调整其位置使电极的下半部分浸入液面以下。开始搅拌,搅拌速度在不引起溶液飞溅和产生气泡的情况下应尽可能的大。

表 1 试样的称样量

酸值(以 KOH 计)/(mg/g)	试样量/g	称量精度/g
0.05~<1.0	20.0±2.0	0.10
1.0~<5.0	5.0±0.5	0.02
5.0~<20	1.0±0.1	0.005
20~<100	0.25±0.02	0.001
100~<260	0.1±0.01	0.000 5

注 1: 如果怀疑推荐的试样量会使电极污染,可使用相对较小的试样量。使用相对较小的试样量的结果和使用推荐样品量获得的结果可能不一定相同。精密度中没有包括使用相对较小的样品量时的结果。

注 2: 滴定溶剂中可用三氯甲烷替代甲苯来完全溶解沥青质类的重残渣组分。使用三氯甲烷得到的测定结果和使用甲苯获得的结果可能不一定相同。精密度结果不包含使用三氯甲烷的情况。

11.2.2 选择合适的滴定管,装入 0.1 mol/L 的氢氧化钾异丙醇溶液,将滴定管安装在滴定装置上,确保滴定管尖端插入滴定溶液液面以下 25 mm 处。记下此时滴定管的初始读数并读取此时伏特计的电位值读数。

11.2.3 手动滴定法

11.2.3.1 滴加少量的 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇溶液,等到电位稳定后,记录滴定剂的量并读取此时的电位值。

11.2.3.2 在滴定开始和后来的任何范围内(如拐点),如果滴定剂每增加 0.1 mL 时,电位值变化大于 30 mV,则每次滴加量应减少至 0.05 mL。

11.2.3.3 在中间区段(曲线的平稳段),如果滴定剂每增加 0.1 mL,电位变化小于 30 mV,则可适当地增大每次的滴加量,使产生的电位变化约等于 30 mV,但不应大于 30 mV。

11.2.3.4 用这种方式滴定直到每滴加 0.1 mL 氢氧化钾异丙醇溶液时电位变化小于 5 mV。此时电极电位指示的碱性比水性碱性缓冲溶液强。

11.2.3.5 移开滴定溶液,将电极和滴定管尖端插入滴定溶剂中冲洗,接着分别用无水异丙醇和水进行

彻底冲洗。在进行另一个试样的电位滴定前,电极在水中浸泡至少 5 min 以恢复玻璃电极液状凝胶膜;在水中浸泡 5 min 后,在下次滴定进行前用无水异丙醇和滴定溶剂冲洗电极。当发现电极已经脏了或者被污染,则按 8.1 条中所述进行处理。电极的保存按 8.3.3 所述进行。

11.2.4 自动电位滴定法

11.2.4.1 按照制造商提供的说明书调节仪器到动态滴定模式。

11.2.4.2 测定试样的初始电位值(mV),通过该电位值与水性酸性缓冲溶液电位值相比较从而确定试样中是否存在强酸并确认仪器将用来测定强酸值。记录将试样溶液从初始电位值滴定到 pH 值为 4 的水性缓冲溶液所示的电位值时所消耗的氢氧化钾异丙醇溶液的体积,该数值将用来计算样品的强酸值,继续进行自动滴定,根据情况记录电位曲线或者一阶导数曲线。

11.2.4.3 用 0.1 mol/L 的氢氧化钾异丙醇溶液进行滴定。当有明显的拐点时,对仪器进行适当的调整或编程,以方便结果的计算,滴定剂的加入速率和体积应基于滴定曲线斜率的变化。滴定剂的加入量以每次加入滴定剂后会产生 5 mV~15 mV 的电位差为宜,每次的加入体积加在 0.05 mL~0.5 mL 之间,如果在加入滴定剂后 10 s 内电位变化不超过 10 mV,则在下次加入滴定剂时加入体积将会增加,两次加入滴定剂之间的最大等待时间不能超过 60 s。

11.2.4.4 当电位值超过 pH 值为 11 的缓冲溶液的电位值 200 mV 时可结束滴定。如果滴定曲线的一阶导数曲线上出现一个明显高于电极噪音信号的最大值时,此点即为等当点(见 11.3.1.1)。

11.2.4.5 滴定完成后,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进行彻底冲洗。在进行另一个试样的电位滴定前,把电极在水中浸泡至少 5 min 以恢复玻璃电极液状凝胶膜;在进行下次滴定进行前用无水异丙醇和滴定溶剂冲洗电极。当发现电极已经脏了或者被污染,则按 8.1 中所述进行处理。电极的保存按 8.3.3 中所述进行。

注:当酸值(以 KOH 计)预计小于 0.1 mg/g 时,可通过各种方式来改进方法以获得更好的精密度,例如,用 0.01 mol/L 或者 0.05 mol/L 的氢氧化钾异丙醇溶液;或者增加试样的称样量到 20 g,如果试样是手动滴定分析,可把手动滴定管(0.05 mL 分度)转换为自动滴定管,可执行更小的氢氧化钾异丙醇溶液添加量。

11.2.5 空白

11.2.5.1 对于一组样品和一批新的滴定溶剂,都应进行 125 mL 溶剂的空白滴定。手动滴定时,滴加 0.01 mL~0.05 mL 的 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇溶液,直到相邻两次滴加后的电位不再变化为止,读取电位值变为常数前的电位值和滴定剂加入量。自动滴定时,用测定样品中的酸性物质相同的滴定模式进行,但是应使用更小的滴定剂加入量,如 0.01 mL~0.05 mL,当样品量较大时应注意定期进行空白值的检查。

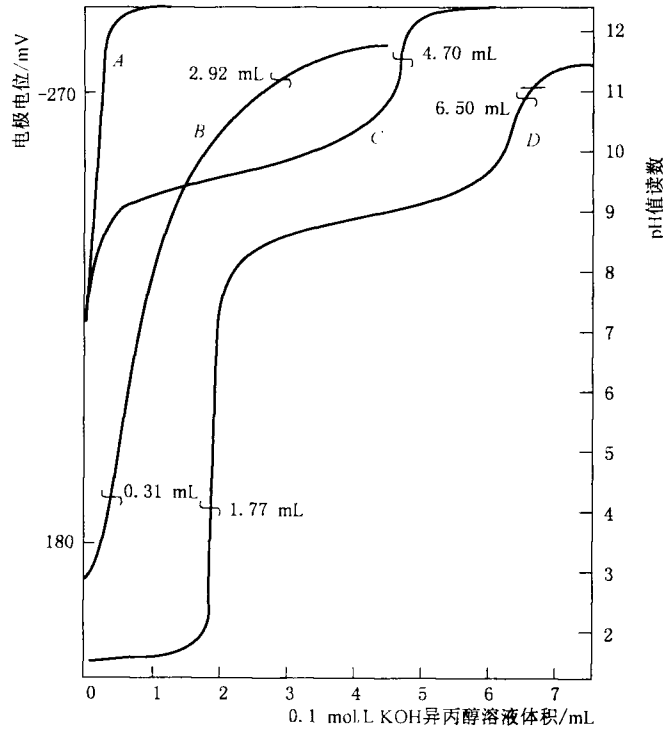
11.2.5.2 当样品中存在强酸并测定强酸值后,应进行 125 mL 滴定溶剂的空白滴定,按照 11.2.5.1 中规定的方式以 0.01 mL~0.05 mL 的加入量滴加 0.1 mol/L 盐酸异丙醇溶液。

11.3 计算

11.3.1 手动滴定

绘制 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇溶液加入量和相应电位变化曲线(见图 1)。只有当拐点很明显(见注)且非常接近水性酸或碱缓冲溶液获得的电位值时,可将此拐点作为滴定终点。如果拐点不确定或根本没有出现时(见图 1 中曲线 B),则把相应的水性缓冲液的电位作为滴定终点。

注:通常,在几次连续 0.05 mL 的滴加测量过程中,如果每次滴加引起的电位变化大于 15 mV 或者产生的电位变化至少比之前或之后同量滴加时产生的电位变化大 30% 以上时,即认为有明显的拐点出现,一般来讲,只有在等量滴时才可能得到清晰的拐点。



说明：

曲线 A——125 mL 滴定溶剂的空白；

曲线 B——10.00 g 曲轴箱用过油加入 125 mL 的滴定溶剂。没有明显变化，选择两个水性缓冲溶液的计量读数作为终点；

曲线 C——10.00 g 包含弱酸的油品加入 125 mL 的滴定溶剂。选择曲线接近垂直的点作为终点；

曲线 D——10.00 g 包含弱酸和强酸的油品加入 125 mL 的滴定溶剂。选择曲线接近垂直的点作为终点(1.77 mL 为强酸值的滴定终点,6.50 为总酸值的滴定终点)。

图 1 电位滴定曲线示例

11.3.1.1 一些添加剂成分可能在超过缓冲溶液电位终点的地方产生拐点。对于添加剂,用最后的拐点进行计算。如果使用自动滴定,为了测定此类终点,需要对仪器参数进行调整。

11.3.1.2 对所有用过油中酸的滴定,滴定时以相应的水性碱缓冲溶液(pH=11)的电位作为终点,对于强酸值,滴定时以相应的水性酸缓冲溶液(pH=4)的电位作为终点。

注：研究表明,对于新油、添加剂浓缩物以及用过油的电位滴定,前两者的电位滴定曲线上都有明显的拐点,而用过油的电位滴定曲线的拐点不明显甚至没有。

11.3.2 自动滴定法

在 11.2.4 中记录的滴定曲线上标出终点,与手动滴定法中终点的选择方法相同。

11.3.3 计算方法

试样的酸值和强酸值(以 KOH 计,单位为 mg/g)按式(1)、式(2)进行计算：

$$AN = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W} \dots\dots\dots(1)$$

$$SAN = \frac{(C \times M + D \times m) \times 56.1}{W} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- AN —— 酸值,以 KOH 计,单位为毫克每克(mg/g)。
- SAN —— 强酸值,以 KOH 计,单位为毫克每克(mg/g)。
- A —— 滴定试样至与 pH=11 的水性缓冲溶液的电位值最接近的拐点时,所用氢氧化钾异丙醇溶液的体积,或者是拐点不明显以及没有拐点时,滴定到 pH=11 水性缓冲溶液的电位值时,所用氢氧化钾异丙醇溶液的体积,单位为毫升(mL)。对于添加剂,A 是最后显示的拐点时消耗的氢氧化钾异丙醇溶液的体积。
- 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)。
- m —— 盐酸异丙醇溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。
- W —— 试样的质量,单位为克(g)。
- C —— 滴定试样至 pH=4 的水性缓冲溶液的电位值时,所用氢氧化钾异丙醇溶液的体积,单位为毫升(mL)。
- D —— 滴定溶剂空白至 C 中相应的滴定终点时盐酸异丙醇溶液的体积,单位为毫升(mL)。

11.4 质量控制检查

11.4.1 通过分析作为质量控制(QC)样品来证实试验方法的运行情况。质量控制样品应是具有代表性的典型试样。

11.4.2 因为用过油,尤其用过的发动机油在存储过程中会产生变化,所以此类试样不适合作为 QC 样品。

11.4.3 在执行测试过程监测之前,方法的使用者首先应确定 QC 试样的测定平均值和控制范围。

11.4.4 记录 QC 样品的测定结果并通过控制图表或者其他类似的统计技术,确保全部测试过程的统计学控制状态。任何失控数据都应对其产生的根本原因进行排查,作为排查的结果,可能需要对仪器重新进行校正,也可能不需要。

11.4.5 QC 样品的测定频率取决于对测定结果质量要求的严格程度、测试过程的稳定性以及客户的要求。一般来说,每天都应进行 QC 样品分析。如果日常分析试样的数量较多时,应增加 QC 样品的测定频率。然而,如果能够证明实验在统计控制之下,可降低 QC 样品的测定频率。QC 样品的精密度应根据本方法中的精密度和偏差范围定期进行检查以保证数据的质量。

11.4.6 如有可能,推荐以具有代表性的例行分析典型试样作为 QC 样品。该试样在使用周期内应有足够的量,并且在存储情况下具有较好的均匀性和稳定性。因为酸值可能会随着 QC 样品的储存发生变化,当出现超出控制范围的情况出现时,QC 样品的稳定性可能是一个引起误差的原因。

11.5 报告

11.5.1 在所给出的两种不同的终点方式中,报告使用的终点类型:拐点或者缓冲溶液终点。如果使用了不同于推荐的试样量则报告试样的量。同时,如果使用三氯甲烷作为溶剂,也应予以报告。以 KOH 计,单位为 mg/g 的形式报告样品的强酸值(如有)及酸值,精确到 0.01 mg/g。

11.5.2 对于用过油样品应报告试验日期,如有可能,请报告取样日期(10.1.1)。

11.6 精密度和偏差

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信度)。

11.6.1 酸值

11.6.1.1 重复性:同一操作者,在同一实验室,用同一台仪器,对同一试样连续进行两次测定,所得到的两个结果之差不应超过表 2 要求。

表 2 精密度

项 目	重复性(以 KOH 计)/(mg/g)	再现性(以 KOH 计)/(mg/g)
新油	0.044(X+1)	0.141(X+1)
用过油(以缓冲溶液电位值为滴定终点)	0.117X	0.44X
注: X 为两次试验结果的平均值。		

11.6.1.2 再现性:不同操作者,在不同的实验室,对同一试样进行测定,所得到的两个单一、独立测定结果之差不应超过表 2 要求。

11.6.2 强酸值

强酸值的精密度未做考察。

11.6.3 偏差

在本方法中没有偏差,因为酸值是一个仅在本方法中定义的术语。

12 方法 B

本方法应使用具备自动判断滴定终点功能的自动电位滴定仪。

12.1 试剂

12.1.1 见第 7 章。

12.1.2 氢氧化钾异丙醇标准溶液(0.01 mol/L)。

称取 0.56 g 氢氧化钾加入到大约 1 L 无水异丙醇中,微沸 10 min,在避免与二氧化碳接触的情况下将溶液静置 2 d,然后将上层清液用砂芯漏斗过滤,将过滤的溶液存放在耐化学腐蚀的试剂瓶中,为了避免空气中二氧化碳干扰,可在试剂瓶上加装填充碱石棉或碱石灰干燥剂的干燥管,这样也可避免溶液与软木塞、橡胶以及可皂化的活塞脂的接触。标定时取一定量的不含二氧化碳的邻苯二甲酸氢钾溶液用电位滴定法标定,标定频率以标定误差不大于 0.000 5 mol/L 为宜。

12.1.3 邻苯二甲酸氢钾基准试剂的干燥:在称量瓶中称取 10 g~20 g 150 μm 左右细度的邻苯二甲酸氢钾基准试剂,在 120 °C 条件下干燥 2 h,然后盖上称量瓶的盖子,在干燥器中冷却到室温。

12.1.4 邻苯二甲酸氢钾溶液:如果要以质量体积分数为单位,称取 1 g 左右干燥的邻苯二甲酸氢钾基准试剂于一个 500 mL 的容量瓶中,准确到 0.000 1g 并记录称取量,然后向容量瓶中加水至容量瓶的刻线处。如果要以质量分数为单位,则称取 1 g 左右的干燥邻苯二甲酸氢钾基准试剂于一个 500 mL 的容量瓶中,准确到 0.000 1g 并记录称取量,然后向容量瓶中加水至刻线附近,记录水和邻苯二甲酸氢钾的总质量,此时邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度以 KHP 计,单位为 mg/g。

12.2 试验步骤

12.2.1 0.01 mol/L 氢氧化钾异丙醇滴定液的标定

12.2.1.1 如果邻苯二甲酸氢钾溶液使用质量分数为单位,称取 2 g 左右的邻苯二甲酸氢钾溶液于 125 mL 或其他大小合适的烧杯中,精确到 0.000 1g;如果邻苯二甲酸氢钾溶液使用质量体积分数为单位,移取 2 mL 邻苯二甲酸氢钾溶液于烧杯中;然后向烧杯中加入 50 mL 脱除二氧化碳的水,用氢氧化钾异丙醇溶液滴定此溶液以确定氢氧化钾异丙醇溶液的滴定浓度,此过程大约消耗 2 mL 左右 0.01 mol/L 的氢氧化钾异丙醇溶液。

12.2.1.2 准备另外两份邻苯二甲酸氢钾溶液并按照 12.2.1.1 的步骤标定滴定剂。

12.2.1.3 利用三次滴定的结果计算氢氧化钾异丙醇滴定液的平均浓度,且三次测定的摩尔浓度结果与平均值的差值应在 0.000 5 mol/L 之内。

12.2.2 溶剂空白的测定

按照制造商提供的说明书调节仪器到动态滴定模式。滴定剂的每次加入量不应超过 0.2 mL,用量筒、移液管或其他可准确量取(50±0.5) mL 液体的设备量取 50 mL 无水异丙醇于 125 mL 的烧杯或其他大小合适的烧杯中,打开搅拌并开始滴定,记录滴定到拐点时所使用的氢氧化钾异丙醇溶液的体积并精确到 0.01 mL。

12.2.3 样品分析

12.2.3.1 按照制造商提供的说明书调节仪器到动态滴定模式。

12.2.3.2 在分析天平上称取 5 g 左右的试样于 125 mL 的烧杯或其他大小合适的烧杯中并精确到 0.000 1 g,用移液管或其他液体量取设备量取(50±0.5) mL 无水异丙醇到合适的烧杯中,按照 8.1 的步骤准备好电极,将烧杯或其他容器放在滴定台上,并调整位置使电极的下半部分浸入溶液中,打开搅拌,搅拌速度在不引起溶液飞溅和产生气泡的情况下应尽可能的高。

12.2.3.3 在进行试样滴定和空白滴定时,使用的滴定溶剂的体积差值不应超过 0.5 mL,否则会产生误差。

12.2.3.4 选择合适的滴定管,装入 0.01 mol/L 的氢氧化钾异丙醇溶液,将滴定管安装在滴定装置上,确保滴定管尖端插入滴定溶液液面以下 25 mm 处。

12.2.3.5 滴定结束后,用无水异丙醇冲洗电极和滴定管尖,然后用水进行冲洗。在进行下一个试样的电位滴定前,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冲洗电极。当发现电极已经脏了或者被污染,则按 8.1 中所述进行处理。电极的保存按 8.3.3 中所述进行。

12.2.3.6 生物柴油在长时间存储时可能会由于氧化而产生有机酸从而导致在进行电位滴定时产生多个滴定拐点(见图 2),应使用最后一个清晰拐点处所用的滴定剂的体积计算总酸值。

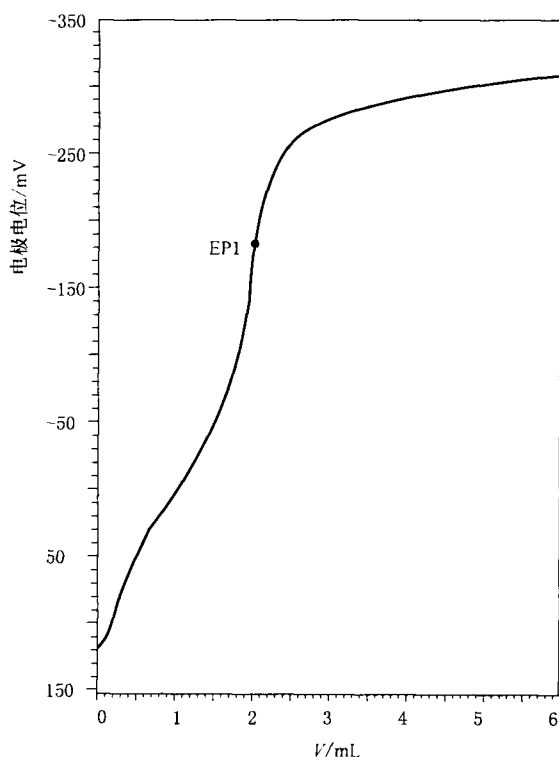


图 2 生物柴油的典型滴定曲线

12.3 氢氧化钾异丙醇溶液的摩尔浓度计算

12.3.1 用体积计算氢氧化钾异丙醇溶液的摩尔浓度, 见式(3)、式(4)。

$$M_{\text{KHP}} = \frac{m_{\text{KHP}}}{204.23 \times V_{\text{KHP}}} \dots\dots\dots (3)$$

$$M_{\text{KOH}} = 2.00 \times \frac{M_{\text{KHP}}}{V_{\text{KOH}}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- M_{KHP} —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- m_{KHP} —— 配制时所称取的邻苯二甲酸氢钾的质量, 单位为克(g);
- V_{KHP} —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的总体积, 单位为升(L);
- M_{KOH} —— 氢氧化钾异丙醇标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);
- V_{KOH} —— 标定时所使用的氢氧化钾异丙醇溶液的体积, 单位为毫升(mL)。

12.3.2 用质量计算氢氧化钾异丙醇溶液的摩尔浓度, 见式(5)、式(6)。

$$C_{\text{KHP}} = \frac{m_{\text{KHP}} \times 1\,000}{204.23 \times m} \dots\dots\dots (5)$$

$$M_{\text{KOH}} = \frac{m_1 \times C_{\text{KHP}}}{V_{\text{KOH}}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- C_{KHP} —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度, 单位为毫克每克(mg/g);
- m_{KHP} —— 配制时所称取的邻苯二甲酸氢钾试剂的质量, 单位为克(g);
- m —— 邻苯二甲酸氢钾溶液的总质量, 单位为克(g);
- M_{KOH} —— 氢氧化钾异丙醇标准溶液的浓度, 单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——标定时所称取得邻苯二甲酸氢钾溶液的质量,单位为克(g);

V_{KOH} ——标定时中所使用的氢氧化钾异丙醇溶液的体积,单位为毫升(mL)。

注:用三次测定的平均值来测定酸值,三次测量的值与平均值的差值不应超过 0.000 5 mol/L。

12.3.3 酸值的计算,按式(7)进行。

$$AN = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W} \dots\dots\dots(7)$$

式中:

AN ——酸值,以 KOH 计,单位为毫克每克(mg/g);

A ——将试样滴定至最后一个拐点时所用的氢氧化钾异丙醇溶液的体积,单位为毫升(mL);

B ——与 A 相一致的空白滴定时所使用的氢氧化钾异丙醇溶液的体积,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 ——试样质量,单位为克(g)。

12.4 质量控制检查

12.4.1 通过分析作为质量控制(QC)样品来证实试验方法的运行情况。质量控制样品应是具有代表性的典型试样。

12.4.2 因为生物柴油在存储过程中会产生变化,所以此类试样不适合作为 QC 样品。分析者可用一个浓度为 0.01 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液作为 QC 标准样品,当以 0.01 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾作为 QC 标准样品时,会对滴定剂的重新标定提供很大的便利,邻苯二甲酸氢钾溶液的使用期限并没有严格规定,市售的邻苯二甲酸氢钾溶液也可使用。

12.4.3 在执行测试过程监测之前,方法的使用者首先应确定 QC 试样的测定平均值和控制范围。

12.4.4 记录 QC 样品的测定结果并通过控制图表或者其他类似的统计技术,确保全部测试过程的统计学控制状态。任何失控数据都应对其产生的根本原因进行排查,作为排查的结果,可能需要对仪器重新进行校正,也可能不需要。

12.4.5 QC 样品的测定频率取决于对测定结果质量要求的严格程度、测试过程的稳定性以及客户的要求。一般来说,每天都应进行 QC 样品分析。如果日常分析试样的数量较多时,应增加 QC 样品的测定频率。然而,如果能够证明实验在统计控制之下,可降低 QC 样品的测定频率。QC 样品的精密度应根据本方法中的精密度和偏差范围定期进行检查以保证数据的质量。

12.4.6 建议所使用的 QC 标准样品的浓度水平应与所分析样品相接近。且 QC 样品在使用周期内应有足够的量,并且在存储情况下具有较好的均匀性和稳定性。

12.5 报告

以 KOH 计,单位为 mg/g 的形式报告生物柴油及生物柴油调合燃料样品的酸值,精确到 0.01。

12.6 精密度和偏差

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.6.1 精密度

12.6.1.1 重复性:同一操作者,在同一实验室,用同一台仪器,对同一试样进行连续两次测定,所得到的两个结果之差不应超过表 3 中重复性的要求。

12.6.1.2 再现性:不同操作者,在不同的实验室,对同一试样进行测定,所得到的两个单一、独立测定结果之差不应超过表 3 中再现性的要求。

表 3 精密度

项 目	重复性(r)(以 KOH 计)/(mg/g)	再现性(R)(以 KOH 计)/(mg/g)
生物柴油	$0.0264X^{0.4}$	$0.177X^{0.4}$

注：本方法的精密度是 ASTM 2009 年在 7 个实验室以 7 个不同的柴油和生物柴油调合燃料以及空白的重复实验结果的基础上计算得到的，其详细分析结果见 ASTM 研究报告 RR:D02-1727。

12.6.2 偏差

由于本方法无法得到合适的参考物质来测定偏差，因此本方法的偏差未能确定。

附 录 A
(资料性附录)
电极性能的检查

A.1 动态电极试验

A.1.1 动态电极试验测试的是电极的动态响应。虽然电极可通过电极响应的斜率和截距来进行校准，但是在滴定时仍然可能不会出现足够好的响应。对于滴定电极来说响应速度和稳定性是至关重要的。本附录中描述的对电极的手动检查可借助一个已被设置为能够连续读取毫伏值的 pH 计或滴定仪来进行。

A.1.2 这个检查的实质就是将闲置状态的电极放入水性缓冲溶液中，在 30 s~60 s 后测定电位。快速电极会在 30 s 内达到稳定状态并且在 30 s~60 s 之间的变化也非常小。这种检查需要 pH 值分别为 4、7 和 11 的缓冲溶液。

A.2 步骤

A.2.1 将 pH 计或滴定仪设置为可连续读出毫伏值的模式，将缓冲溶液的搅拌速率设置为与样品测定时相同的搅拌速率。

A.2.2 使电极在蒸馏水或者去离子水中稳定 1 min。

A.2.3 从水中取出电极，放入 pH 值为 4 的缓冲溶液中。当电极接触到缓冲溶液时启动秒表。

A.2.4 30 s 后，记下电位值。再过 30 s 后，再次记录电位值。两次的电位之差被定义为漂移。

A.2.5 分别在 pH=7 和 pH=11 的缓冲溶液中重复以上步骤。

A.2.6 计算在这三种缓冲溶液中的漂移。电极的响应可按如下标准判定：

漂移 < 1	非常好
1 ≤ 漂移 < 2	好
2 ≤ 漂移 < 3	可接受
3 ≤ 漂移 < 4	不可靠
4 ≤ 漂移 < 5	不可接受

A.2.7 经过 60 s 后 pH=4 和 pH=7 的缓冲溶液的电位差值应大于 162 mV，或者大于 54 mV/pH 值。如果电极的响应值小于 54 mV/pH 值，滴定时就不可靠。

附 录 B
(资料性附录)

合成油酸值测定的规定

B.1 测定合成油酸值时,可选用石油醚(90℃~120℃,化学纯):无水乙醇(分析纯)为1:1的混合溶剂作为滴定溶剂。测定结果发生争议时,仲裁试验严格按照第6章、第7章、第8章、第9章、第10章和第11章进行。

B.2 滴定溶剂可选用0.05 mol/L氢氧化钾异丙醇标准溶液。溶液的配制与标定见SH/T 0079。

B.3 参比电极内液选用饱和氯化钾水溶液。

B.4 合成油酸值测定的精密度见表B.1。

表 B.1 合成油酸值测定精密度

单位为毫克每克

酸值(以 KOH 计)	重复性(以 KOH 计)	再现性(以 KOH 计)
0.05~1.0	0.05	0.20
1.0~5.0	0.20	0.55
5.0~20	0.50	1.50
20~100	2.0	4.0
100~250	5.0	10



GB/T 7304-2014

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-49103

定价: 21.00 元