本国际标准依据世界贸易组织技术性贸易壁垒（TBT）委员会发布的《国际标准、指南和建议制定原则决定》中确立的国际公认标准化原则制定。

编号：D664 – 17a

英国标准4457

177/96号指定

标准测试方法
电位法测定石油产品酸值
滴定[1]

本标准采用固定编号D664发布；紧随编号后的数字表示原始采用年份，若为修订版本则表示最近一次修订年份。括号内数字表示最近一次重新批准年份。
上标ε（ε）表示自上次修订或重新批准以来的编辑变更。

本标准已获美国国防部下属机构批准使用。

1. 范围*

1.1 本测试方法涵盖石油产品、润滑油、生物柴油及生物柴油混合物中酸性成分的测定程序。

1.1.1 *测试方法A*—适用于可溶或几乎可溶于甲苯与异丙醇混合物的石油产品及润滑油。该方法适用于测定水解离常数大于10^{-9}的酸；解离常数小于10^{-9}的极弱酸不会产生干扰。若盐类的水解常数大于10^{-9}则会发生反应。精密度声明中包含的酸值范围为0.1毫克/克氢氧化钾至150毫克/克氢氧化钾。

1.1.2 *测试方法B*—专为低酸度且溶解度略有差异的生物柴油及生物柴油混合物开发。该测试方法需使用具备自动终点检测功能的自动滴定仪。

注1—在新油和废油中，可能具有酸性特征的成分包括有机酸和无机酸、酯类、酚类化合物、内酯、树脂、重金属盐、氨盐及其他弱碱盐、多元酸的酸盐，以及添加剂（如抑制剂和洗涤剂）。

1.2 该测试方法可用于指示油品在氧化条件下使用期间发生的相对变化，无论最终油品的颜色或其他特性如何。虽然滴定是在确定的平衡条件下进行的，但该测试方法并非用于测量可预测油品在使用条件下性能的绝对酸性特性。目前尚未发现轴承腐蚀与酸值之间存在普遍关联。

注2—本标准获得的酸值数值可能与依据测试方法获得的酸值数值相同或不同D974和D3339。目前尚未尝试将该方法与其他非滴定法进行相关性分析。

注3—少数实验室观察到，当使用水性缓冲液与非水性缓冲液时，测试方法D664的结果存在差异。

1.3 以国际单位制（SI）表示的数值应视为标准值。本标准未包含其他计量单位。

1.4 *本标准不声称涵盖其使用过程中可能涉及的所有安全问题（如有）。用户有责任在使用前建立适当的安全、健康及环境实践，并确定监管限制的适用性。*

1.5 *本国际标准依据世界贸易组织技术性贸易壁垒（TBT）委员会发布的《国际标准、指南和建议制定原则决定》中确立的国际公认标准化原则制定。*

2. 参考文献

2.1 *ASTM标准：*[2]

D974通过颜色指示剂滴定法测定酸碱度的测试方法

D1193试剂用水规范

D3339石油产品酸值的半微量比色指示剂滴定法测定

D4057石油及石油产品人工取样操作规程

D4177石油及石油产品自动取样方法

E177《ASTM测试方法》中“精度”与“偏差”术语的使用规范

3. 术语

3.1 *定义：*

[1] 本试验方法由ASTM石油产品、液体燃料和润滑剂委员会D02管辖，由液体燃料和润滑剂分析分委会D02.06直接负责。

现行版本于2017年12月15日批准。2018年3月出版。最初于1942年批准。上一版本最后于2017年以D664-17号形式批准。DOI：10.1520/D0664-17A。

该测试方法于1964年被采纳为ASTM-IP联合标准。ASTM测试方法D4739作为D664基础编号部分的替代方案而开发。

[2] 如需参考ASTM标准，请访问ASTM网站www.astm.org，或联系ASTM客户服务部service@astm.org。如需*ASTM标准 年度汇编*卷信息，请参考ASTM网站上标准的文件摘要页面。

*本标准末尾设有变更摘要章节

版权所有 © ASTM International，地址：100 Barr Harbor Drive，邮政信箱 C700，West Conshohocken，PA 19428-2959，美国

3.1.1 *酸值，n*—指定溶剂中样品滴定至指定终点时，使用指定检测系统所需的指定碱量，以毫克氢氧化钾/克样品表示。

3.1.1.1 *讨论*—本测试方法以毫克氢氧化钾/克样品表示碱量，即需滴定的样品量，该样品存在于甲苯与异丙醇的混合液中，其中已加入少量水，滴定范围从初始毫伏读数至与水性碱性缓冲溶液或测试方法中规定的明确拐点对应的毫伏读数。

3.1.1.2 *讨论*—本测试方法提供了补充信息。将溶剂中样品的初始毫伏读数滴定至与新配制的酸性水缓冲溶液或测试方法中规定的明确拐点对应的毫伏读数时，所需碱量（以每克样品中氢氧化钾毫克数表示）应报告为*强酸值*。

3.1.1.3 *讨论*—所谓强酸的成因与效应与其他酸的成因与效应可能存在显著差异。因此，本测试方法的使用者在发现这两种酸时，应予以区分并分别报告。

4. 测试方法概要

4.1 将样品溶解于滴定溶剂中，使用玻璃指示电极与参比电极或组合电极，以醇钾氢氧化物进行电位滴定。通过手动或自动方式将滴定仪读数与滴定溶液体积进行对应关系绘制，并仅在曲线出现明显拐点时记录终点。若未出现明确拐点，对于使用过的油品，终点应根据水性酸性缓冲溶液和碱性缓冲溶液的测定结果，选取对应的滴定仪读数作为终点。

5. 意义与应用

5.1 新旧石油产品、生物柴油及其混合物可能含有酸性成分，这些成分以添加剂形式存在或作为使用过程中形成的降解产物（如氧化产物）存在。可通过碱滴定法测定这些物质的相对含量。酸值是衡量润滑油中酸性物质含量的指标，该数值始终在测试条件下测定。酸值作为润滑油配方质量控制的指导依据，有时也用于评估润滑油在使用过程中的劣化程度。所有判定限值均需通过实证方法确定。

5.2 由于多种氧化产物共同影响酸值，且有机酸的腐蚀特性差异显著，该测试方法无法用于预测油品或生物柴油及其混合物在实际工况下的腐蚀性。目前尚未发现酸值与生物柴油、混合油或油品对金属腐蚀倾向之间存在普遍相关性。

6. 装置

6.1 *手动滴定装置：*

6.1.1 *仪表，*一种电压表或电位计，当仪表与6.1.2和6.1.3中规定的电极一起使用且电极之间的电阻在0.2 Ma至20 Ma范围内时，其在至少±0.5 V范围内工作的精度为±0.005 V，灵敏度为±0.002 V。应采取措施保护该仪表免受杂散静电场影响，确保在操作范围内，通过接地导线接触玻璃电极暴露表面、玻璃电极导线、滴定架或仪表的任何部位时，不会导致仪表读数发生永久性变化。

注4——一种合适的装置可由连续读数电子伏特计构成，该设备设计用于输入电流小于5×10^{-12}安培的工况。当在仪表端子间连接具有1000毫安电阻的电极系统时，需配备接地的金属屏蔽层，并提供一个可靠的端子，用于将玻璃电极的屏蔽连接线与仪表相连，确保不受任何外部静电场干扰。

6.1.2 *感应电极，*标准pH，适用于非水滴定。

6.1.3 *参比电极，*银/氯化银（Ag/氯化银）参比电极，填充有1M至3M氯化锂的乙醇溶液。

6.1.3.1 *组合电极*—感应电极可将Ag/氯化银参比电极集成在同一电极体中，这样只需维护一个电极即可。组合电极应在参比室设置套管连接，并使用惰性乙醇电解质（例如1M–3M氯化锂乙醇溶液）。此类组合电极的响应性能应与双电极系统相当或更优，且需配备可拆卸套管以便于冲洗和电解质添加。

注5—在某些系统中，可使用第三电极（如铂电极）以提高电极稳定性。

6.1.4 *变速机械搅拌器，*一种合适的类型，配备螺旋桨式搅拌桨。搅拌速率应足以产生剧烈搅拌，且不产生飞溅，也不将空气搅拌入溶液中。桨叶半径为6毫米、桨距为30°至45°的螺旋桨即可满足要求。磁力搅拌器亦可满足要求。

6.1.4.1 若使用电搅拌装置，其电气系统应正确且接地，以确保在滴定过程中，电机电源的接通或断开不会导致仪表读数发生永久性变化。

6.1.5 *量筒，*容量为10 mL，刻度为0.05 mL，校准精度为±0.02 mL。该量筒的尖端应超出旋塞100 mm至130 mm，并能将滴定剂直接注入滴定容器，避免接触周围空气或蒸气。用于氢氧化钾的量筒应配有防护管，内含苏打石灰或其他CO_2吸收物质。

6.1.6 *定量烧杯，*250 mL、125 mL 或合适容量，由硼硅酸盐玻璃或其他合适材料制成。

6.1.7 *滴定架，*适用于支撑电极、搅拌器和滴定管。

注6—应设计一种可在不干扰电极和搅拌器的情况下移除烧杯的装置。

6.2 *自动滴定装置*

6.2.1 自动滴定系统应能够按照方法规定进行必要的分析。作为最低要求，自动滴定系统应满足6.1中所列的性能和规格要求。

6.2.2 应采用动态滴定模式。在滴定过程中，添加速度与体积应根据系统变化速率进行调整。推荐的最大体积增量为0.5 mL，推荐的最小体积增量为0.05 mL。

6.2.3 *比刻度圆柱瓶*—50 mL，或可提供50 mL ± 0.5 mL的分配装置。

6.2.4 *移液管*—2.0 mL，A级。

6.2.5 *定量烧杯*—250 mL、125 mL 或合适容量，由硼硅酸盐玻璃或其他合适材料制成。

7. 试剂

7.1 *试剂纯度*—所有检测均应使用试剂级化学品。除非另有说明，所有试剂均应符合美国化学学会分析试剂委员会的规范（如该规范可获取）。[3]其他等级的试剂也可使用，但需首先确认该试剂纯度足够高，以确保其使用不会降低测定的准确性。

7.1.1 市售溶液可替代实验室制备溶液使用，前提是该溶液已通过等效性认证。

7.1.2 可制备不同体积的溶液，前提是最终溶液浓度等效。

7.2 *水的纯度*—除非另有说明，否则对水的引用应理解为符合D1193规范I型、II型或III型要求的试剂水。

7.3 *主要标准品*—如有规定，应使用这些样品或市售主要标准品样品对容量溶液进行标准化。

7.4 *乙醇。*（**警告—**易燃且有毒，特别是变性后。）

7.5 *氯化锂，*氯化锂。

7.6 *氯化锂电解质，*在乙醇中配制1M–3M的氯化锂（氯化锂）溶液。

7.7 *氢氧化钾。*（**警告—**可导致严重烧伤。）

7.8 *无水丙烷-2-醇，*（H_2O含量<0.1%）。（**警告—**易燃。）若无法获得充分干燥的试剂，可通过多级蒸馏进行干燥该工艺采用柱式分离，先蒸馏去除5%的物料，保留95%的剩余物。干燥过程亦可使用分子筛（如林德4A型）实现，具体操作是将溶剂按1:10的比例通过分子筛柱向上流动。

注7—据报道，若丙烷-2-醇最初未被抑制，其可能含有过氧化物。当这种情况发生时，若储存容器或其他设备（如分配瓶）接近空置且接近干燥状态时，可能发生爆炸。

7.9 *商用水性pH 4、pH 7和pH 11缓冲溶液*—这些溶液应根据其稳定性定期更换，或在怀疑污染时更换。有关其稳定性的信息应从制造商处获取。

8. 电极系统

8.1 *电极的制备*—当使用Ag/氯化银参比电极进行滴定时，若其电解质不是1M–3M氯化锂乙醇溶液，则需更换电解质。将电解质从电极中排出，用水冲洗掉所有盐分（如存在），然后用乙醇冲洗。用氯化锂电解质溶液冲洗数次。最后，更换套筒并将氯化锂电解质注入电极的填充孔中。重新安装套筒时，确保电解质能自由流入系统。组合电极应按相同方式制备。组合电极中的电解质可通过真空抽吸辅助移除。

8.2 *电极测试*—在首次投入使用或安装新电极时测试电极-仪表组合，之后定期复测。用溶剂冲洗电极，再用水冲洗，将其浸入pH 4的水性缓冲溶液中。搅拌1分钟后读取mV值。取出电极并用水冲洗。将电极浸入pH 7的水性缓冲溶液中。搅拌1分钟后读取mV值。计算mV差值。良好的电极系统应至少有162 mV的差值（20°C至25°C）。若差值小于162 mV，提起电极套管并确保电解液流动。重复测量。若差值仍小于162 mV，清洁或更换电极。

8.2.1 当传感电极与参比电极分离时，应将一对电极视为一个单元。若其中一方发生变更，则应视为不同电极对并重新进行测试。

8.3 *电极的维护与储存*——彻底清洁电极、保持磨砂玻璃接头无异物残留以及定期检测电极，对于获得可重复的电位至关重要，因为污染可能导致不可预测的、不稳定的甚至难以察觉的液相接触电位。当终点选择基于滴定曲线拐点时，这些因素的重要性相对次要；但若终点设定在任意固定的电池电位时，其影响可能相当严重。

注8—电极性能检查的可能操作流程参见附录X1。

8.3.1 根据使用频率及待分析样本类型，定期清洁玻璃电极（至少一次）

[3] *试剂化学品，美国化学学会规范*，美国化学学会，华盛顿特区。关于美国化学学会未列出的试剂测试建议，参见*实验室化学品年度标准*，BDH Ltd.，英国多塞特郡普尔，以及*美国药典和国家处方集*，美国药典协会（USPC），马里兰州罗克维尔。

每周在持续使用期间）通过浸入不含铬的强氧化清洁溶液进行清洁。参考电极应在使用期间或安装新电极时定期清洁。每周至少排空一次参考电极，并用新鲜的氯化锂电解液重新填充至填充孔。确保电极液中无气泡。若观察到气泡，将电极保持垂直位置并轻敲以释放气泡。始终保持参考电极中的电解液液位高于滴定烧杯或容器中的液体液位。

8.3.2 每次滴定前，将制备好的电极浸入水中（pH 4.5至5.5）至少5分钟。使用前立即用丙烷-2-醇冲洗电极，然后用滴定溶剂冲洗。

8.3.3 不使用时，将参比电极的下半部分浸入氯化锂电解液中。使用玻璃电极时，将其储存在用盐酸酸化至pH 4.5至5.5的水中。两次滴定之间，不得让电极在滴定溶剂中浸泡过长时间。尽管电极并非极度脆弱，但始终需谨慎操作。

8.3.3.1 *电极使用寿命*—通常，电极使用期限为3至6个月，具体取决于使用情况。电极的保存期限有限，使用前应进行测试（参见8.2）。

9. 装置标准化

9.1 *水性缓冲溶液的电位计读数测定*—为确保在滴定曲线未出现明确拐点时终点选择的可比性，需每日测定每对电极在酸性与碱性水性缓冲溶液中的电位计读数。

注9—不同玻璃电极对氢离子活性的响应存在差异。因此，需定期为每个电极系统建立与任意选定缓冲溶液对应的电位计读数，以代表酸性或碱性终点。

9.2 将电极浸入pH 4和pH 11的水性缓冲液中，分别搅拌约5分钟，同时保持缓冲溶液的温度在即将进行滴定的温度基础上不超过2°C。分别读取各组分的电池电压值。所获读数作为无拐点的滴定曲线终点。

10. 样品制备

10.1 如适用，参见操作规程D4057（手动采样）或操作规程D4177（自动采样）以获取正确的采样技术。

10.1.1 在对使用过的润滑剂进行取样时，样本应能代表所取样系统，并且应无外部污染源的污染。

10.1.2 充分振荡使用过的油样，确保分析前所有沉淀物均均匀悬浮，因为沉淀物可能呈酸性或碱性，或已从样品中吸附酸性或碱性物质。必要时，可加热样品以促进混合。

注10—使用后的油品在储存期间可能发生显著变化，因此需采集样本应尽快在从润滑系统中移除后进行检测，并记录取样和检测日期（如已知）。

试验方法A

11. 试剂

11.1 参见第7节。

11.2 *盐酸*（盐酸）——相对密度1.19。（**警告—**有腐蚀性，可导致灼伤。）

11.3 *甲苯*。(**警告—**易燃。)

11.4 *Hydrochloric Acid Solution，Standard Alcoholic，*（0.1 mol/L）。（**警告—**参见11.2和7.8。）将9 mL盐酸（CO_2无水溶液，相对密度1.19）与1 L无水丙醇混合。通过电位滴定法检测浓度变化0.0005，使用约8 mL（精确测量）的0.1 mol/L氢氧化钾醇溶液，该溶液用125 mL无CO_2水稀释。

11.5 *氢氧化钾溶液，标准酒精，*（0.1 mol//L）。（**警告—**参见7.7和7.8。）将6克氢氧化钾（<t>氢氧化钾</t>）加入约1升丙-2-醇中。轻煮10分钟以溶解。静置溶液两天，然后用细砂玻璃漏斗过滤上清液。将溶液储存在耐化学腐蚀的瓶子中。分装时需使用装有苏打石灰或无纤维硅酸盐吸收剂的防护管，以防止溶液接触大气中的二氧化碳（CO_2），同时避免与软木、橡胶或可皂化水龙头润滑脂接触。通过电位滴定法对称量的邻苯二甲酸钾溶解于CO_2无水溶液中，频繁标准化以检测0.0005的浓度变化。

11.6 *滴定溶剂*—向495 mL ± 5 mL无水丙-2-醇中加入5 mL ± 0.2 mL水并混匀。加入500 mL ± 5 mL甲苯。（**警告—**易燃。）滴定溶剂应大量配制，其空白值应在使用前通过滴定法每日测定。

11.7 *氯仿*。（**警告—**易燃。危险品。）

12. 酸值与强酸值测定方法

12.1 将称重后的样品按表1(a)（参见注11）推荐量加入250 mL烧杯或合适的滴定容器中，并加入125 mL滴定溶剂（参见注12）。或者，将称重后的样品按表1(b)推荐量加入125 mL烧杯或合适的滴定容器中，并加入60 mL滴定溶剂。按8.1所述制备电极。将烧杯或滴定容器置于滴定架上，并调整其位置使电极浸入溶液约半深。启动搅拌器，在整个测定过程中以足以产生剧烈搅拌的速率持续搅拌，避免溶液飞溅及混入空气。

注11—若怀疑推荐样本量会导致电极污染，则可采用较小样本量。使用较小样本量所得结果可能与推荐样本量所得结果不等同。该精度声明不包含结果数据。

表1 试验部分推荐尺寸

(a) 125毫升溶剂			(b) 60毫升溶剂		
酸值	供试品质量，g	称重准确度，g	酸值	供试品质量，g	称重准确度，g
0.05至<1.0	20.0 ± 2.0	0.10	0.05至<1.0	10.0 ± 1.0	0.10
1.0至<5.0	5.0 ± 0.5	0.02	1.0至<5.0	2.5 ± 0.25	0.02
5至<20	1.0 ± 0.1	0.005	5至<20	0.5 ± 0.05	0.005
20至<100	0.25 ± 0.02	0.001	20至<100	0.25 ± 0.02	0.001
100至<260	0.1 ± 0.01	0.0005	100至<260	0.1 ± 0.01	0.0005

当使用较小样本量时

注12—含氯仿的滴定溶剂（**警告—**误食可能致命，吸入有害，燃烧可能产生有毒蒸气）可替代甲苯用于完全溶解某些沥青材料的重质残留物。使用氯仿的结果可能与使用甲苯的结果不等同。该精确度声明不包括使用氯仿时的结果。

12.2 选择合适的滴定管，加入0.1 mol/L的氢氧化钾醇溶液，将滴定管置于滴定装置的正确位置，确保尖端浸入滴定容器液体中约25毫米。记录滴定管和电位计（电池电位）的初始读数。

12.3 *手动滴定法：*

12.3.1 添加适量小份的0。1 mol/L的醇性氢氧化钾溶液，待恒定电位建立后，记录滴定管和电位计读数。

12.3.2 在滴定开始时及任何后续区域（拐点）中，若0.1 mL的0.1 mol/L氢氧化钾溶液持续产生超过30 mV的电池电位总变化，则添加0.05 mL的分量。

12.3.3 在中间区域（平台期），当0.1 mL浓度为0.1 mol/L的醇性氢氧化钾使细胞电位变化小于30 mV时，需添加更大剂量以使总电位变化大致等于但不超过30 mV。

12.3.4 以这种方式滴定，直到电位变化小于5 mV/0.1 mL的氢氧化钾，且电池电位表明该溶液比水性碱性缓冲液更碱性。

12.3.5 移除滴定溶液，用滴定溶剂冲洗电极和滴定管尖端，随后用丙醇冲洗，最后用试剂级水冲洗。在开始下一次滴定前，将电极浸入水中至少5分钟，以恢复玻璃电极的水性凝胶层。电极在水中浸泡5分钟后，用丙醇冲洗电极，再用滴定溶剂冲洗，然后进行下一次滴定。如果发现电极脏污和污染，则按照8.1进行。按照8.3.3储存电极。

12.4 *自动滴定法：*

12.4.1 根据制造商说明书调整装置，以实现动态滴定剂添加模式。

12.4.2 验证仪器将测定强酸的量，当测试样品的初始毫伏值相对于酸性水缓冲液的毫伏读数表明存在此类酸时。记录添加氢氧化钾的体积以达到pH 4酸性水缓冲液的毫伏值。该值用于计算强酸值。进行自动滴定，并根据情况记录电位曲线或导数曲线。

12.4.3 用0.1 mol/L的醇性氢氧化钾溶液进行滴定。该装置应进行调整或编程，使得当接近适合用于计算的拐点时，滴定剂的添加速率和添加体积基于滴定曲线斜率的变化。滴定剂应以适当大小的增量添加，以实现每次增量5 mV至15 mV的电位差。增量体积应在0.05 mL至0.5 mL之间变化。若10秒内信号变化不超过10 mV，则应增加下一增量。增量间隔的最大等待时间不得超过60秒。

12.4.4 当信号达到pH 11缓冲电位超过200 mV时，滴定即可终止。若滴定曲线的一阶导数产生显著高于静电效应噪声的峰值，则可识别出等当点。另见13.1.1。

12.4.5 清洗的目的是冲洗前一个样品的残留物并重新水化电极。滴定完成后，用滴定溶剂冲洗电极和滴定管尖端。如果干净，再用2-丙醇冲洗，然后用水冲洗。将电极浸入pH 4.5–5.5的水中至少3分钟至5分钟，以重新水化玻璃电极的水凝胶层。在开始下一个样品前用2-丙醇冲洗以去除水分。如果用滴定溶剂冲洗后仍有样品残留，可以使用另一种溶剂，如甲苯、二甲苯、庚烷或氯仿进行冲洗。若使用装有溶剂的烧杯并进行强力搅拌，冲洗效果可能会更好。使用自动化设备时，清洁步骤可采用滴定溶剂冲洗、在甲苯、二甲苯、庚烷或氯仿等溶剂中搅拌浸泡45秒、短暂浸泡于2-丙醇以去除溶剂、随后在pH 4.5–5.5的水中浸泡3至5分钟以复水。在开始下一次样品前，需短暂浸入2-丙醇以去除水分。同一套溶剂清洗烧杯、2-丙醇烧杯和水烧杯可用于短系列样品。应在污染累积前合理间隔更换这些烧杯。用户应确保电极得到充分清洁和复水。若发现电极脏污或污染，按8.1节操作。电极储存应遵循8.3.3节规定。

注13—当预期酸值约为或低于0.1时，可通过以下一种或多种方式改进方法以获得更高的精确度，例如：使用0.01 M或0.05 M的醇性氢氧化钾溶液；将样品量增加至20 g以上；或从手动操作的滴定管（即刻度为0.05毫升分量）至自动滴定管，若样本需通过手动滴定分析，则可分配更小增量的氢氧化钾溶液。

12.5 *空白*

12.5.1 对于每组样品及每批新的滴定溶剂，根据用于样品分析的溶液体积，分别进行125 mL或60 mL的空白滴定。在手动滴定时，以0.01 mL至0.05 mL的增量加入0.1 mol/L的醇性氢氧化钾溶液，每次加液后等待直至达到恒定的池电位。记录每次增量后电位恒定时的电位计读数。在自动滴定时，采用与测定样品酸性特性相同的滴定模式，但滴定剂的加液增量更小，为0.01 mL至0.05 mL。根据样品负载情况定期复检空白值。

12.5.2 当存在强酸且需测定强酸值时，根据用于样品分析的滴定溶液体积，进行125 mL或60 mL的空白滴定。以0.01 mL至0.05 mL的增量添加0.1 mol/L醇盐酸溶液，操作方式参照12.5.1中规定的方法。

13. 计算

13.1 *手动滴定*—绘制0.在对应电位计读数处加入1 mol/L醇溶氢氧化钾溶液（参见图1）。仅标记最接近水性酸性或碱性缓冲液所测得的电池电压的明确拐点（参见注释14）作为终点。若拐点不明显或未出现拐点（参见图1，曲线B），则在对应适当水性缓冲液所测得的电位计读数处标记终点。

注14—当连续多次0.05 mL增量均产生超过15 mV的细胞电位变化，且该变化幅度至少比前次或后次相同大小增量产生的变化大30%时，通常可通过观察识别出一个拐点。一般而言，只有在使用相同大小增量的区域中，才能明确辨识出确定的拐点。

13.1.1 添加化学物质可能会产生缓冲终点之外的拐点。对于添加剂，采用最后的拐点进行计算。*如果使用自动滴定仪，可能需要改变仪器参数来检测此类终点。*

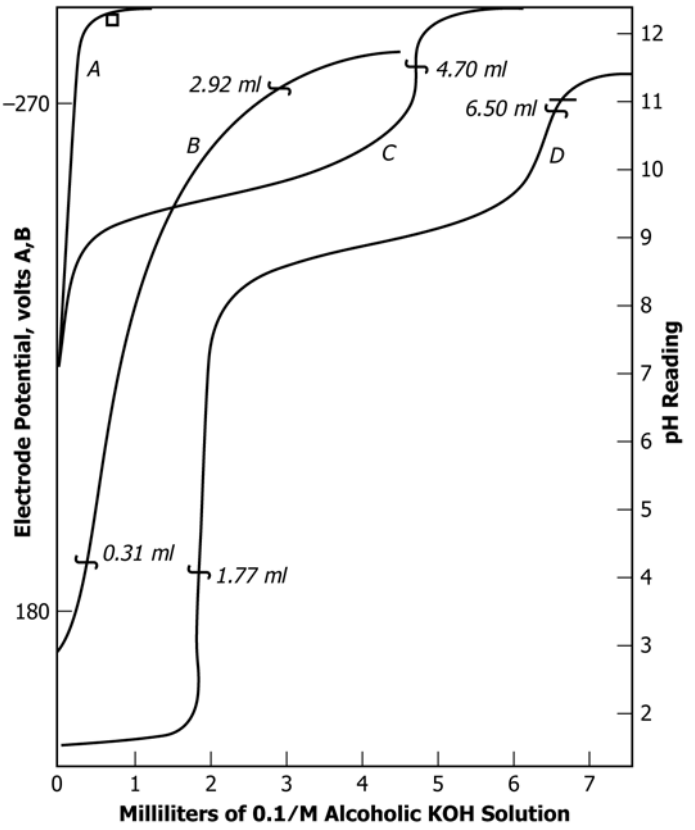
13.1.2 对于所有废油的酸滴定，将曲线上的终点标记为强酸指示时水性碱性缓冲液（pH 11）的仪表读数与水性酸性缓冲液（pH 4）的仪表读数对应的点。

注15——针对新鲜油脂、添加剂浓缩物及废油的酸值测定开展的协作研究显示：新鲜油脂与添加剂浓缩物具有明确的拐点，而废油则普遍呈现拐点模糊或完全无拐点。

13.2 *自动滴定法*—在12.4中获得的曲线中，以与手动滴定法相同的方式标记终点。

13.3 *计算方法*—13.3.1中的计算方法适用于手动和自动方法。

13.3.1 按以下方法计算酸值和强酸值：



钥匙

曲线A—125 mL滴定溶剂空白。

曲线B—10.00克使用过的曲轴箱油加125毫升滴定溶剂。由于未观察到明显拐点，终点选择为两种水性缓冲溶液测得的读数。

曲线C—10。00克含弱酸的油液加125毫升滴定溶剂。终点选择为曲线最接近垂直的点。曲线D——10.00克含弱酸和强酸的油液加125毫升滴定溶剂。终点选择为曲线最接近垂直的点。

图1 滴定曲线示意图

$$酸值，mg\ 氢氧化钾/g = （A\ 2\ B）\times M \times 56.1/W \quad (1)$$

$$强酸值，mg\ 氢氧化钾/g = （CM+Dm）\times 56.1/W \quad (2)$$

在哪里

A= 用于滴定样品至终点的醇性氢氧化钾溶液体积，该终点出现在最接近对应pH 11水性缓冲液的仪器读数处的拐点读数处，若拐点未明确定义或不存在，则为对应pH 11水性缓冲液的仪器读数处，单位为毫升。对于添加剂，*A*为最后一个拐点处的醇性氢氧化钾体积。

B= 空白滴定中对应于*A*的体积，mL，*M*= 酒精氢氧化钾溶液的浓度，mol/L，

m= 酒精盐酸溶液的浓度，mol/L，*W*= 样品质量，g，*C*= 用于滴定样品的酒精氢氧化钾溶液

终点出现在与pH 4水性缓冲液对应的刻度读数处，mL，和

D= 用于滴定溶剂空白至终点的醇性盐酸溶液，对应于*C*，mL。

14. 质量控制检查

14.1 通过分析质量控制（QC）样本以确认测试程序的性能，该样本应尽可能代表典型分析样本。

注16—由于已知使用过的油品（尤其是使用过的发动机油）在储存期间会发生变化，此类样本可能不适用于本研究目的。

14.2 在监测测量过程之前，该方法的使用者需要确定QC样本的平均值和控制限。[4]

14.3 记录QC结果，并通过控制图或其他统计等效技术进行分析，以确定整个测试过程的统计控制状态。[4]任何失控数据都应触发对根本原因的调查。调查结果可能会导致仪器重新校准，但并非必然。

14.4 质控检测的频率取决于所测质量的关键性、检测过程的稳定性以及客户需求。通常情况下，质控样品应在每个检测日进行分析。若常规分析样品数量较多，则应增加质控检测频率。但若经证实检测处于统计控制范围内，则可降低质控检测频率。应定期将质控精密度与本检测方法中“精密度与偏倚”章节所列精密度进行比对，以确保数据质量。

14.5 建议在可能的情况下，定期检测的质控样品类型应具有代表性，以反映常规分析样品的特征。质控样品材料应在预期使用期内保持充足供应，并在预期储存条件下保持均一性和稳定性。由于质控样品在储存期间酸值可能发生波动，当出现失控情况时，质控样品的稳定性可能成为误差来源。

15. 报告

15.1 鉴于存在两种不同的终点判定方法，请报告所采用的终点类型：拐点或缓冲终点。若样本量与推荐样本量存在差异，需报告所用样本量。同时，需报告是否使用氯仿作为溶剂。结果应以酸值或强酸值报告，具体如下：

酸值（测试方法D664，测试方法A）=（结果）(3)强酸值（测试方法D664，测试方法A）=（结果）

(4)

15.2 对于使用过的油样，还需报告检测日期，以及在可获得的情况下，报告取样日期。

[4] *ASTM MNL 7，数据控制图分析手册，*第6版，ASTM国际，宾夕法尼亚州康肖克肯市。

16. 精确度与偏倚[5][6]

16.1 *酸值：*

16.1.1 *重复性限值*（r）——在特定实验室条件下，由同一操作者使用相同测试方法和设备，在恒定操作条件下对相同测试材料进行短时间间隔内重复测试所获得结果之间的差异，长期正常且正确操作该测试方法时，仅在20次测试中超过以下数值的情况。

16.1.1.1 重复性也可解释为在重复性条件下获得的两个结果之间的最大差异，该差异在测试方法正常且正确运行时，由于随机因素可被接受为合理。

新鲜与使用过的油 60 mL：

AN 弯曲，毫克 氢氧化钾/克 2 溶剂 60 毫升 (5)

$$\text{重复性} = 0.1938 \cdot X^{0.8199}$$

AN缓冲液EP（pH 11），氢氧化钾2毫克/克，溶剂60毫升 (6)

$$\text{重复性} = 0.2681 \cdot X^{0.9748}$$

在哪里

X= 两个测试结果的平均值。

16.1.2 *可重复性*（R）——在长期正常且正确运行测试方法的情况下，由不同操作者在不同实验室使用不同仪器对相同测试材料应用相同测试方法所获得的两个独立结果之间的差异，仅在20次中超过以下值的情况。

16.1.2.1 可重复性也可解释为在可重复性条件下获得的两个结果之间的最大差异，该差异在测试方法正常且正确运行时，由于随机因素而被认为具有合理性。

新鲜与使用过的油 60 mL：

AN 弯曲，毫克 氢氧化钾/克 2 溶剂 60 毫升 (7)

$$\text{重现性} = 0.4022 \cdot X^{0.8199}$$

AN缓冲液EP（pH 11），氢氧化钾2毫克/克，溶剂60毫升 (8)

$$\text{重现性} = 0.4506 \cdot X^{0.9748}$$

在哪里

X= 两个测试结果的平均值。

16.2 *强酸值：*

16.2.1 由于强酸值在样品分析中出现频率较低，目前尚未建立其精密度数据。

16.3 *偏倚*—本测试方法中的程序不存在偏倚，因为酸值仅能通过该测试方法进行定义。

[5] 支持性数据已提交至ASTM国际总部，可通过索取研究报告RR:D02-1551获取。联系ASTM客户服务部，邮箱service@astm.org。

[6] 支持性数据已提交至ASTM国际总部，可通过索取研究报告RR:D02-1869获取。联系ASTM客户服务部，邮箱service@astm.org。

表2 使用60 mL与125 mL溶剂的AN精密度对比数据

AN水平 毫克 氢氧化钾/克	修订： 溶剂 – 60 毫升	修订： 溶剂 – 60 毫升	当前方法： 溶剂 – 125 毫升	当前方法： 溶剂 – 125 毫升
	r，屈折	*r*，BEP（pH 11）	新鲜油（*r*）	使用油 BEP（*r*）
计算公式	$0.1938 \cdot X^{0.8199}$	$0.2681 \cdot X^{0.9748}$	$0.044(X + 1)$	$0.117X$
精确度 @ 5 毫克氢氧化钾/克	0.73	1.29	0.26	0.59
精确度 @ 1 毫克氢氧化钾/克	0.19	0.27	0.09	0.12
	R，屈折	*R*，BEP（pH 11）	*R*，屈折	使用油 BEP（*R*）
计算公式	$0.4022 \cdot X^{0.8199}$	$0.4506 \cdot X^{0.9748}$	$0.141(X + 1)$	$0.44X$
精确度 @ 5 毫克氢氧化钾/克	1.50	2.16	0.85	2.2
精确度 @ 1 毫克氢氧化钾/克	0.40	0.45	0.28	0.44

试验方法B

17. 试剂

17.1 参见第7节。

17.2 *氢氧化钾溶液，标准酒精溶液（0.01 mol//L）*—（**警告—**参见7.7和7.8。）向约1升丙-2-醇中加入0.56克氢氧化钾（<|term_0>），或称取1.122克±0.02克50%氢氧化钾加入1升丙-2-醇中。轻煮10分钟以使溶液溶解。将溶液置于二氧化碳（CO_2）保护下静置两天，然后用细砂玻璃漏斗过滤上清液。将溶液储存于耐化学腐蚀的瓶子中。分装时需使用装有苏打石灰或无纤维硅酸盐吸收剂的防护管，以防止溶液接触大气中的二氧化碳（CO_2），同时避免与软木、橡胶或可皂化水龙头润滑脂接触。通过电位滴定法对移液量的邻苯二甲酸钾溶液（溶解于无CO_2的水中）进行检测，确保标准化频率足以检测0.0005 mol/L的浓度变化。

17.3 *邻苯二甲酸二钾（$KHC_8H_4O_4$），一级标准品，干燥*—将10克至20克一级标准品邻苯二甲酸二钾（$KHC_8H_4O_4$）置于120°C的称量瓶中，静置2小时。密封容器并在干燥器中冷却。

17.4 *邻苯二甲酸氢钾溶液（0.01 mol/L）*——作为体积标准品，称取约1克。0克，并记录干燥邻苯二甲酸氢钾一级标准品（$KHC_8H_4O_4$）的重量至最近的±0.0001克，用II型去离子水定容至500毫升容量瓶的刻度线。或者对于重量标准品，称量邻苯二甲酸氢钾并记录重量至最近的0.0001克，同时记录水和邻苯二甲酸氢钾的总量至最近的±0.01克，并以毫克邻苯二甲酸氢钾/克溶液表示浓度。充分混合以溶解溶液。

18. 程序

18.1 *0.01 M 酒石酸氢氧化钾的标准化*

18.1.1 称取2克邻苯二甲酸氢钾溶液置于125毫升或合适容量的烧杯中，若使用重量标准，则记录至最接近0.0001克的重量；或用移液管吸取2毫升邻苯二甲酸氢钾溶液至容器中，加入约50毫升CO_2无水溶液。滴定该溶液以测定0.01M氢氧化钾的滴定度。此体积的邻苯二甲酸氢钾溶液将消耗约2毫升0.01M氢氧化钾。

18.1.2 按照18.1中的方法，额外配制两份邻苯二甲酸氢钾溶液以标准化滴定剂。

18.1.3 使用三次测定结果计算氢氧化钾的平均浓度（mol/L）。滴定剂mol/L测定值的平均值应符合±0.0005 M。

18.2 *溶剂空白测定*—根据制造商的说明调整仪器，以提供动态滴定模式。滴定体积增量的添加不应超过0.2 mL。使用量筒、移液管或能够将50 mL ± 0.5 mL分配到125 mL或合适尺寸烧杯中的自动分配装置，精确测量50 mL丙烷-2-醇。搅拌溶液并进行滴定。记录用于滴定至拐点的氢氧化钾体积（mL）至±0.01 mL。

18.3 *样本分析：*

18.3.1 根据制造商说明书调整装置，以实现动态滴定剂添加模式。

18.3.2 称取5克生物柴油置于125毫升或合适容量的烧杯中，置于分析天平上，精确记录重量至0.0001克。使用移液管或自动分配装置量取50毫升±0.50毫升异丙醇（IPA）至合适容量的烧杯中。按照8.1章节说明制备电极。将烧杯或滴定容器置于滴定架上，调整位置使电极浸入液面约半深。启动搅拌器，在测定过程中以足以产生剧烈搅拌的速率持续搅拌，避免溶液飞溅及混入空气。

注17—空白对照与样品必须使用相同体积的滴定溶剂（±0.5 mL），否则可能导致结果不一致。

18.3.3 选择合适的滴定管，加入0.01 mol/L的氢氧化钾酒精溶液，将滴定管置于滴定装置的正确位置，确保尖端浸入滴定容器液体中约25毫米，然后进行滴定。

18.3.4 滴定完成后，用丙烷-2-醇冲洗电极和滴定管尖端，随后用水冲洗。在开始下一次滴定前，将电极浸入水中至少2分钟，以恢复玻璃电极的水凝胶层。在运行下一个样品前，用丙烷-2-醇冲洗电极。如果发现电极脏污或污染，按照8.1进行处理。根据8.3.3储存电极。

18.3.5 在分析过程中常发现多个滴定拐点，这些拐点与有机酸相关，这些有机酸是由于生物柴油在长时间氧化过程中逐渐形成的。

储存期。应使用最后一个明确终点的滴定液体积来计算总酸度。

19. 结果的计算或解读

19.1 *氢氧化钾溶液摩尔浓度的计算，mol/L：*

19.1.1 *通过邻苯二甲酸氢钾溶液的mol/L体积计算氢氧化钾的摩尔浓度：*

$$\text{邻苯二甲酸氢钾溶液浓度，}\frac{\text{摩尔}}{\text{升}} = \frac{\text{（邻苯二甲酸氢钾的重量，克）}}{204.23*\text{（邻苯二甲酸氢钾溶液的总体积，升）}} \quad (9)$$

$$\frac{\text{摩尔}}{\text{L}}\text{氢氧化钾的摩尔浓度} = \frac{\text{（2.00 mL 邻苯二甲酸氢钾溶液）(邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度，}\frac{\text{mol}}{\text{L}}\text{)}}{\text{氢氧化钾的体积，毫升}} \quad (10)$$

19.1.2 *通过邻苯二甲酸氢钾溶液的重量（mg/g）计算氢氧化钾的mol/L浓度：*

$$\text{邻苯二甲酸氢钾溶液浓度，}\frac{\text{毫克}}{\text{g}} = \frac{\text{（邻苯二甲酸氢钾的重量，克）*1000}}{204.23*\text{（邻苯二甲酸氢钾溶液的总重量，克）}} \quad (11)$$

$$\frac{\text{摩尔}}{\text{L}}\text{氢氧化钾的摩尔浓度} = \frac{\text{（邻苯二甲酸氢钾溶液的重量，克）(邻苯二甲酸氢钾溶液的浓度，}\frac{\text{mg}}{\text{g}}\text{)}}{\text{氢氧化钾的体积，毫升}} \quad (12)$$

注18—酸值测定应采用三次测定的mol/L平均值。该平均值应在±0.0005 M范围内一致。

19.2 *酸值的计算：*

$$\text{酸值，mg 氢氧化钾/g} = (A\ 2\ B) \times M \times 56.1/W \quad (13)$$

在哪里

A= 用于滴定的醇性氢氧化钾溶液的体积

样品至最后一个拐点终点，mL，*B*= 空白滴定中对应*A*的体积，mL，*M*= 酒精氢氧化钾溶液的浓度，mol/L，*W*= 样品质量，g。

20. 质量控制检查

20.1 通过分析具有代表性的质量控制（QC）样本（如可行）来确认测试程序的性能。

注19—由于生物柴油在长期储存期间会发生变化，此类样本可能不适合用于此目的。分析人员可使用0.01M邻苯二甲酸氢钾溶液作为可接受的质量控制标准。当用作质量控制标准时，邻苯二甲酸氢钾溶液在需要重新标准化滴定剂（0.01M氢氧化钾在异丙醇中）时可提

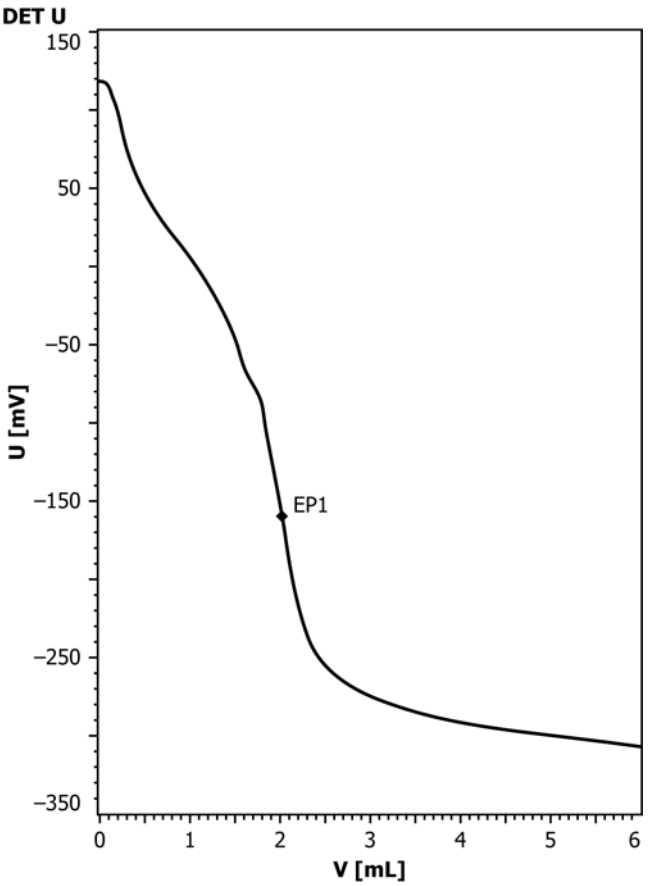


图2 生物柴油样品的滴定曲线示意图

20.3 记录QC结果，并通过控制图或其他统计等效技术进行分析，以确定整个测试过程的统计控制状态。[4]任何失控数据都应触发对根本原因的调查。调查结果可能会导致仪器重新校准，但并非必然。

20.4 质量控制（QC）检测的频率取决于被测质量的关键性、检测流程的稳定性以及客户需求。通常情况下，应在每个检测日对QC样本进行分析。若需常规分析大量样本，则应提高QC检测频率。但若经证实检测处于统计控制之下，可适当降低QC检测频率。为确保数据质量，应定期将QC检测精度与本测试方法中“精度与偏差”章节所列精度进行比对核查。

20.5 建议在与所分析样本浓度范围相同的水平上，常规分析质控标准品。应在预期使用期间提供充足的QC样本材料，且必须在预期储存条件下保持均一性和稳定性。

21. 报告

21.1 将生物柴油及混合物的酸值报告为0.01毫克氢氧化钾/克样品（测试方法D664，测试方法B）。

供良好指示。目前尚无关于邻苯二甲酸氢钾溶液保质期的数据。也可使用市售标准溶液。

20.2 在监测测量过程之前，该方法的使用者需要确定QC样本的平均值和控制限。[4]

22. 精确度与偏倚[7]

22.1 本检测方法的精密度基于2009年开展的D664实验室间比对研究。共有七家实验室参与该研究，但由于其中一家实验室报告值存在明显系统性偏差，其结果被排除在精密度计算之外。各实验室需针对11种不同柴油与生物柴油混合物及空白对照提交重复检测结果。所有“检测结果”均代表单次测定或测量数据。研究数据采用D2PP方法进行分析，具体细节详见ASTM研究报告RR:D02-1727。

22.1.1 *可重复性限值*（r）——同一实验室获得的两个测试结果若差异超过该材料的“*r*”值，则判定为不等效；“*r*”表示同一材料、由同一操作者使用同一设备在同一天于同一实验室获得的两个测试结果之间的临界差异区间。可重复性限值列于表3中。

22.1.2 *可重复性限值*（R）——若两个测试结果的差异超过该材料的“*R*”值，则判定其不等效；“*R*”表示同一材料两个测试结果之间的临界差异区间，

[7] 支持性数据已提交至ASTM国际总部，可通过索取研究报告RR:D02-1727获取。联系ASTM客户服务部，邮箱：service@astm.org。

表3 生物柴油酸值[A]

重复性 = 0.264E-01 · X $^{0.4}$ mg/kg 氢氧化钾 重
现性 = 0.177 · X $^{0.4}$ mg/kg 氢氧化钾

[A] R的自由度小于30但大于15。样本4、5、6、9被排除，因这些样本低于检测方法的定量限。

由不同实验室的不同操作者使用不同设备获得。重现性限值列于表3中。

22.1.3 上述术语（重复性限度和重现性限度）的使用如规范E177中所规定。

22.1.4 根据22.1.1和22.1.2的正确概率约为 95%。

22.2 该精密度声明是通过对来自六个实验室的138份结果进行统计学检验得出的，涉及共计11种不同石油混合物及空白对照。

22.3 *偏倚*—在研究时，尚无适用于确定该检测方法偏倚的公认参考物质，因此未对偏倚作出声明。

23. 关键词

23.1 酸值；B5；B10；B20；B100；生物柴油；生物柴油混合物；润滑剂；石油产品；电位法；强酸值；滴定

附录

（非强制性信息）

X1. 检查电极性能

X1.1 动力学电极测试用于测量电极的动力学响应。电极可以校准出可接受的斜率和截距值，但仍无法获得足以进行滴定的响应。响应速度及后续稳定性对于滴定电极至关重要。本附录描述了一种手动检查方法，可使用pH计或滴定仪设置为连续读取毫伏值进行操作。

X1.2 这项检查的本质是用缓冲液对静止状态下的电极进行挑战，并在30秒和60秒后测量电位。快速电极在30秒内达到稳定点，且在30秒到60秒期间变化很小。根据需要使用pH 4、pH 7和pH 11的缓冲液进行此项检查。

X1.3 程序

X1.3.1 将滴定仪或pH计设置为连续读取毫伏。需配备搅拌缓冲溶液的装置，搅拌速度与滴定时相同。

X1.3.2 让电极在蒸馏水或等效去离子水中稳定1分钟。

X1.3.3 将电极从水中取出，并将其放入pH 4缓冲液中。在缓冲液接触电极的瞬间开始计时。

X1.3.4 30秒后，记录电位值。再过30秒后，再次记录电位值。两次电位值之间的差值称为漂移。

X1.3.5 对pH 7缓冲液和pH 11缓冲液重复该步骤。

X1.4 计算三个缓冲液各自的漂移量。电极响应可按以下方式判定：

漂移 < 1 优秀
1 < 流变 < 2 良好
2 <漂移<3可接受
3 <漂移<4可疑
4 漂移不可接受

X1.pH 4缓冲液与pH 7缓冲液的60秒电位差应大于162 mV，或54 mV/<pH值。斜率小于54 mV/<pH值的电极不可用于滴定。

变更摘要

D02.06分委会已确定自上一版本（D664-17）以来可能影响本标准应用的选定变更位置。（批准日期：2017年12月15日）

(1) 对第10节进行了修订。

D02.06分委会已确定自上一版本（D664-11a（2017））以来可能影响本标准应用的选定变更位置。（批准日期：2017年10月1日）

(1) 修订了6.1.6、12.1、12.5.1、12.5.2、16.1.1.1、（*2*）章节，以及修订了表1。
以及16.1.2.1。 （*3*）新增表2。

ASTM国际对本标准提及的任何项目所主张的专利权有效性不持立场。特此明确告知本标准使用者：此类专利权的有效性判定及侵权风险，均由使用者自行承担。

本标准可由相关技术委员会随时修订，且须每五年进行一次审查。若未及时修订，将面临重新批准或废止。诚邀您就本标准修订或新增标准提出意见，意见请寄至ASTM国际总部。相关意见将在技术委员会会议上认真审议，您可参与会议。若认为意见未获充分重视，可向ASTM标准委员会（地址见下文）反映诉求。

本标准由ASTM International（美国宾夕法尼亚州西康肖克肯市100 Barr Harbor Drive，邮政信箱C700，邮编19428-2959）版权所有。如需获取本标准的单次或多次复制件，可通过以下方式联系ASTM：上述地址或电话610-832-9585、传真610-832-9555，或发送电子邮件至service@astm.org；亦可通过ASTM官网（www.astm.org）获取。标准的复印权也可以从版权许可中心获得，地址：222 Rosewood Drive，Danvers，MA 01923，电话：（978）646-2600；http://www.copyright.com/