附件2

《石油产品酸值测定仪校准规范》（征求意见稿）

编制说明

一、任务来源

经湖南省市场监督管理局同意，根据2023年2月下达的《湖南省市场监督管理局关于下达2023年度湖南省地方计量技术规范项目计划的通知》（湘市监计量函〔2023〕27号）要求，由湖南省计量检测研究院负责制订《石油产品酸值测定仪校准规范》。

归口单位：湖南省市场监督管理局。

起草单位：湖南省计量检测研究院。

二、必要性分析

石油产品酸值是指中和每克石油产品中的酸性物质所需要的氢氧化钾的质量，以 mgKOH/g表示。酸值是衡量油品质量和划分油种类的主要理化指标，在国标GB19147-2016《车用柴油》中明确规定了各产品等级酸值的指标要求。在石油产品开采、运输和加工过程中，由于石油中的酸性物质可对金属设备产生极强酸性腐蚀，将大大降低油品储运装备的使用寿命，造成安全隐患。因此，在石油产品生产、运输、买卖交易过程中，酸值检测是一项必不可少的环节。2022年，随着全球“能源危机”进一步升级加剧，国家加大对石油产品的进出口监管，以应对能源短缺危机。我国作为原油进口和成品油出口大国，原料和产品质量在国际市场价格起着决定性作用，影响着我国在国际能源市场占据一席地位，而酸值含量也是原油和成品油质量评判关键指标之一，其重要性不言而喻。

目前，石油产品酸值测定主要采用手工滴定法和仪器测定两种，实验室手工滴定方式因人工测量效率低、人为误差大等缺陷已逐渐由全自动测定仪器所替代。市场上的石油产品酸值测定仪主要基于国标GB/T 7304-2014《石油产品酸值的测定电位滴定法》和[GB/T 264-1983《石油产品酸值测定法](https://std.samr.gov.cn/gb/search/gbDetailed?id=71F772D806A7D3A7E05397BE0A0AB82A" \t "_blank)》中推荐的电位滴定法和微量颜色指示剂法设计，而电位滴定法是我国石油产品酸值测定仲裁的标准方法，等同于ASTM D664-2009，因此，以该原理设计的石油产品酸值测定仪市场占有率最高，而指示剂原理设备由于其价格和使用成本低也颇受青睐。目前，在许多湖南省内重点企业的实验室如湖南华菱涟源钢铁有限公司、中车株洲电机有限公司、特变电工衡阳变压器有限公司、中石化巴陵石油化工有限公司、湖南华电常德发电有限公司等企业，石油产品酸值测定仪得到广泛应用。湖南省内石化生产和销售企业众多，由于冶炼工艺和生产批次不同，石油产品质量存在差别，因此，在石油产品出产和销售等环节中，各检测实验室都要进行包括酸值在内的各项理化参数检验，以确定符合产品等级要求。然而，各企业检测实验室使用的酸值测定仪厂家不尽相同，每个品牌制造工艺和性能参数也有较大差异，许多客户反映实验室酸值检测数据比对不上且偏差较大，导致生产、销售和使用方之间无法形成数据互认，而国家尚未颁布石油产品酸值测定仪的相关计量校准规范，鉴于缺乏有效的量值统一和溯源标准规范，现无法对实验室酸值测定设备进行有效评判，这已严重阻碍石油产业的健康、有序发展。针对湖南地区相关企业诉求，为了切实解决石油能源领域这类仪器计量溯源问题，规范和提高我省石油产品质量检测水平，推动我省能源行业的高质量发展，制定《石油产品酸值测定仪校准规范》具有切实意义。

三、现状分析

（1）国内外生产情况：经调研，石油产品酸值测定仪国内主要生产厂家有北京时代新维、上海昌吉地质仪器有限公司、华天电力、山东中惠仪器、得利特（北京）科技有限公司、武汉华电科仪电气有限公司、北京旭鑫仪器设备有限公司、山东本创仪器有限公司、山东盛泰仪器有限公司、上海韦吉电力设备有限公司、湖南慑力电子科技有限公司等30余家公司；国外生产厂家主要有日本三菱等。我省湖南慑力电子科技有限公司研发并生产石油产品酸值测定仪在行业的认可较高，在国内市场占有率处于领先地位。

（2）国内外使用情况：石油产品酸值测定仪主要应用于石油产品生产、销售和使用过程的产品检测，如石油化工冶炼、发电厂、重型工业制造等行业的检验检测实验室和质控实验室均配置该设备。据不完全统计，我省现在用的石油产品酸值测定仪已达到达50余台套，其数量仍在不断增加，企业计量需求也不断攀升，由于目前国家尚未出台该仪器的计量校准规范，缺失有效的溯源方法依据，导致该仪器使用存在巨大风险，不利于企业日常工作的有效开展。

四、参考标准/规范

1. GB/T 264-1983 石油产品酸值测定法

2. GB/T 4945-2002 石油产品和润滑油酸值和碱值测定法（颜色指示剂法）

3. GB/T 7304-2014石油产品酸值的测定电位滴定法

4. ASTM D664-2009 石油产品酸值标准试验方法 电位滴定法 Standard Test Method For Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

5. JJG 814-2015 《自动电位滴定仪》

6. JJF 1001-2011 《通用计量术语及定义》

7. JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》

8. JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》

五 编制的主要内容

石油产品酸值测定仪校准规范主要适用于电位滴定原理和颜色指示剂原理的石油产品酸值测定仪校准，本规范对仪器的计量特性指标和试验方法作了明确说明。编制校准规范主要内容如下：

**1 范围和概述**

石油产品酸值是石油产品的一项重要指标，反映了油品在开采、运输到加工冶炼过程中对金属设备腐蚀性，其定义是指中和1g石油产品所需氢氧化钾毫克数，以mgKOH/kg表示。目前，我国对石油产品酸值测定的方法标准主要有五种，按照原理分为两类。其中一类为颜色指示剂法，也就是酸碱滴定法，其原理主要为：通过乙醇等有机醇提取试样中的酸性物质，再用已知浓度的碱性标准溶液（一般为氢氧化钾/有机醇）进行滴定，测量得到试样的酸值，即GBT 4945-2002《石油产品和润滑剂酸值和碱值测定法（颜色指示剂法）种规定的标准测量方法；另一类为电位滴定法，该方法同样通过已知浓度的氢氧化钾/有机醇滴定溶液进行滴定，以电动势变化的突跃点作为滴定终点，若没有明显突跃点则以相应的碱性缓冲溶液的电位值作为滴定终点，即GB/T 7304-2014《石油产品酸值的测定电位滴定法》，该方法源于ASTM D664-2009 《石油产品酸值标准试验方法 电位滴定法》 （Standard Test Method For Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration），也是国际上公认的标准方法。国内外石油产品酸值测定仪的生产厂家的仪器产品基本均基于以上两种测量原理，以满足相应的方法标准使用要求。

本规范制定的校准方法适用于电位滴定法和颜色指示剂法两种测量原理的石油产品酸值测定仪的校准。

**2 计量特性**

本规范制定的计量特性参考了各品牌的产品主要性能技术参数和指标，并结合仪器实际应用情况，在大量试验数据作为支撑的基础上提出和制定的。

编制组选择北京时代新维测控设备有限公司、得利特（北京）科技有限公司等11各厂家生产的石油产品酸值测定仪，其中电位滴定法原理涵盖5个厂家不同型号的设备，颜色指示剂法原理涵盖6个厂家不同型号设备，测试设备包含了新出厂和已使用了一定年限的仪器，所有测试设备均采用本规范的校准项目和试验方法进行可行性验证，验证结果详见试验报告。

本规范制定的仪器计量特性主要包括电计示值误差、电计重复性、电计输入阻抗、电计输入电流、示值误差及重复性六个项目，其中电计部分计量项目仅针对电位滴定法原理的仪器开展。

**2.1 电计示值误差**

测量方法：按规范中图1要求接好线路，接通开关K，高阻R短路状态，调节pH检定仪，向被校准仪器输入标准电位信号*E*b分别0mV，±10mV、±50mV、±100mV、±200mV、±500mV、±1000mV…直仪器满量程电位值，每个点重复测量2次，计算电计示值平均值。按公式计算电计示值误差，取绝对值最大的为电计示值误差。

参考JJG 814-2015校准方法和指标设置，结合各厂家出厂性能指标，将电计示值误差建议指标设置为±5.0%FS。试验结果表明，所有试验设备的电计示值误差均控制在±5.0%FS以内。

**2.2 电计重复性**

测量方法：按规范中图1接好线路，断开开关K，高阻R接通，调节pH检定仪向被校仪器输入+600mV标准电压信号，记录电计示值*Ei*，上述操作重复10次，按公式计算电计示值重复性s*r*。

参考JJG 814-2015校准方法和指标设置，结合实际测量情况，将电计重复性指标设置为0.05%。试验结果表明，所有试验设备的电计示值误差均控制在5%以内。

**2.3 电计输入阻抗**

测量方法：按规范中图1接好线路，接通开关K，高阻R短路，调节pH检定仪，使其向被校仪器电计输入600mV电压信号，记录电计示值*E*0；断开开关K，接通高阻R，重新调节pH检定仪输出600mV电压信号，记录仪器电计示值*E*1，按照上述步骤重复操作3次，分别计算*E*0和*E*1平均值和，按公式计算电计的输入阻抗*R*d。

参考JJG 814-2015校准方法和指标设置，采用高阻值为1×109Ω进行试验，试验结果表明仪器的电计输入阻抗基本控制5.89×1011Ω~6×1012Ω之间，本规范的电计输入阻抗指标制定为大于1×1011Ω合理。

**2.4 电计输入电流**

测量方法：按规范中图1接好线路，接通开关K，高阻R短路，调节pH检定仪，使其输出零电位，记录仪器电计示值；然后断开开关K，接通高阻R，再次记录仪器电计示值，计算电计示值变化量，重复以上操作测量3次，计算3次变化量的平均值，按公式计算电计的输入电流*I*。

参考JJG 814-2015校准方法和指标设置，采用高阻值为1×109Ω进行试验，试验结果表明仪器的电计输入电流基本控制5.0×10-13A~1×10-12A之间，本规范的电计输入电流指标制定为小于6×10-12A合理。

**2.5 示值误差及重复性**

测量方法：按照仪器使用说明书要求开机预热并设置相关参数，根据仪器量程及客户要求，在酸值含量（0.05~0.2）mgKOH/g和（0.2~3.0）mgKOH/g范围内各选取一种合适的标准物质试样（后简称标准试样），按照规范附录A中推荐称样量称取标准试样，采用浓度为0.1mol/L氢氧化钾/乙醇标准溶液作为滴定液，对试样进行上机测量，每种标准试样重复测量三次，计算测量结果的平均值。低含量段的示值误差采用绝对误差表示，示值重复性采用三次测量极差表示；高含量段的示值误差采用相对误差表示，示值重复性采用相对极差表示。

参考了目前国内主要厂家的设备测量性能以及客户的使用量程情况，并结合国家现有的标准物质的量值和不确定度，将示值误差项目分为了两段测量，分别（0.05~0.2）mgKOH/g低含量段，和（0.2~3.0）mgKOH/g高含量段，有绝大部分的厂家出厂精确度的性能也是以0.1mgKOH/g或者0.2mgKOH/g进行分段指标设置，同时，编制组也经过与客户沟通交流，结合实际仪器应用情况，认为该分段设置建议合理。其中，低量程段示值误差采用绝对误差表示，指标设置为±0.02 mgKOH/g，高量程段示值误差采用相对误差表示，指标设置为±10%，该指标设置基于了大量新、老设备的实验数据而提出。

示值重复性项目共用了示值误差数据，采用极差和相对极差计算方式表示。该方法提出主要基于以下两个原因：（1）校准成本合理，石油产品酸值测定仪单次测量用样量在10mL以上，而石油产品酸值标准物质规格25mL/瓶，售价750元/瓶，若采用6次测量方式，则重复性项目校准需4瓶样品，成本太高，企业负担加重；（2）可操作性更好，采用与示值误差共用数据，一方面节省了标准物质使用量，另一方面提升了校准效率，可操作性更强。考虑到极差代替6次测量作为重复性指标的可靠性，编制组做了6次和3次测量的对比试验，发现6次重复性测量结果稍优于3次结果，但相差不大，因此本规范提出采用3次测量结果计算示值重复性，该方法提出也参考了JJF 1869-2020《石油产品倾点浊点测定仪校准规范》中示值重复性计算方法。高、低段示值重复性分别设置指标为不大于5%和不大于0.01 mgKOH/g，11个厂家测试设备均满足要求，规范的方法和指标设置合理。

六 总结

在本规范的制订过程中，编制组以国内外技术资料及相关标准、大量试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，按照相关法律法规及项目进度要求制订《石油产品酸值测定仪校准规范》。