



中华人民共和国国家标准

GB/T 24747—202×

代替 GB 24747-2009

有机热载体安全技术条件

Safety technology conditions for organic heat transfer fluid

（征求意见稿）

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

目 次

前言 II

1 范围.....1

2 规范性引用文件1

3 术语和定义.....1

4 一般要求.....3

5 质量指标和试验方法4

6 判定与处置.....5

7 检验周期和取样6

8 混用.....6

9 劣化物分离处理7

10 传热系统的清洗.....7

11 更换与废弃7

附录（规范性附录） 有机热载体酸值的测定（电位滴定法）8

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB 24747-2009《有机热载体安全技术条件》。与 GB 24747-2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- 由强制标准改为推荐性标准；
 - 简化了范围的表述，适用性增加了光热储能等加热源，明确了本文件不适用有机硅热载体；
 - 表 1 中删除了“水溶性酸碱”指标，故第 2 章删除了该指标的测定方法 GB/T 259；
 - 残炭测定方法，删除了 GB/T 268、GB/T 17144、SH/T 0170，新增适用于有机热载体残炭测定方法 GB/T XXXX（即将发布）；
 - 密度测定方法，删除了非仲裁方法 GB/T 1884 和 GB/T 1885；
 - 水分测定方法，删除了非仲裁方法 SH/T 0246；
 - 修改了“初馏点”术语的定义，删除了不需引用的 SH/T 0558；
 - 对有机热载体锅炉及传热系统清洗质量的要求，新增 GB/T 34352；
 - 删除了“质量指标”术语，并将其中的注移至 5.2 条；
 - 对于 L-QB 类有机热载体采用开式系统的，增加了热氧化安定性要求，删除了开式系统膨胀罐内的有机热载体温度要求；
 - 表 1 中运动黏度判断指标由“≤型式试验结果的±10%”修改为“型式试验结果 $\times(1\pm10\%)$ ”，密度判断指标由“≤型式试验结果±10”修改为“型式试验结果±10”；
 - 表 2 中对于“在最高工作温度高于未使用有机热载体初馏点的条件下使用”情况，将测定项目名称修改为“低沸物含量”，并修改了质量指标的评判，增加注 d 明确该项指标适用闭式加压运行的液相有机热载体系统；
 - 表 4 中对于“酸值、运动黏度、残炭”和“闪点、水分、低沸物”停止使用质量问题，修改了对应的处置方法；
 - 新增 8.6 在用有机热载体一般不应另加入各种类型添加剂的要求；
 - 将第 9 章“回收处理”修改为“劣化物分离处理”，并对处理方式和要求作了修改；
 - 10.2 修改了锅炉及系统的清洗要求；
 - 修改了附录 A 仪器设置、试剂配制和测定要求。
- 本文件与 DIN 51529《在用有机热载体的试验与评价》的一致性程度为非等效。
- 本文件的附录 A 为规范性附录。
- 本文件由全国锅炉压力容器标准化技术委员会(SAC/TC 262)提出并归口。
- 本文件起草单位：
- 本文件主要起草人：
- 本文件及其所代替文件的版本发布情况为：
- 2009 年首次发布为 GB 24747-2009；
 - 本次为第一次修订。

有机热载体安全技术条件

1 范围

本文件规定了各种类型的有机热载体锅炉及有机热载体传热系统所使用的有机热载体安全技术条件。

本文件适用于以各种有机热载体锅炉、光热储能或其他加热设备为加热源，并以间接加热为目的的有机热载体，不适用于仅以冷冻和低温冷却为目的的有机热载体。

本文件不适用于有机硅热载体。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 23971	有机热载体
GB/T 261	闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法（GB/T 261-2021，ISO 2719:2016,MOD）
GB/T 265	石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法
GB/T 4756	石油液体手工取样法（GB/T 4756-2015，eqv ISO 3170:2004）
GB/T 6536	石油产品常压蒸馏特性测定法
GB/T 6682	分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682-2008，ISO 3696:1987，MOD)
GB/T 11133	石油产品、润滑油和添加剂中水含量的测定 卡尔·费休库仑滴定法
GB/T 11137	深色石油产品运动粘度测定法（逆流法）和动力粘度计算法
GB/T 16483	化学品安全技术说明书 内容和项目顺序
GB/T 23800	有机热载体热稳定性测定法
GB/T 34352	有机热载体锅炉及系统清洗导则
GB/T XXXX	有机热载体残炭测定法 充氮法
SH/T 0604	原油和石油产品密度测定法（U 型振动管法）（SH/T 0604-2000，eqv ISO 12185:1996）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

有机热载体 **organic heat transfer fluid**

作为传热介质使用的有机物质的统称。

3.2

未使用有机热载体 **unused organic heat transfer fluid**

尚未注入传热系统使用的有机热载体。

3.3

在用有机热载体 organic heat transfer fluid in use

已经注入传热系统使用的有机热载体。

3.4

合成型有机热载体 synthetic organic heat transfer fluid

以化学合成工艺生产的，具有一定化学结构和确定的化学名称的有机热载体。根据最高允许使用温度，合成型有机热载体划分为普通合成型和具有特殊高热稳定性合成型。

3.5

矿物油型有机热载体 mineral organic heat transfer fluid

以石油为原料，经蒸馏和精制（包括溶剂精制和加氢精制）工艺得到的适当馏分生产的产品，其主要组分为烃类混合物。

3.6

气相有机热载体 vapour phase organic heat transfer fluid

具有沸点或共沸点的合成型有机热载体可以在气相条件下使用，被称为气相有机热载体。气相有机热载体可以通过加压的方式在液相条件下使用，因此又称为气相/液相有机热载体。

3.7

液相有机热载体 liquid phase organic heat transfer fluid

具有一定馏程范围的合成型有机热载体和矿物油型有机热载体只能在液相条件下使用，被称为液相有机热载体。

3.8

热稳定性 thermal stability

有机热载体在高温下抵抗化学变化的能力。

随着温度的升高，有机热载体将不同程度地发生化学反应或分子重排，所生成的气相分解产物、低沸物、高沸物和不能蒸发的产物将影响有机热载体的使用性能。

3.9

最高允许使用温度 maximum permitted bulk temperature

通过 GB/T 23800 试验测定，被测有机热载体的变质率不超过 10%（质量分数）条件下的最高试验温度。

3.10

最高工作温度 maximum working temperature

在传热系统实际运行条件下，锅炉出口处测得的有机热载体平均主流体温度为工作温度；锅炉出口处允许的有机热载体最高主流体温度为最高工作温度。

3.11

最高允许液膜温度 maximum permitted film temperature

液膜温度是指与锅炉受热面接触的有机热载体边界层内的温度；最高允许液膜温度为边界层内有机热载体的最高允许温度，该温度是传热系统内任何一处的有机热载体都不应超过的温度。

3.12

计算最高液膜温度 calculated maximum film temperature

有机热载体锅炉设计中，根据炉膛内的最大设计面积热流密度和炉管内有机热载体的设计换热条件计算出的该锅炉最高液膜温度。

3.13

初馏点 (IBP) initial boiling point

采用蒸馏仪常压蒸馏法测定馏程时，指从冷凝管的末端滴下第一滴冷凝液瞬时所观察到的校正温度计读数。

3.14

低沸物 low-boiling component

再用有机热载体中馏出温度低于未使用有机热载体初馏点的物质。

3.15

系统回流温度 system reflux temperature

在锅炉进口处测得的系统回流的在用有机热载体平均主流体温度。

3.16

闭式传热系统 closed heating system

膨胀罐与大气隔离的有机热载体传热系统。闭式传热系统通常采用惰性气体或冷油液封装置将膨胀罐与大气隔离。

3.17

开式传热系统 open heating system

膨胀罐与大气相通的有机热载体传热系统。

4 一般要求

4.1 有机热载体产品应符合 GB 23971 的要求。有机热载体供应商应提供以下产品质量证明资料：

- a) 有机热载体型式试验机构出具的符合 GB 23971 的产品型式试验报告；
- b) 由生产商出具的该批次产品的出厂质量检验报告；如由供应商提供其复印件，该报告的真实性应由供应商确认；
- c) 符合 GB/T 16483 要求的化学品安全技术说明书。

4.2 有机热载体产品中加入添加剂的，除满足 4.1 的要求外，还应提供所加入的添加剂类型和相关产品信息，以及型式试验机构出具的以下证明资料：

- a) 采用 GB/T 23800 的方法测定，加入添加剂前后有机热载体的热稳定性检测报告；
- b) 采用 GB 23971 规定的方法测定，加入添加剂前后有机热载体的热氧化安定性检测报告。

4.3 有机热载体的自燃点应不低于最高允许使用温度。

4.4 有机热载体的最高允许使用温度至少应高于有机热载体锅炉最高工作温度 10℃，对于电加热锅炉、燃煤锅炉或炉膛辐射受热面平均热流密度大于 0.05MW/m² 的锅炉，选用的有机热载体最高允许使用温度应高于有机热载体锅炉最高工作温度 20℃。

4.5 有机热载体最高允许液膜温度是传热系统内任何一处的有机热载体都不应超过的温度，有机热载体锅炉的计算最高液膜温度不得高于有机热载体的最高允许液膜温度。

4.6 L-QC 和 L-QD 类有机热载体应在闭式循环系统中使用；L-QB 类有机热载体可在闭式或者开式循环系统中使用，但用于开式系统的有机热载体热氧化安定性指标应符合 GB23971《有机热载体》的要求。L-QB、L-QC、L-QD 分类见 GB 23971。

4.7 有机热载体不得直接用于加热或冷却具有氧化作用的化学品。在食品或药品生产过程中间接加热使用的有机热载体，除了应符合 GB 23971 的规定外，还应满足国家有关食品及药品安全标准的要求。

5 质量指标要求和试验方法

5.1 未使用有机热载体验证指标和试验方法

未使用有机热载体注入系统前（包括系统初次注入和运行后更换或补充的未使用有机热载体）应根据该产品型式试验报告，对其质量进行验证检验。检验项目和试验方法见表 1。

表 1 未使用有机热载体的验证检验项目和试验方法

项 目	判断指标	试验方法
酸值/[mg/g（以 KOH 计）]	≤0.05	附录 A
残炭（质量分数）/%	≤0.05	GB/T***
运动黏度（40℃）/（mm ² /s）	型式试验结果×（1±10%）	GB/T 265
密度/（kg/m ³ ）	型式试验结果±10	SH/T 0604

5.2 在用有机热载体的质量指标和试验方法

根据在用有机热载体质量状况，质量指标分为正常使用质量指标，安全警告质量指标和停止使用质量指标。质量指标和试验方法见表 2。

表 2 在用有机热载体的质量指标和试验方法

项 目		正常使用 质量指标	安全警告 质量指标	停止使用 质量指标	试验方法
外观	分层	无	轻微	明显	目测
	沉淀	无	轻微	明显	
	乳化	无	轻微	明显	
闪点（闭口）/℃		≥100	>60~<100	≤60	GB/T 261
运动黏度 (40℃) /（mm²/s）	L-QB、L-QC 类	<40	40~50	>50	GB/T 265 GB/T 11137 ^b
	L-QD 类 ^a	<40	40~60	>60	
残炭（质量分数）/%		<1.0	1.0~1.5	>1.5	GB/T***
酸值/[mg/g（以 KOH 计）]		<0.5	0.5~1.5	>1.5	附录 A
水分/（mg/kg）		<500	500~1000	>1000	GB/T 11133
5%低沸物的馏 出温度℃/℃	最高工作温度低于未 使用有机热载体初馏 点的条件下使用	—	≤在用有机热载体 最高工作温度	≤在用有机热载体 系统的回流温度	GB/T 6536
低沸物含量 ^d （体积分数）/%	最高工作温度高于未 使用有机热载体初馏 点的条件下使用	≤2	>2~<5	≥5	
^a 运动黏度指标不适用于最高允许使用温度大于 350℃的有机热载体。 ^b 当在用有机热载体挂壁现象严重或颜色很深时，应采用 GB/T 11137 逆流法测定运动黏度。 ^c 最高测至低沸物馏出体积达到 5%时的馏出温度。如果低沸物馏出体积低于 5%，但其馏出温度已经达到该在用有机热载体最高工作温度，即可停止测定。 ^d 适用闭式加压运行的液相有机热载体系统。					

6 判定与处置

6.1 未使用有机热载体验证检验的判定与处置

检验结果全部符合表 1 中判定指标的规定，判定为合格，否则为不合格，不合格的产品不得加入系统使用。如对验证检验结果有异议，应由国家主管部门认可的检验机构对该样品进行复验。

6.2 在用有机热载体质量判定与处置

- 6.2.1 检验结果全部符合表 2 中“正常使用质量指标”，判定该在用有机热载体质量处于正常状况，可以继续使用。
- 6.2.2 检验结果中一项或数项处于表 2 中“安全警告质量指标”范围时，依据表 3 进行判定和处置。
- 6.2.3 检验结果中一项或数项处于表 2 中“停止使用质量指标”范围时，依据表 4 进行判定和处置。

表 3 安全警告质量问题的判定和处置

项 目	安全警告质量指标	质量判定	处 置
外 观	任一项	轻度污染	找到污染源，确定污染物，缩短样品检验周期
酸 值 运动黏度 残 炭	实测值都未超出指标中间值	轻度过热、氧化	使用期限未超过两年者缩短样品检验周期；超过两年者继续每年一次样品检验
	任一项实测值超出指标中间值	中度过热、氧化或轻度污染	缩短样品检验周期
闪 点 水 分 低沸物	实测值都未超出指标中间值	轻度过热、氧化或有水渗入	脱气操作，继续每年一次样品检验
	任一项实测值超出指标中间值	中度过热、氧化或有水漏入	脱气操作，并在一个月内再次抽样检验，确认该指标达到正常使用值后继续每年一次检验

表 4 停止使用质量问题的判定和处置

项 目	停止使用质量指标	质量判定	处 置
外 观	任一项	中度、重度污染	停止使用，确认污染源和污染物，清洗系统，处理或更换在用有机热载体。处理或更换后应进行样品检验，确认消除污染危害后方可继续使用
酸 值 运动黏度 残 炭	任一项	中度、重度过热及氧化或污染	停止使用，更换或处理在用有机热载体。更换未使用有机热载体的应验证检验合格；进行劣化物分离处理的，处理后的质量指标应达到正常使用质量指标后方可继续使用
闪 点 水 分 低沸物	任一项	中度、重度过热及氧化，水泄漏或污染	立即进行排气处理（必要时需降低运行温度），并在一周内再次抽样检验，至确认该项指标达到正常使用指标后可继续使用
系统中混入对在用有机热载体质量产生明显影响或其危害性尚不明确的化学物质	—	严重污染	立即停止使用，确认污染物及污染程度，清洗系统并更换有机热载体，更换后进行样品检验，确认消除污染危害后方可继续使用

7 检验周期和取样

7.1 检验周期

- 7.1.1 验证检验合格的未使用有机热载体注入系统并完成系统调试后应在 3 个月内进行首次检验；在用有机热载体至少应该每年取样检验一次，检验项目为表 2 中的所有项目。
- 7.1.2 有以下情况之一，应根据需要随时取样，并按表 2 进行检验：
- a) 系统发生偶然事故，可能对有机热载体产生了危害；

- b) 系统中排放出的在用有机热载体再次注入系统前;
- c) 判定为停止使用的有机热载体,采取科学合理的处理措施改善其质量后,欲继续使用前;
- d) 系统中更换或添加混用了不同的有机热载体产品后 3 个月内。

7.2 取样

7.2.1 未使用有机热载体的取样应符合 GB/T 4756 的要求,取样量应能满足验证检验和此后复验留样的要求,留样量应不少于 1L。

7.2.2 在用有机热载体的取样应在系统循环回路内通过非水冷却的取样器进行,取样温度应不高于 50℃,取得的样品应为代表该系统当前在用有机热载体质量状况的均匀样品。取样量应能满足检验和复验留样的要求。复验留样的保留时间不应少于 40 天。

8 混用

8.1 不同化学组成的气相有机热载体不得混用、气相有机热载体与液相有机热载体不得混用。

8.2 不同化学和物理性质的有机热载体一般不应加入同一系统中混合使用。

8.3 如需将合成型液相有机热载体与矿物油型有机热载体混合使用,或将不同化学组成的合成型液相有机热载体混合使用,以及将不同厂商生产的矿物油型有机热载体混合使用,应满足以下要求:

- a) 应通过 GB/T 23800 的热稳定性检验,且比原有的在用有机热载体具有更高或相当的热稳定性;
- b) 符合本文件第 4 章的要求;
- c) 加入前应通过表 1 规定的验证检验;
- d) 生产商或供应商应保证混用后的有机热载体能够安全使用。

8.4 传热系统中加入的混用有机热载体的数量及混合比例应有准确记录,同时应对混用后的有机热载体取样检验并保留 1L 的复验样品。

8.5 混用后的有机热载体应按照原有的在用有机热载体性质和性能条件使用,其质量指标应符合表 2 要求。

8.6 在用有机热载体中一般不应另加入各种类型的添加剂。

9 劣化物分离处理

9.1 对于尚具有处理价值的合成型在用有机热载体,可采用适当的分离和精制方法进行劣化物分离处理,去除其中污染物和部分变质物,使其质量得到一定程度的改善,达到正常使用的质量指标后可在原系统继续使用。

9.2 处理过程应确保规范性与安全性,并符合环保要求。劣化物分离处理结束后,需对系统中的有机热载体进行取样检测,达到正常使用质量指标方可继续使用。

9.3 对于在用有机热载体不得采用加入其他化学添加剂的方法,改变其物理化学性质。

10 传热系统的清洗

10.1 当系统中有机热载体被严重污染或残炭和运动黏度超标,或锅炉炉管发生过热超温事故后,以及系统更换有机热载体之前,应对锅炉及系统进行检查。如果存留污染物或已产生结焦及残油粘附严重,应采用适当的清洗方式将系统中存在的污染物和炉管内的结焦物清除,以保持系统的清洁,避免新更换有机热载体被污染。

10.2 有机热载体锅炉和传热系统的清洗及其质量要求应符合 GB/T 34352 的规定。

10.3 有机热载体注入清洗后的系统中并完成脱水排气后应取样检验，其质量应符合表 2 中正常使用质量指标。

11 更换与废弃

11.1 当在用有机热载体的运动黏度、酸值、残炭或污染程度处在表 2 的“停止使用指标”范围内，并且难以有效地通过劣化物分离处理至正常使用质量指标时，应全部更换为符合 GB 23971 和本文件要求的有机热载体。

11.2 更换排出的报废有机热载体应按照国家安全环保部门有关处理废弃石油及化工产品的法律规定处理。

附录 A
(规范性附录)
有机热载体酸值的测定(电位滴定法)

A.1 概要

A.1.1 本方法适用于有机热载体酸值的测定,测量范围:0.01 mg KOH /g 至 30 mg KOH /g。

A.1.2 本方法以氢氧化钾(异丙醇)标准溶液(以下简称 KOH 标准溶液)为滴定剂,用甲苯、异丙醇和少量水的混合溶剂溶解试样,通过复合电极或者一对玻璃指示电极-银/氯化银(Ag/AgCl)参比电极进行电位滴定。根据 KOH 标准溶液消耗体积和电位值绘制滴定曲线图,并以曲线中的突跃点判断终点和化学计量点。由于有机热载体存在多种弱酸,因此在滴定过程中往往存在多个突跃点,终点判断以最靠近 $\text{pH } 11 \pm 0.02$ 的标准缓冲液的电位值所对应的突跃点消耗标准溶液来计算酸值;如果滴定过程中找不到突跃点,则以滴定到电极在 $\text{pH } 11 \pm 0.02$ 标准缓冲溶液中测得的电位值(以下简称 EP 电位值)时所消耗的标准溶液体积来计算酸值。

A.2 仪器

A.2.1 电位滴定仪

A.2.1.1 自动电位滴定仪

自动电位滴定仪基本要求:

- a) 自动滴定仪应根据滴定曲线的变化,自动调整 KOH 标准溶液的滴加量和滴定速度,并能满足 A.5.7 中的设置需求;
- b) 马达驱动滴定管:10 mL 容积,精确度不低于 $\pm 0.002 \text{ mL}$;
- c) 滴定方式为“平衡控制模式”,在滴定过程中应同时进行电位滴定曲线和一阶微分曲线的绘制;
- d) 机械搅拌器:螺旋桨搅拌器或者磁力搅拌器,搅拌速度应可调,使之能充分搅拌液体;
- e) 盛装 KOH 标准溶液的试剂瓶应设有可以吸收 CO_2 的干燥管(管内盛放苏打、碱石灰或者其他可以吸收 CO_2 的物质);
- f) 滴定杯,100 mL 容积,材质为硼硅酸盐玻璃或其他不会与有机热载体作用的材料。

A.2.1.2 手动电位滴定仪

手动电位滴定仪基本要求:

- a) 电位计或伏特计:精度不低于 $\pm 0.5 \text{ mV}$,灵敏度不低于 $\pm 0.2 \text{ mV}$,量程至少为 $\pm 500 \text{ mV}$;
- b) 滴定过程中仪器应能显示电位值和 pH 值;
- c) 仪器应防静电场,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;
- d) 微量滴定管:10 mL 容积,分刻度不大于 0.01 mL,精确度不低于 $\pm 0.005 \text{ mL}$ 。KOH 标准溶液直接通过滴定管加入至滴定容器而不会暴露在环境空气中。盛装 KOH 的滴定管需要有干燥管,以便盛放苏打、碱石灰或者其他可以吸收 CO_2 的物质。
- e) 滴定杯,100 mL~250 mL 容积,材质为硼硅酸盐玻璃或其他不会与有机热载体作用的材料。
- f) 滴定台,能够合理放置电极、搅拌器和滴定管等。
- g) 机械搅拌器:可用磁力搅拌或螺旋桨搅拌。搅拌速度应能充分搅拌液体;如果使用电动搅拌设备,需要正确使用和接地,防止在滴定过程中电机通电或断电时造成仪表读数的持续变化。

A.2.2 测量电极

A.2.2.1 测量电极应选用适合于非水滴定的标准 pH 电极。

A. 2.2.2 复合电极。测量电极内有Ag/AgCl参比电极，电极填充液采用1 mol/L~3 mol/L LiCl乙醇溶液，便于操作和维护。复合电极的液接部位一般应带有可活动的保护套管，以方便清洗和更换填充液。复合电极的响应比双电极系统的响应更好或者相当。

A. 2.2.3 双电极或叁电极。双电极：玻璃指示电极-银/氯化银（Ag/AgCl）参比电极，参比电极中填充1 mol/L~3 mol/L LiCl乙醇溶液。叁电极在双电极基础上增加第三个辅助电极，比如铂电极，可以用于增加电极在某些系统中的稳定性。

A. 3 试剂

A. 3.1 除另有说明外，全部测定试验用的试剂均为分析纯试剂。试验用水应符合GB/T 6682二级水的规定。商业采购的标准溶液和pH标准缓冲溶液可以代替实验室配制并标定的标准溶液和pH标准缓冲溶液。

A. 3.2 异丙醇(注意：易燃、有毒)。无水(水含量小于0.1%)。如果试剂含水量大于0.1%，需要通过多层板式柱蒸馏，放弃初始5%的蒸馏液，使用余下的95%试剂。也可以用分子筛柱进行干燥，1份分子筛可以干燥10份试剂。

A. 3.3 乙醇(注意：易燃)。

A. 3.4 氯化锂，LiCl。

A. 3.5 氯化锂电极填充液（1 mol/L~3 mol/L LiCl乙醇溶液）。建议采用商品氯化锂-乙醇电极填充液。

A. 3.6 甲苯(注意：易燃、有毒)。

A. 3.7 混合溶剂：将异丙醇、甲苯、水按（495 mL±5 mL）：（500 mL±5 mL）：（5 mL±0.2 mL）的比例配置，摇匀静置。混合溶剂需要大量配制，并且每次滴定前都应进行空白试验。

A. 3.8 标准缓冲液 pH 4、pH 7、pH 11。缓冲溶液需要按规定的有效期内使用（有效期可以从生产商处获取），当被污染时应及时进行更换。

A. 3.9 微酸性水：用 1+4 HCl 调节二级水 pH 值为 4.5~5.5。

A. 3.10 氢氧化钾(注意：可造成灼伤)。

A. 3.11 $c(\text{KOH})$ 0.02 mol/L~0.08 mol/L 氢氧化钾-异丙醇标准溶液。手动滴定时，宜配制为 $c(\text{KOH})$ 0.05 mol/L 左右；

A. 3.11.1 配制：称取 3g~5g 氢氧化钾，加入到 1000 mL 异丙醇中剧烈摇动，使氢氧化钾尽量溶解，然后加热回流（注意溶液体积不可超过回流瓶容积的 2/3，必要时可分次回流），当加热至微沸时加入少量氢氧化钡（约半匙），继续微沸回流 10 min。将此溶液静置 2 天，取上层澄清液装入耐碱的试剂瓶中（试剂瓶应设有防止 CO_2 的干燥管），标定后待用。

注：加氢氧化钡的目的是除去 CO_2 ，若不加氢氧化钡，标准溶液易受 CO_2 影响而产生混浊。

A. 3.11.2 标定：准确称取 0.2g~0.3g（准确至±0.0002g）经 $110^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘干至恒重的邻苯二甲酸氢钾，在滴定杯中各加 60 mL 新煮沸冷却不含二氧化碳的二级水溶解。

自动电位滴定仪标定：按仪器要求进行标定操作，滴定至终点时，仪器自动根据内置的公式计算，显示氢氧化钾标准溶液的浓度。

手动电位滴定仪标定：将待标定的氢氧化钾标准溶液装入电位滴定仪的滴定管中，在已溶解的邻苯二甲酸氢钾中加入 2 滴 1% 酚酞指示剂，用氢氧化钾标准溶液滴定至溶液呈粉红色（10s 不褪色），另取 60 mL 二级水作空白。记录氢氧化钾消耗体积，然后按式 A-1 进行计算。

$$c(\text{KOH}) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_0) \times 204.2} \quad (\text{A-1})$$

式中：

$c(\text{KOH})$ —— 氢氧化钾标准溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

V_1 —— 滴定邻苯二甲酸氢钾时消耗的氢氧化钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试验消耗氢氧化钾溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m ——邻苯二甲酸氢钾的质量，单位为克（g）；

204.2——邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）。

A. 3. 11. 3 进行平行标定，标准溶液浓度误差应小于0.0005 mol/L。由于空气中的 CO_2 易影响氢氧化钾标准溶液浓度的准确性，因此标准溶液应经常进行复标定（一般每月至少一次）。

警告：异丙醇、甲苯等试剂都是有毒物质，应严防入口或溅在皮肤及眼睛内，溶液配置及测定过程应在通风橱中进行，并戴好防护眼镜、乳胶手套、防毒口罩等防护用品。

A. 4 电极电位

A. 4. 1 电极电位的检测

A. 4. 1. 1 新电极、久置的电极或者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，之后也要定期进行检测。

检测方法：先用混合溶剂清洗电极，再用二级水清洗后用滤纸吸干电极。将电极浸入pH 4标准缓冲液中，搅拌1 min后读取电位mV值；取出电极依次用二级水及pH 7缓冲液淋洗后，再浸入pH 7标准缓冲液中，搅拌1 min后读取电位mV值，计算两次测定的mV差值。良好的电极系统的差值最小为162 mV（20~25℃）。如果小于162 mV，提拉或转动电极液接部位的保护套，确认填充液可以自由排出，再将电极充满氯化锂填充液后重新测量。如果差值仍小于162mV，清洗或者更换电极。

A. 4. 1. 2 当采用两电极或叁电极时，测量电极和参比电极应被认为是一体的。如果其中一支改变了，则这一对电极体系也改变了，需要重新检测。

A. 4. 2 EP 电位值的校正

A. 4. 2. 1 定期用有效期内的pH 11±0.02标准缓冲溶液校正电极，以确保当滴定曲线上没有明显突跃点时可以正确判定终点。因为不同的玻璃电极对氢离子活度的响应不完全一样，因此每个电极都应定期用pH 11±0.02标准缓冲溶液校准EP电位值。

A. 4. 2. 2 将电极浸入pH 11±0.02标准缓冲溶液中，搅拌约5 min，控制测量过程中缓冲溶液的温度变化在2℃以内，读取测定的电位值即为EP电位值，可作为试样测定过程中，找不到滴定曲线突跃点时酸值的滴定终点。

A. 5 酸值的测定

A. 5. 1 标准溶液预备

A. 5. 1. 1 采用自动电位滴定仪的，测定前需对试剂瓶和滴定管中的KOH标准溶液进行循环（将滴定管内的空气排出，并确保滴定管内充满标准溶液），循环至标准溶液浓度均匀；采用手动电位滴定仪的，应将标准溶液摇匀后注入滴定管。

A. 5. 1. 2 将滴定管装上滴定台，使滴定管端口或馈液管头部略低于电极球泡底部。记录滴定管起始读数和仪表读数。

A. 5. 2 测空白

每一批样品测定时或混合溶剂配制后，都应进行空白测定：取60mL混合溶剂至滴定杯，并放到滴定台上，开动搅拌器。自动滴定时，以每滴不大于0.01 mL等量滴定的模式滴定至终点；手动滴定时，以每滴不大于0.02 mL的滴加量进行滴定，并且每次滴加后应等到电位稳定（最长等待时间不超过30s）再加入下一滴，滴定至仪器显示电位值达到EP电位值为止，记录空白消耗的标准溶液体积。

A. 5. 3 样品处理

A. 5. 3. 1 有机热载体如果出现沉淀物时，样品应经过适当处理：将有沉淀物的样品在原取样罐中加热至60℃±5℃，并激烈地搅拌，使沉淀物均匀地悬浮于油样中。（如果取样罐中样品体积超过容积的四分之

三，需将样品全部转移至另一干净的玻璃瓶中，玻璃瓶的容积应该超过整个样品体积的三分之一，并将留在原储罐中剩余的沉淀物激烈地搅拌后也转移到玻璃瓶中。)

A. 5. 3. 2 油样长时间放置可能会发生略微变化，取样后应尽快进行测定，并记录取样和测定时间。

A. 5. 4 称量

样品测定至少应进行两份平行试验。将样品激烈摇匀（或经处理）后，在滴定杯中称取合适的样品量，建议按表A-1称量。

表 A-1 建议称样量

酸值范围/（mgKOH/g）	称样量/（g）	称样精确度/（g）
< 0.2	15~20	±0.002
0.2 ~ <1.0	10~15	±0.002
1.0 ~ <3.0	5~10	±0.002
≥3.0	1~5	±0.001

A. 5. 5 滴定准备

A. 5. 5. 1 在加有样品的滴定杯中加入60 mL混合溶剂，准备好电极（A.2.2）。将滴定杯放在滴定台上，调节电极高度使液接部位完全浸入被测溶液中。

A. 5. 5. 2 开动搅拌器，调节搅拌速度使溶液产生明显漩涡，但不能有气泡产生。在整个滴定过程中应保持转速一致。

A. 5. 6 自动滴定

A. 5. 6. 1 自动滴定时，仪器的设置对酸值较小的有机热载体测定结果影响较大。为了保证测定的准确性和重现性，自动电位滴定仪应分别设置未使用有机热载体和在用有机热载体的测定方法。。

A. 5. 6. 2 仪器的设置和操作除了按照仪器制造商的要求外，还应符合以下的设定要求。

A.5.6.2.1 滴加KOH标准溶液的设定：

a) 未使用有机热载体测定：采用等量滴定模式，一般加液量为每滴不大于0.02 mL。停止滴定体积不超过2 mL，如果超过2 mL需采用方法 b) 重新测定。

b) 在用有机热载体测定：可采用动态滴定模式或等量滴定模式，停止滴定体积不超过10 mL。采用动态滴定模式时，每次KOH标准溶液滴加量应使电位变化控制在5 mV~15 mV，一般设置最大滴加量0.2 mL，最小滴加量0.01 mL；采用等量滴定模式时，推荐加液量每滴0.1 mL。

c) 滴定速度：如果10s内电位变化小于5 mV，加入下一滴标准溶液，最长等待时间不超过60s（一般设置为20s）。

A.5.6.2.2 滴定终点的设定：

a) 按A.4.2.2 测量EP电位值（25℃时EP电位值约为-236 mV），滴定结束时的电位值应设置为超过EP电位值约100 mV，即设定约-340 mV为停止滴定的终止电位；

b) 滴定曲线一阶微分上有超过静电噪音产生的最大峰，而且峰高超过阈值，识别为突跃点。

c) 按下列情况，根据滴定曲线设置终点判断，并计算酸值：

1) 以最靠近EP电位值所对应的突跃点为终点；

2) 如果滴定过程中找不到突跃点，则以滴定到EP电位值时所消耗的标准溶液体积计算酸值。

A. 5. 7 手动滴定

A. 5. 7. 1 以合适的速度滴加KOH标准溶液，滴定至EP电位值时结束滴定，记录标准溶液滴定体积和对应的电位值或pH值。

A. 5. 7. 2 滴定过程应按下列要求控制：

a) 未使用有机热载体测定：以每滴0.02 mL~0.05 mL的滴加量进行滴定。如果KOH标准溶液滴加后，电位变化小于10 mV，可适当地增大滴加量；当电位值变化大于15 mV时，应减少滴加量，直到仪器显示电位值达到EP电位值为止，记录消耗的标准溶液体积。

b) 在用有机热载体测定：以每滴0.05 mL~0.1 mL的滴加量进行滴定。如果KOH标准溶液滴加后，电位变化小于10 mV，可适当地增大滴加量，当电位值变化大于15 mV时，应减少滴加量，直到仪器显示电位值达到EP电位值为止。

c) 滴定速度：滴定过程中，KOH标准溶液的滴加应在10s内电位变化小于5 mV，再加入下一滴，最长等待时间不超过60s。

A. 6 计算

自动滴定和手动滴定都可按式A-2计算酸值。

$$S=(V-V_0)\times c(\text{KOH})\times 56.1/m \quad (\text{A-2})$$

式中：

S —— 有机热载体酸值，单位为毫克氢氧化钾每克（mg KOH/g）；

V —— 滴定终点时KOH标准溶液消耗体积，单位为毫升（mL）。如果有突跃点时，终点是最接近EP电位值突跃点所消耗的体积；当突跃点不明显或没有时，终点为滴定至EP电位值所消耗的体积；

V_0 —— 混合溶剂空白消耗体积，单位为毫升（mL）；

$c(\text{KOH})$ —— KOH标准溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

56.1 —— KOH摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）

m —— 样品质量，单位为克（g）。

A. 7 注意事项

A. 7. 1 电极的处置

A. 7. 1. 1 每次使用前，应先将电极在微酸性水中浸泡5min以上，再用二级水清洗，然后再用混合溶剂清洗后进行测定。

A. 7. 1. 2 每次滴定终止后，都应用混合溶剂仔细将电极清洗干净。如果要进行下一个滴定，应将电极浸入蒸馏水中至少5min，使玻璃电极的含水凝胶层活化，再用混合溶剂清洗电极，然后开始下一样品滴定。配置有自动进样器的电位滴定仪，在测定粘度较大的在用有机热载体时，应注意自动清洗是否能将电极洗净，必要时应取下电极，手动进行仔细的清洗。如果电极脏污，按A.7.2.2.1 处理。

A. 7. 1. 3 电极不使用时，应将电极浸泡在氯化锂电极填充液中（球泡应完全浸没）。使用间隔，可将电极存放在微酸性水中。注意：在两次滴定之间如相隔较长的时间（超过1h），尽量不要将电极浸在混合溶剂中。

A. 7. 2 电极的测试和维护

A. 7. 2. 1 电极响应能力测试

电极的响应速度和稳定性对于测定的准确性非常重要。虽然电极经过校准能得到可接受的斜率和截距，但不一定对滴定有良好的响应，因此需通过连续测定毫伏值检查电极的响应能力，其方法如下：

a) 设置电位滴定仪为连续测毫伏值状态，搅拌转速与滴定样品时相同。

b) 将电极在二级水中浸泡5 min，然后浸入pH 11±0.02标准缓冲溶液中，从电极碰到溶液的瞬间开始计时，30s后，读取电位值；再过30s，再读电位值，两个电位值的差值为漂移值。必要时可重复上述步骤用pH 7和pH 4的标准缓冲溶液测定。

c) 根据漂移值，按表A-2判定电极响应能力。

表A-2 电极响应能力判定

漂移值	响应能力
≤1	非常好
1<~≤2	好
2<~≤3	可接受
3<~≤4	有问题
>4	不可接受

A. 7. 2. 2 电极的维护和保养

A.7.2.2.1 复合电极或玻璃电极每隔一段时间(在连续使用时，至少每周一次) 在强氧化性溶剂中浸泡不超过 30s，然后用二级水冲洗，保证测量电极玻璃球泡不被堵塞，避免污染物造成电极信号不稳定或者造成液接电位不明显。

A.7.2.2.2 电极的填充液至少每月更换一次，方法为：排空电极中原有的填充液，重新注入氯化锂电极填充液，填充液位至注液孔处，确认电极填充液中没有气泡。如果有气泡，将电极垂直，轻拍，赶出气泡。注意滴定过程中应始终保持电极填充液的液面高于滴定杯中的液面，电极中填充液不足时应及时补加。

A. 8 测定精确度

按下述规定判断试验结果的可靠性（95%的置信水平）。

A. 8. 1 重复性：同一操作者，用同一台仪器，相同的测试方法，对同一试样测得的两个连续试验结果之差不应超过下列规定的数值：

未使用有机热载体：≤0.012 (X+1)；

在用有机热载体：≤0.12X

A. 8. 2 再现性：不同操作者，在不同实验室，用相同的测试方法，对同一试样进行测定，所得两个独立结果之差不应超过下列规定的数值。

未使用有机热载体：≤0.024 (X+1)；

在用有机热载体：≤0.24X

其中：X=两个结果的平均值。