

前 言

本标准等效采用美国材料与试验协会标准 **ASTM D664—1995**《石油产品酸值测定法(电位滴定法)》,对 **GB/T 7304—1987** 进行修订。

本标准与 **ASTM D664—1995** 的差异:

1) 名称不同;**ASTM D664—1995** 的名称为《石油产品酸值测定的标准方法(电位滴定法)》;

本方法为《石油产品和润滑剂酸值测定法(电位滴定法)》。

2) 增加国产普通型参比电极;**ASTM D664—1995** 中的参比电极为套管式;然而由于国产套管式参比电极很少,因此在本方法中规定套管式参比电极和国产通用型参比电极皆可使用。

3) 参比电极内液不同;**ASTM D664—1995** 中参比电极内液为饱和氯化钾水溶液,而本方法中参比电极内液为饱和氯化钾异丙醇溶液。

4) 本标准在配制氢氧化钾异丙醇溶液时,加入了少量的氢氧化钡,所用的异丙醇为分析纯的异丙醇,水含量不超过 **0.2%**,而 **ASTM D664—1995** 中未加氢氧化钡,所用异丙醇的水含量小于 **0.1%**。

5) 本标准增加附录 **A** (提示的附录)。

本标准对 **GB/T 7304—1987** 的修订要点是:

1. 方法名称由原来的《石油产品和润滑剂中和值测定方法(电位滴定法)》修订为《石油产品和润滑剂酸值测定法(电位滴定法)》。

2. 本方法取消了原标准的碱值测定部分。

3. 本方法精密度增加了自动电位滴定的重复性和再现性。

本标准的附录 **A** 是提示的附录。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由中国石油化工集团公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油天然气集团公司兰州炼油化工总厂。

本标准主要起草人:周亚斌、高 俊。

本标准首次发布于 **1987** 年。

中华人民共和国国家标准

石油产品和润滑剂酸值测定法 (电位滴定法)

GB/T 7304—2000

代替 GB/T 7304—1987

Petroleum products and lubricants—
Determination of acid number—
Potentiometric titration method

1 范围

1.1 本标准适用于测定能够溶解于甲苯和异丙醇混合溶剂的石油产品和润滑剂中的酸性组分。这些酸性组分在水中的离解常数要大于 10^{-9} ，离解常数小于 10^{-9} 的极弱酸不产生干扰，但水解常数大于 10^{-9} 的盐类将会参与反应。

注：新油或使用过的油品中，酸性组分包括有机酸、无机酸、酯类、酚类化合物、内脂、树脂以及重金属盐类、铵盐和其他的弱碱的盐类、多元酸的酸式盐和某些抗氧及清净添加剂。

1.2 本标准可以显示油品在氧化条件下发生的与颜色和其他性能无关的相对变化。尽管滴定是在特定条件下进行的，但此方法不能用于测定油品的绝对酸值以预测在使用条件下的性能，酸值和轴承腐蚀之间没有必然的联系。

注：用电位滴定法测得的酸值的结果和用 GB/T 4945—1985《石油产品和润滑剂中和值测定法(颜色指示剂法)》及 SH/T 0163—1992《石油产品总酸值测定法(半微量颜色指示剂法)》所测得的结果可能相同也可能不同。

2 引用标准

下列标准包括的条文，通过引用而构成本标准的一部分，除非在标准中另有明确规定，下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

SH/T 0079 石油产品试验用试剂溶液配制方法

3 定义

3.1 酸值 acid number(也称总酸值, TAN)

滴定 1 g 试样到终点时所需的碱量，以 mgKOH/g 表示。

注：在此方法中，碱的用量是以每克样品所消耗的氢氧化钾毫克数表示。滴定溶解在溶剂中的样品时，从仪器的初始电位开始滴定，以相应的新配无水碱性缓冲溶液的电位值或有明显突跃的电位值作为滴定终点。

3.2 强酸值 strong acid number(SAN)

中和 1 g 试样中强酸性组分所需的碱量，以 mgKOH/g 表示。

注

1 滴定强酸值时，将溶解在溶剂中的样品从仪器初始电位滴到相应的新配非水酸性缓冲溶液的电位值或滴至本标准中规定的明显突跃点时所需的碱量。用 mgKOH/g 来表示。

2 测定酸值和强酸值时各种因素对它们的结果的影响有明显的不同。因此，对于二者，使用此方法时要分别报告。

国家质量技术监督局 2000-08-28 批准

2001-03-01 实施

4 方法概要

试样溶解在含有少量水的甲苯异丙醇混合溶剂中,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-甘汞参比电极。在手绘或自动绘制的电位-滴定剂量的曲线上仅把明显突跃点作为终点;如果没有明显突跃点,则以相应的新配非水酸性或碱性缓冲溶液的电位值作为滴定终点。

5 意义和用途

5.1 新的或使用后的油品酸性组分指的是添加剂或油品在使用过程中的降解产物如氧化产物等。这些物质可以通过用碱滴定而测得其相对含量,酸值就是在指定条件下测定这些物质在油品中的量。酸值可以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,但酸值作为润滑油报废指标必须通过经验来确定。

5.2 由于各种各样的氧化产物都会影响酸值,同时有机物在腐蚀条件下变化也很大,所以,此方法不能用于预测油品在使用过程中的腐蚀性能,例如酸值和油品对金属的腐蚀程度之间没有必然的联系。

6 仪器设备与材料

6.1 电位滴定池装置如图 1 所示。

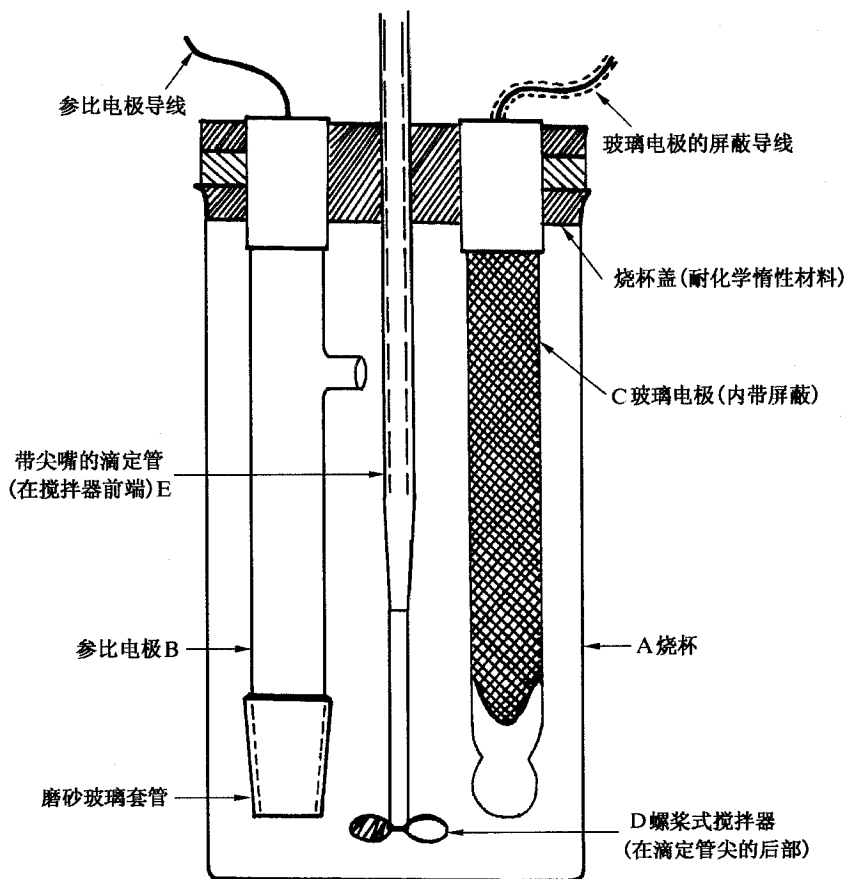


图 1 电位滴定池

6.2 手动电位滴定仪

6.2.1 仪表:电位计或伏特计。当电极符合 6.2.2 和 6.2.3 中的规定,并且两个电极间的电阻介于 $0.2 \sim 20 \text{ M}\Omega$ 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 $\pm 0.5 \text{ V}$ 。

注:玻璃电极的表面暴露部分、玻璃电极的导线、滴定台、电位计以及电位计的接线柱都应接地或分别加以屏蔽,用

以隔离外部静电场。

6.2.2 玻璃电极:铅笔状,长125~180 mm,直径8~14 mm, $0 \leq \text{pH} \leq 14$,通用。

6.2.3 参比电极^{1]}:饱和甘汞电极或银/氯化银电极。内管和外管充满了饱和氯化钾异丙醇溶液。

注:当参比电极悬挂起来,电极中电解液渗漏的速度每十分钟不能大于一滴。

6.2.4 可调速的机械搅拌器或磁力搅拌器。

6.2.5 微量滴定管:3 mL,5 mL,3 mL 的分度为0.01 mL,5 mL 滴定管的分度为0.02 mL。

6.2.6 烧杯:150 mL,250 mL。

6.2.7 量筒:10 mL,100 mL,250 mL,1 000 mL。

6.2.8 容量瓶:1 L。

6.2.9 滴定台:能够合理放置电极、搅拌器和滴定管等。

6.3 自动电位滴定仪

自动滴定仪除大部分与6.2中相符之外,还应具备以下性能:

6.3.1 在酸、碱的非水滴定过程中,滴定速度应低于0.2 mL/min;而在电位突跃点附近或接近滴定终点时的滴定速度最好为0.05 mL/min。这样,自动滴定就可实现连续、等量、等速的滴加方式。

6.3.2 马达驱动滴定管:能等量滴加,精度为 ± 0.001 mL。

6.4 材料

滤纸,脱脂棉,镊子,筛网孔径为154 μm 。

7 试剂

除另有说明外,全部试验用的试剂均为分析纯试剂。水符合GB/T 6682三级水的规定。

7.1 盐酸:密度(20℃)为1.09 kg/L。

7.2 氢氧化钾。

7.3 氯化钾。

7.4 异丙醇。

7.5 2,4,6-三甲基吡啶[(γ -可力丁), $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{N}$]:应符合下列要求:

沸点:168~170℃

折光指数: $n_D^{20} 1.4982 \pm 0.0005$

颜色:无色

警告:2,4,6-三甲基吡啶(γ -可力丁)是有毒物。严防入口或溅在皮肤及眼睛内,使用时应在通风橱中进行,并戴好防护眼镜、手套、或防毒面具。试剂应装在棕色瓶内,棕色瓶存放在装有活化后的三氧化二铝的干燥器中。

7.6 间硝基苯酚($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$):应符合下列要求:

熔点:96~97℃

颜色:浅黄

警告:间硝基苯酚有毒,防护措施同7.5的警告。

7.7 甲苯。

警告:甲苯有毒,使用时应在通风橱中进行。

7.8 邻苯二甲酸氢钾:基准试剂。

7.9 碳酸钠:基准试剂。

7.10 参比电极内液:配制饱和的氯化钾异丙醇溶液。

采用说明

1] ASTM D644—1995 中参比电极内液为饱和氯化钾水溶液。

8 试验准备

8.1 溶液及溶剂的配制

8.1.1 滴定溶剂:把 500 mL 甲苯和 5 mL 水加入到 495 mL 的异丙醇中,此滴定溶剂应大量配制,每天在使用之前都要对其空白值进行滴定。

8.1.2 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 异丙醇中,煮沸后加入适量氢氧化钡^{1]},煮沸 10 min;将溶液静置二天,然后将上层清液吸出,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,可装碱石棉或碱石灰干燥管。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。经常标定(一般为一个月)以确保标定误差不大于 0.000 5 mol/L。

8.1.3 氢氧化钾异丙醇标准溶液(0.2 mol/L):称取 12~13 g 氢氧化钾,溶解在 1 L 异丙醇中,制备、贮存和标定与本方法 8.1.2 相同。

8.1.4 盐酸异丙醇标准溶液(0.1 mol/L):取 9 mL 盐酸(7.1)与 1 L 异丙醇混合。标定时用 125 mL 无二氧化碳水稀释约 8 mL(精确到 0.01 mL)0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液,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。经常标定(一般为一个月)以确保标定误差不大于 0.000 5 mol/L。

8.1.5 盐酸异丙醇标准溶液(0.2 mol/L):取 18 mL 盐酸(7.1)与 1 L 异丙醇混合。标定方法与 8.1.4 相同。

8.1.6 缓冲溶液母液 A:准确称取 $24.2 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ 的 2,4,6-三甲基吡啶(γ -可力丁),并移至已加有 100 mL 异丙醇的 1 L 容量瓶中,用 1 L 量筒量取 $\left(\frac{150}{M_1} \pm 5\right)$ mL 的 0.2 mol/L 盐酸异丙醇标准溶液(M_1 是已标定好的盐酸异丙醇标准溶液的准确浓度),在不断摇动下加入容量瓶中,用异丙醇稀释到 1 000 mL,混合均匀。使用期为二周。

8.1.7 缓冲溶液母液 B:准确称取 $27.8 \text{ g} \pm 0.1 \text{ g}$ 间硝基苯酚,并加到已加有 100 mL 异丙醇的 1 L 容量瓶中。用 250 mL 的量筒量取 $\left(\frac{150}{M_2} \pm 1\right)$ mL 0.2 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液(M_2 是已标定好的氢氧化钾异丙醇标准溶液的准确浓度)在不断摇动下加入容量瓶中,再用异丙醇稀释至 1 000 mL,混合均匀。使用期为二周。

8.1.8 非水酸性缓冲溶液:取 10 mL 缓冲母液 A 加入到 100 mL 滴定溶剂中,使用期为 1 h。

8.1.9 非水碱性缓冲溶液:取 10 mL 缓冲母液 B 加入到 100 mL 滴定溶剂中,使用期为 1 h。

8.2 电极体系的准备

8.2.1 电极的维护和保养:玻璃电极每隔一段时间(在连续使用时,至少每周一次)插入冷铬酸洗液中清洗一次(见注)。参比电极中的氯化钾电解液至少每周换充一次,每次充到加入口处,并确保氯化钾电解液中始终有氯化钾固体结晶析出。在滴定过程中要始终保持参比电极中电解液的液面高于滴定杯中的液面。不用时,把玻璃电极的下半部插入蒸馏水中,把参比电极插入氯化钾异丙醇电解液中,在两次滴定之间相隔较长的时间时,绝不允许把两个电极仍插在滴定溶剂中。

注:这一点在滴定曲线上选择终点时不太重要,但在以非水酸性缓冲溶液的电位作为滴定终点时,则显得尤为重要。

8.2.2 电极的准备:电极在使用前后,要用净布或柔软的吸水性薄纸抹干玻璃电极,并用水漂洗。用干布或软纸擦拭参比电极,小心地移开玻璃套管,彻底擦拭套管的磨砂面,轻轻地把套管复位以便使电极内液排出几滴,浸润套管磨砂面,再把套管牢固固定于原位,然后用水漂洗电极。在每次滴定前,把准备

采用说明

1] ASTM D664—1995 中在配制氢氧化钾异丙醇溶液时,没有加入氢氧化钡。

好的电极在水中浸泡至少 5 min,然后用干布或软纸擦去残存的水。

8.2.3 电极的检测:新的电极、久置的电极以及新安装的电位滴定仪首次使用时都要进行电极电位的检测;把 100 mL 滴定溶剂和 1.0~1.5 mL 的 0.1 mol/L 的氢氧化钾异丙醇标准溶液充分混匀后,将电极对插入此溶液中;之后将电极对取出,清洗后再将电极对插入非水酸性缓冲溶液中,读取二者的电位差至少大于 0.480 V 时,此电极对方可使用。

8.3 仪器的校正

8.3.1 测定与滴定终点相对应的非水缓冲溶液的电位或 pH 值;对在滴定曲线上没有终点的试样为了能正确地选择终点,每个电极对都要进行日常的检测与校正。分别读取测定强酸值时所用非水酸性缓冲溶液的电位和测定酸值时用的非水碱性缓冲溶液的电位。

8.3.2 如 8.2.2 中所述准备好电极后插入相应的缓冲溶液中,搅拌 5 min,保持缓冲溶液的温度在滴定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内。读取电位值,如果在滴定曲线上看不到拐点,就可以把在酸性缓冲溶液中测得电位值作为电位滴定强酸值的终点;把在碱性缓冲溶液中测得电位值作为电位滴定酸值的终点。

8.4 用过油样的预处理

8.4.1 由于用过油样中的沉积物呈酸性或碱性,或吸附了油样中的酸性或碱性物质,因此,采样时应该严格遵守采样规程。否则所采的试样不具代表性,从而引入较大的测定偏差。

注:当试样在贮存中有明显变化时,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。

8.4.2 为使试样中的沉积物均匀地分散开来,将试样在 $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下加热并搅拌。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,该瓶的体积要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:当样品中无明显的沉积物时,上述的加热步骤可以省略。

8.4.3 为了除去试样中沉积的大颗粒物质,当试样沉积物均匀分散开来以后,把部分或全部试样通过孔径为 154 μm 的筛网进行过滤。

9 试验步骤

9.1 在 250 mL 的烧杯中,按表 1 的规定称取试样,在烧杯中加入 125 mL 滴定溶剂,按 8.2.2 准备好电极,将烧杯放在滴定台上并确定其合适的位置,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尽可能地大。如果可能的话,将电位计的指针调整在刻度的上半部分,如 700 mV。

注:在溶解某些重质沥青、残渣物时,可用三氯甲烷代替甲苯。(三氯甲烷是剧毒物,并且在燃烧时能产生毒气)。

表 1 试样的称样量

酸 值,mgKOH/g	试 样 量,g	称 量 精 度,g
0.05~1.0	20.0 \pm 2.0	0.10
1.0~5.0	5.0 \pm 0.5	0.02
5.0~20	1.0 \pm 0.1	0.005
20~100	0.25 \pm 0.02	0.001
100~260	0.1 \pm 0.01	0.000 5

9.2 选择合适的滴定管,在其中充满 0.1 mol/L 的氢氧化钾异丙醇标准溶液,然后把滴定管安装在滴定架上,使滴定管尖端插入滴定溶液液面以下 25 mm 处。记下滴定管的初始读数并读取此时的电位值。

9.3 手动滴定方法

9.3.1 以合适的速度滴加 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液,等到电位稳定后,记录滴定剂的量并读取此时的电位值。

9.3.2 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,则每次滴加量要减少至 0.05 mL。

9.3.3 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,但不要大于 30 mV。

9.3.4 用这种方式滴定直到每滴加 0.1 mL 氢氧化钾异丙醇标准溶液时电位变化小于 5 mV。此时电极电位指示的碱性比新配的非水碱性缓冲溶液的碱性强。

9.3.5 移开滴定溶液,将电极和滴定管尖端插入滴定溶剂中漂洗,接着分别用异丙醇和蒸馏水进行彻底漂洗。在进行另外一个试样的电位滴定时,把电极在水中浸泡至少 5 min 以恢复玻璃电极液状凝胶膜;当不用时,把玻璃电极浸泡在蒸馏水中,参比电极存放在饱和氯化钾异丙醇溶液中。当发现电极脏了或被污染,则按 8.2.1 中所述进行处理。

9.4 自动电位滴定方法

9.4.1 按仪器说明书校正仪器,并按 9.3.1 中所述以电位平衡方式进行滴定,或者以可变的滴加速度滴定,即:在滴加过程中以小于 0.2 mL/min 的速度滴加,在等当点附近或碱性缓冲溶液的电位附近,最好以 0.05 mL/min 的速度滴加。

9.4.2 在自动滴定过程中要同时进行电位滴定曲线或一阶微分曲线的绘制。

9.4.3 用此方法滴定直至电位平衡,例如:在等当点附近或接近碱性缓冲溶液电位值时,改用 5 mV/0.1 mL 的速度滴加。

9.4.4 滴定结束后,按 9.3.5 中所述进行处理。

9.5 空白滴定

对每一批试样,用 125 mL 滴定溶剂进行空白滴定。手动滴定时,每次滴加 0.05 mL 的 0.1 mol/L 的氢氧化钾异丙醇标准溶液,直到相邻两次滴加的电位稳定时为止,读取电位值和滴定剂量。自动滴定按 9.4 所述进行,测定强酸值时其空白滴定按同样的步骤进行,只是每次滴加 0.05 mL 的 0.1 mol/L 的盐酸异丙醇标准溶液。

10 计算

10.1 手动滴定:手绘 0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液加入量和相应电位变化关系曲线,如图 2 所示,只有当突跃点(见注)很明显,且非常接近新配的非水酸性缓冲溶液(测定强酸值时)和碱性缓冲溶液(测定酸值时)的电位值时,才可以把突跃点作滴定终点。如果突跃点不易确定或根本就没有出现时(参看图 2 中曲线 B),则把相应的新配非水缓冲溶液的电位值作为滴点终点。

注:通常,在几次连续、等量(0.05 mL/次)、等速的滴加过程中,如果每次滴加引起的电位变化比在此之前或之后的几次同种方式滴加产生的电位变化至少大 30%,即 15 mV 时,通过目测,就可确定出突跃点。一般只有在等量滴加的范围,才可确定突跃点。

10.1.1 对所有使用过油品的酸值,滴定时都是以相应的非水碱性缓冲溶液的电位作为滴定终点。

注:对于同时进行的新油、添加剂浓缩物以及使用过油样的电位滴定,前两者的电位滴定曲线上都有明显的突跃点;而使用过油样的电位滴定曲线的突跃点不清楚甚至没有突跃点。

10.2 自动电位滴定终点的选择与手动电位滴定的方法相同。如 9.4 中所述确定终点。

10.3 计算方法:10.3.1 中所述的计算方法对自动、手动滴加均适用。

10.3.1 试样酸值和强酸值(mgKOH/g)按式(1)、式(2)进行计算:

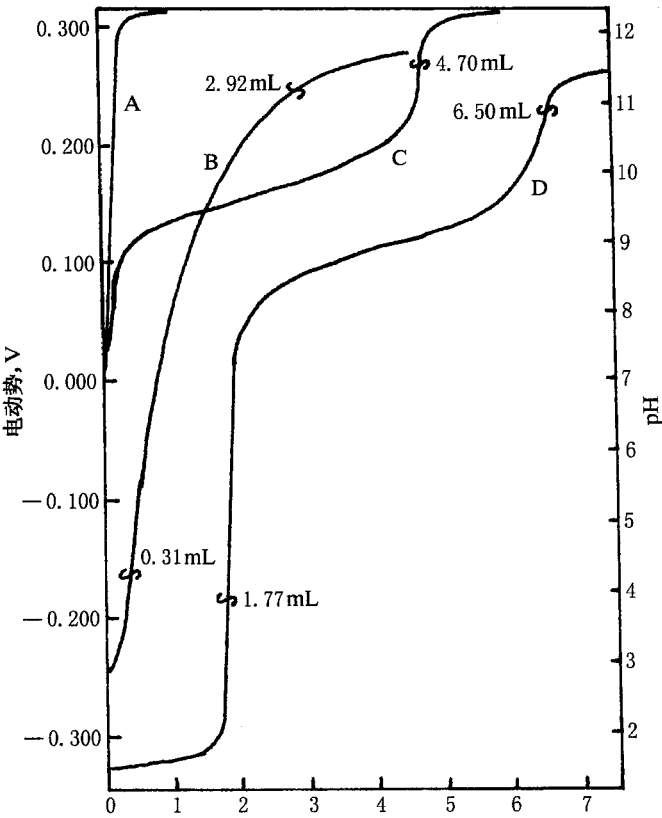
$$\text{酸值} = \frac{(A - B) \times M \times 56.1}{W} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{强酸值} = \frac{(C \cdot M + D \cdot m) \times 56.1}{W} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: A——滴定试样至终点或非水碱性缓冲溶液电位值时,所用的氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积, mL;

B——相应于 A 的空白值, mL;

- M*——氢氧化钾异丙醇标准溶液的浓度, mol/L;
m——盐酸异丙醇标准溶液的浓度 mol/L;
W——试样的质量, g;
C——滴定试样至非水酸性缓冲溶液的电位值时, 消耗的氢氧化钾异丙醇标准溶液的体积, mL;
D——相应 *C* 的终点进行空白滴定时所用的盐酸异丙醇标准溶液的体积, mL。



A—空白溶剂;B—使用过的油样, 滴定曲线无突跃点;
C—含有弱酸的试样, 滴定曲线有一个突跃点;D—含有强酸和弱酸的试样, 滴定曲线有两个突跃点

图 2 电位滴定曲线示例

11 精密度

11.1 酸值测定的精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

11.1.1 重复性: 同一操作者, 用同一台仪器, 对同一试样重复进行两次测定, 其两个结果之差不应超过表 2 所规定的数值。

表 2 酸值测定的重复性

滴定方式	新油或添加剂以突跃点定终点		使用过的油以非水缓冲溶液定终点	
	手动滴定	自动滴定	手动滴定	自动滴定
平均值的百分数	7	6	5	12

11.1.2 再现性: 不同操作者, 在不同实验室, 对同一试样进行测定, 所得两个独立结果之差, 不应超过表 3 所规定的数值。

表 3 酸值测定的再现性

滴定方式	新油或添加剂以突跃点定终点		使用过的油以非水缓冲溶液定终点	
	手动滴定	自动滴定	手动滴定	自动滴定
平均值的百分数	20	28	39	44

11.2 强酸值的精密度：由于需分析强酸值的样品很少，因此，有关强酸值的精密度未做考察。

附 录 A^{1]}
(提示的附录)
合成油酸值测定的规定

A1 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,仲裁试验严格按第 6、7、8、9、10、11 章进行。

A2 滴定剂可以选用 0.05 mol/L 氢氧化钾乙醇标准溶液。溶液的配制与标定见 SH/T 0079。

A3 当滴定溶剂选用石油醚、无水乙醇混合溶剂时,非水碱性缓冲溶液电位值相当于 pH=10.5~10.7。

A4 参比电极内液选用饱和氯化钾水溶液。

A5 合成油酸值测定的精密度见表 A1。

表 A1 合成油酸值测定精密度

mgKOH/g

酸 值	重 复 性	再 现 性
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

采用说明

1] ASTM D664—1995 中没有本附录内容。