



中华人民共和国国家标准

GB/T 24747—2023

代替 GB/T 24747—2009

有机热载体安全技术条件

Safety technology conditions for organic heat transfer fluid

2023-05-23 发布

2023-05-23 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

目 次

前言	I
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	2
5 质量指标要求和试验方法	3
6 判定与处置	4
7 检验周期和取样	5
8 混用	6
9 劣化物分离处理	6
10 传热系统的清洗	6
11 更换与废弃	7
附录 A (规范性) 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/T 24747—2009《有机热载体安全技术条件》，与 GB/T 24747—2009 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下。

- a) 更改了适用范围的表述，增加了光热储能等加热源的适用性及有机硅热载体的不适用性（见第 1 章，2009 年版的第 1 章）。
- b) 删除了“合成型有机热载体”“矿物油型有机热载体”“热稳定性”“最高允许使用温度”“最高允许液膜温度”“计算最高液膜温度”“系统回流温度”“质量指标”“闭式传热系统”“开式传热系统”等 GB 23971 界定的术语和定义；增加了“劣化物”的术语和定义（见 3.9，2009 年版的 3.4、3.5、3.8、3.9、3.11、3.12、3.15~3.18）。
- c) 删除了对加入添加剂的有机热载体产品应提供添加剂相关信息及型式试验机构出具证明资料的要求；增加了“有机热载体的自燃点应不低于该产品的最高允许使用温度”的要求（见 4.2，2009 年版的 4.2）。
- d) 增加了用于开式系统的 L-QB 类有机热载体的热氧化安定性要求；将正常运行时开式系统膨胀罐内的有机热载体温度“应低于 100 °C”更改为“应低于 70 °C”（见 4.5，2009 年版的 4.5）。
- e) 验证检验项目中删除了“水溶性酸碱”及其试验方法 GB/T 259；更改了“运动黏度”和“密度”项目的判断指标，删除了 GB/T 1884、GB/T 1885 密度试验方法，并更改了表中脚注 a 的内容（见表 1，2009 年版的表 1）。
- f) “残炭”更改为“残炭（质量分数）”，其试验方法更改为 GB/T 41733，删除了 GB/T 268、GB/T 17144、SH/T 0170 试验方法；运动黏度试验方法增加了 NB/SH/T 0956 并增加了仲裁方法；“水分”试验方法删除了 SH/T 0246（见表 1 和表 2，2009 年版的表 1 和表 2）。
- g) 将“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”对应的低沸物项目名称更改为“低沸物含量（体积分数）”，并更改了该项目质量指标的评判，增加了该项目的表注（见表 2，2009 年版的表 2）。
- h) 更改了停止使用质量问题的判定和处置中部分项目的处置方法（见表 4，2009 年版的表 4）。
- i) 增加了在用有机热载体不应另加入各种类型添加剂的要求（见 8.6）。
- j) 将“回收处理”更改为“劣化物分离处理”，更改了具有处理价值的有机热载体的处理方式和要求（见第 9 章，2009 年版的第 9 章）。
- k) 增加了有机热载体锅炉及传热系统清洗条件；更改并新增了有机热载体锅炉及传热系统的清洗及其质量应符合 GB/T 34352 的要求（见 10.1、10.2，2009 年版的 10.2）。
- l) 更改了有机热载体酸值测定方法的仪器设置、试剂配制及测定要求（见附录 A，2009 年版的附录 A）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

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：中国锅炉与锅炉水处理协会、宁波市特种设备检验研究院、大连锅炉压力容器检验检测研究院有限公司、中国特种设备检测研究院、苏州首诺导热油有限公司、江苏省特种设备安全监督检验研究院、淄博市特种设备检验研究院、山东北方淄特特种油股份有限公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、吉林恒升化工有限公司、湖南省特种设备检验检测研究院、重庆市特种设

GB/T 24747—2023

备检测研究院、江苏中能化学科技股份有限公司、上海久星导热油股份有限公司、湖南慑力电子科技有限公司、泰安市特种设备检验研究院。

本文件主要起草人：王骄凌、戴恩贤、王国华、陈浩、胡月新、杨鹤、张文辉、李富亮、邓宏康、王慧、吴丹红、张文品、吴朝阳、鲍求培、蒋丽娜、朱自强、毕新泗、牛成洁。

本文件于 2009 年首次发布，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的安全技术条件。

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,也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/T 261 闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法
- 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 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 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)和动力黏度计算法
- 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 23971 有机热载体
- GB/T 34352 有机热载体锅炉及系统清洗导则
- GB/T 41733 有机热载体残炭测定法 充氮法
- NB/SH/T 0558 石油馏分沸程分布的测定 气相色谱法
- NB/SH/T 0956 透明和不透明液体运动黏度的测定 折管式自动黏度计法
- SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

3 术语和定义

GB 23971 界定的以及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。

[来源:GB 23971—2009,3.1,有修改]

3.2

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

未曾使用,且尚未注入传热系统使用的有机热载体。

[来源:GB 23971—2009,3.2,有修改]

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

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

能在气相条件下使用,具有沸点或共沸点的合成型有机热载体。

注:气相有机热载体能够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。

[来源:GB 23971—2009,3.5,有修改]

3.5

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

只能在液相条件下使用,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。

[来源:GB 23971—2009,3.6,有修改]

3.6

最高工作温度 maximum working temperature

在传热系统实际运行条件下,锅炉出口处允许的有机热载体最高主流体温度。

注: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。

[来源:GB 23971—2009,3.9,有修改]

3.7

初馏点 initial boiling point; IBP

采用石油馏分沸程分步法进行测定,累加面积等于所得色谱图总面积 0.5% 的温度点。

注:石油馏分沸程分布的测定采用 NB/SH/T 0558。

3.8

低沸物 low-boiling component

在用有机热载体中馏出温度低于其未使用时初馏点的物质。

3.9

劣化物 deteriorated material

在用有机热载体受氧化、过热、混入异物等因素的影响,产生不同于有机热载体原有性质的物质的统称。

4 一般要求

4.1 有机热载体产品应符合 GB 23971 的要求。有机热载体产品出售时应同时提供以下产品质量证明等文件。

- 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 有机热载体的自燃点应不低于该产品的最高允许使用温度。

4.3 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 °C,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 0.05 MW/m² 的锅炉,选用的有机热载体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 20 °C。

4.4 传热系统内任何一处的有机热载体均不应超过有机热载体最高允许液膜温度；有机热载体锅炉的计算最高液膜温度不应高于有机热载体的最高允许液膜温度。

4.5 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，但用于开式循环系统的有机热载体热氧化安定性指标应合格，且正常运行时开式循环系统膨胀罐内的有机热载体温度应低于 70 °C。L-QB、L-QC、L-QD 分类见 GB 23971。

4.6 有机热载体不应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(以 KOH 计)/(mg/g)	≤ 0.05	附录 A
残炭(质量分数)/%	≤ 0.05	GB/T 41733
运动黏度(40 °C)/(mm ² /s)	$\nu(1 \pm 10\%)$	GB/T 265 ^a 、NB/SH/T 0956
密度(20 °C)/(kg/m ³)	$\rho \pm 10$	SH/T 0604
注： ν 为型式试验报告中运动黏度的结果； ρ 为型式试验报告中密度的结果。		
^a 当测定结果有争议时，以 GB/T 265 为仲裁方法。		

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)/°C		≥ 100	$>60 \sim <100$	≤ 60	GB/T 261
运动黏度(40 °C)/(mm ² /s)	L-QB、L-QC 类	<40	40~50	>50	GB/T 265 ^b GB/T 11137
	L-QD 类 ^a	<40	40~60	>60	NB/SH/T 0956

表 2 在用有机热载体的质量指标和试验方法（续）

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
残炭(质量分数)/%		<1.0	1.0~1.5	>1.5	GB/T 41733
酸值(以 KOH 计)/(mg/g)		<0.5	0.5~1.5	>1.5	附录 A
水分/(mg/kg)		<500	500~1 000	>1 000	GB/T 11133
5%低沸物的馏出温度 ^c /℃	在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 ^d	大于在用有机热载体最高工作温度	小于或等于在用有机热载体最高工作温度	小于或等于在用有机热载体系统的回流温度 ^e	GB/T 6536
低沸物含量 ^f (体积分数)/%	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 ^d	≤2	>2~5	>5	
<p>^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。</p> <p>^b 当测定结果有争议时,透明有机热载体测定以 GB/T 265 为仲裁方法;有挂壁现象或颜色较深的有机热载体测定以 GB/T 11137 为仲裁方法。</p> <p>^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,可停止测定。</p> <p>^d 未使用有机热载体的初馏点应采用按 NB/SH/T 0558 方法测定的数据,并以此作为低沸物的评判依据。</p> <p>^e 回流温度为锅炉进口处测得的有机热载体平均主流体温度。</p> <p>^f 适用于闭式加压运行的液相有机热载体系统;气相有机热载体产生低沸物应及时排除。</p>					

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

验证检验结果全部符合表 1 中判断指标的规定,判定产品为符合要求,否则判定产品为不符合要求,不符合要求的产品不应加入系统使用。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指标判定与处置

6.2.1 检验结果全部符合表 2 中“正常使用质量指标”的,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。

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	找到污染源并消除,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	使用时间未超过两年的,缩短样品检验周期;超过两年的,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、5%低沸物馏出温度、低沸物含量	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

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 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,确认消除污染源及其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,处理或更换在用有机热载体。更换为未使用有机热载体的,在注入系统前应进行验证检验并符合要求;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、5%低沸物馏出温度、低沸物含量	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),排气处理后进行抽样检验,确认该项指标达到正常使用指标后方可继续使用
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,确认消除污染源及其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

用有机热载体每年至少取样检验一次,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 1 L。

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 d。

8 混用

8.1 不同化学组成的气相有机热载体不应混用,气相有机热载体与液相有机热载体不应混用。

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用。

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

- a) 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) 符合第 4 章的要求;
- c) 加入前通过表 1 规定的验证检验;
- d) 生产商或供应商提供混用后的有机热载体不会发生化学反应或产生分层等影响安全使用的相关试验或检测证明资料。

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 的要求。

8.6 在用有机热载体中不应加入各种类型的添加剂使之改变其物理化学性质。

9 劣化物分离处理

9.1 对于尚具有处理价值的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,达到表 2 的正常使用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,应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后方可继续使用。

10 传热系统的清洗

10.1 当系统中有机热载体被严重污染、残炭或运动黏度达到停止使用质量指标,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黏附严重,达到 GB/T 34352 的清洗条件,则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,避免新更换的有机热载体被污染。

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 中的正常使用质量指标。

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“停止使用质量指标”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有关部门颁布的废弃石油及化工产品的相关规定及标准要求进行处理。

附录 A

(规范性)

有机热载体酸值的测定(电位滴定法)

A.1 概要

A.1.1 本方法测量范围(以 KOH 计):0.01 mg/g~30 mg/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。当有机热载体中存在多种弱酸,导致滴定过程中存在多个突跃点时,终点判断以最靠近 pH 11±0.02 标准缓冲溶液的电位值所对应的突跃点消耗的 KOH 标准溶液计算酸值;如果滴定过程中找不到突跃点,则以滴定到电极在 pH 11±0.02 标准缓冲溶液中测得的电位值(以下称 EP 电位值)时所消耗的 KOH 标准溶液体积计算酸值。

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如下:

- 自动滴定仪:应能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,满足 A.6.6 的设置需求;
- 电动机驱动滴定管:精确度不低于±0.002 mL;
- 滴定方式:“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;
- 机械搅拌器:螺旋桨搅拌器或磁力搅拌器,搅拌速度应可调,使之能充分搅拌液体;
- 盛装 KOH 标准溶液的试剂瓶:应设有可以吸收 CO₂ 的干燥管(管内盛放无水碳酸钠、碱石灰或者其他可以吸收 CO₂ 的物质);
- 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如下。

- 电位计或伏特计:精度不低于±0.5 mV,灵敏度不低于±0.2 mV,量程至少为±500 mV。
- 滴定过程中仪器应能显示电位值和 pH 值。
- 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均应接地或分别加以屏蔽,以隔离外部静电场。
- 微量滴定管:10 mL 容积,分刻度不大于 0.01 mL,精确度不低于±0.005 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于环境空气中。盛装 KOH 标准溶液的滴定管需要有干燥管,以便盛放无水碳酸钠、碱石灰或者其他可以吸收 CO₂ 的物质。
- 滴定杯:100 mL~250 mL,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。
- 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,应正确使用和接地,防止在滴定过程中电动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。测量电极内有银/氯化银(Ag/AgCl)参比电极,电极填充液采用 1 mol/L~3 mol/L 氯化锂-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 双电极或三电极。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 氯化锂-乙醇溶液。三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

警告:所用试剂中异丙醇、甲苯是有毒物质,氢氧化钾可造成灼伤,需严防入口或溅在皮肤上及眼睛内,溶液配置及测定过程需在通风柜中进行,并戴好防护眼镜、乳胶手套、防毒口罩等防护用品;乙醇、异丙醇、甲苯易燃,不应使用明火加热,且实验室中需配备相应的消防灭火设施。

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。试验用水应符合或优于 GB/T 6682 二级水的规定。商业采购的 KOH 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 KOH 标准溶液和 pH 标准缓冲溶液。

A.3.2 异丙醇,无水(含水量小于 0.1%)。如果试剂含水量大于 0.1%,应通过多层板式柱蒸馏,放弃初始 5%的蒸馏液,使用余下 95%的试剂。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。

A.3.4 氯化锂(LiCl)。

A.3.5 氯化锂电极填充液(1 mol/L~3 mol/L 氯化锂-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。

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)的比例配制,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 标准缓冲溶液 pH 4、pH 7、pH 11。缓冲溶液应在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 调节水的 pH 值为 4.5~5.5。

A.3.10 氢氧化钾。

A.4 KOH 标准溶液的配制

A.4.1 KOH 标准溶液的浓度:自动滴定时宜配制为 $c(\text{KOH})$ 为 0.05 mol/L~0.08 mol/L;手动滴定时,宜配制为 $c(\text{KOH})$ 为 0.05 mol/L。

A.4.2 配制:称取 3 g~5 g 氢氧化钾,加入盛有 1 000 mL 异丙醇的容器中剧烈摇动,使氢氧化钾尽量溶解,然后进行加热回流。回流时,溶液体积不应超过回流瓶容积的 2/3,必要时可分次回流;加热器温度不宜过高,一般不超过 150 °C;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 2d,取上层澄清液装入设有防 CO₂ 影响的干燥管的耐碱试剂瓶中,标定后待用。

注:加氢氧化钡的目的是除去 CO₂,若不加氢氧化钡,KOH 标准溶液易受 CO₂ 影响而产生混浊。

A.4.3 标定:准确称取 4 份 0.2 g~0.3 g(精确至 0.000 2 g)经 110 °C±5 °C 烘干至恒重的邻苯二甲酸氢

钾于滴定杯中,各加入 60 mL 新煮沸并冷却后不含二氧化碳的水溶解后,进行平行标定。

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 KOH 标准溶液的浓度。

手动电位滴定仪标定:将待标定的 KOH 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 KOH 标准溶液滴定至溶液呈粉红色(10 s 不褪色),另取 60 mL 水做空白试验。记录 KOH 标准溶液的消耗体积,然后按式(A.1)进行计算。

$$c(\text{KOH}) = \frac{m \times 1\,000}{(V_1 - V_0) \times 204.2} \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中:

$c(\text{KOH})$ ——KOH 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 KOH 标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗 KOH 标准溶液的体积,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.4.4 平行标定 KOH 标准溶液浓度的极差应小于 0.000 5 mol/L。为避免空气中的 CO_2 影响 KOH 标准溶液浓度的准确性,KOH 标准溶液应经常进行复标定(一般每月至少一次)。

A.5 电极电位

A.5.1 电极电位的检测

A.5.1.1 新电极、久置的电极或者新安装的电位滴定仪首次使用时,均应进行电极电位的检测,日常使用的电极也应定期进行检测。

检测方法:先用混合溶剂清洗电极,再用水清洗后用滤纸吸干电极。将电极浸入 pH 4 标准缓冲溶液中,搅拌 1 min 后读取电位(mV)值;取出电极依次用水和 pH 7 标准缓冲溶液淋洗后,再浸入 pH 7 标准缓冲溶液中,搅拌 1 min 后读取电位(mV)值,计算两次测定的电位(mV)差值。良好的电极系统的差值最小为 162 mV(20 °C ~ 25 °C)。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 162 mV,清洗或者更换电极。

A.5.1.2 当采用两电极或三电极时,测量电极和参比电极应被认为是一体的。如果其中一支电极改变,则这一电极体系也发生了改变,应重新进行检测。

A.5.2 EP 电位值的校正

A.5.2.1 定期用有效期内的 pH 11±0.02 标准缓冲溶液校正电极的 EP 电位值,以确保当滴定曲线上没有明显突跃点时能够正确判定终点。

A.5.2.2 将电极浸入 pH 11±0.02 标准缓冲溶液中,搅拌 5 min,控制测量过程中缓冲溶液的温度变化在 2 °C 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.6 酸值的测定

A.6.1 标准溶液预备

A.6.1.1 采用自动电位滴定仪的,测定前应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 KOH 标准溶液),循环至溶液浓度均匀;采用手动电位滴定仪

的,应将 KOH 标准溶液摇匀后注入滴定管。

A.6.1.2 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.6.2 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 60 mL 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后(最长等待时间不超过 30 s)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 KOH 标准溶液体积。

A.6.3 样品处理

A.6.3.1 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 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,并激烈地搅拌,使沉淀物均匀地悬浮于待测样品中。如果取样罐中样品体积超过容积的四分之三,应将样品全部转移至另一干净的玻璃瓶中,玻璃瓶的容积应超过整个样品体积的三分之一,并将留在原取样罐中剩余的沉淀物激烈地搅拌后也转移到玻璃瓶中。

A.6.3.2 有机热载体样品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.6.4 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(以 KOH 计)/(mg/g)	称样量/g	称样精确度/g
<0.2	16~20	± 0.002
0.2~<1.0	11~15	± 0.002
1.0~<3.0	6~10	± 0.002
≥ 3.0	1~5	± 0.001

A.6.5 滴定准备

A.6.5.1 在加有样品的滴定杯中加入 60 mL 混合溶剂,准备好测量电极(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.6.5.2 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.6.6 自动滴定

A.6.6.1 仪器的设置和操作除了按照仪器使用说明书的要求外,还应分别设定未使用有机热载体和在用有机热载体的测定方法。

A.6.6.2 KOH 标准溶液的滴定按下列要求设定。

- 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 应采用方法 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 标准溶液滴加量应将电位变化控制在 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 10 s 内电位变化小于 5 mV,则加入下一滴 KOH 标准溶液,最长等待时间不超过 60 s(一般设置为 20 s)。

A.6.6.3 滴定终点按下列要求设定。

- a) 按 A.5.2.2 测量 EP 电位值(25 °C 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,通常设定 -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声产生的最大峰,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 KOH 标准溶液体积计算酸值。

A.6.7 手动滴定

A.6.7.1 以合适的速度滴加 KOH 标准溶液,滴定至 EP 电位值时停止滴定,记录消耗的 KOH 标准溶液滴定体积和对应的电位值或 pH 值。

A.6.7.2 滴定过程按下列要求控制。

- a) 滴加量: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;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,滴定至仪器显示电位达到 EP 电位值为止。
- b) 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 60 s。

A.7 计算

自动滴定和手动滴定均可按式(A.2)计算酸值。

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

式中:

- S ——有机热载体酸值(以 KOH 计),单位为毫克每克(mg/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。
- V₀ ——混合溶剂空白消耗体积,单位为毫升(mL)。
- c(KOH) ——KOH 标准溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L)。
- 56.1 ——KOH 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。
- m ——样品质量,单位为克(g)。

A.8 注意事项

A.8.1 电极的处置

A.8.1.1 每次使用前,应先将电极在微酸性水中浸泡 5 min 以上,再用水清洗,然后再用混合溶剂清洗后进行测定。

A.8.1.2 每次滴定终止后,均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,应将电极浸入水中(必要时用微酸性水浸泡)至少 5 min,再用混合溶剂清洗电极,然后开始下一样品的滴定。配置有自动进样器的电位滴定仪,在测定黏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.8.2.2.1 处理。

A.8.1.3 电极不使用时,应浸泡在氯化锂电极填充液中(球泡应完全浸没)。在使用间隔中,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 1 h),尽量不要将电极浸在混合溶剂中。

A.8.2 电极的测试和维护

A.8.2.1 电极响应能力测试

电极响应能力通过连续测定电位毫伏值检查电极的响应速度和稳定性控制测试,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) 将电极在水中浸泡 5 min,然后浸入 pH 11±0.02 标准缓冲溶液中,从电极球泡浸没于溶液的瞬间开始计时,30 s 后,读取电位值;再过 30 s,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 pH7 和 pH4 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	优
>1~2	良
>2~3	可接受
>3~4	有问题
>4	不可接受

A.8.2.2 电极的维护和保养

A.8.2.2.1 复合电极或玻璃电极每隔一段时间(连续使用时,至少每周一次)在强氧化性溶剂中浸泡不超过 30 s,然后用水冲洗,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.8.2.2.2 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,则将电极垂直,轻拍,赶出气泡。

A.8.2.2.3 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.9 精密度

A.9.1 重复性:同一操作者,用同一台仪器和相同的测试方法,对同一样品测得的两个连续试验结果之差不应超过下列数值:

——未使用有机热载体: $\leq 0.012(X+1)$;

——在用有机热载体: $\leq 0.12X$ 。

注: X 为两个结果的平均值。

A.9.2 再现性:不同操作者,在不同实验室,用相同的测试方法,对同一样品进行测定,所得两个独立结果之差不应超过下列数值:

——未使用有机热载体: $\leq 0.024(X+1)$;

——在用有机热载体: $\leq 0.24X$ 。

注: X 为两个结果的平均值。
