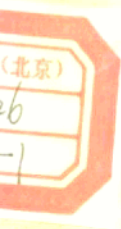


国外石油产品试验方法选编

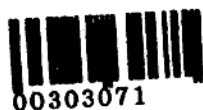
(一)

石油工业部科学技术情报研究所

一九八二年六月



TE626
003-1



前

言

为了配合各炼油厂在石油产品质量上赶超国际水平,曾于本刊1980年第2期出版了《国外石油产品规格指标及实际质量》汇编本,其中涉及石油产品共六十七类。为了便于开展工作,建立有关试验方法,现将至今尚未翻译出版的相应国外试验方法汇编成两册,第一册包括燃料油品、石蜡、沥青等有关性能试验方法;第二册包括各种润滑油及石油焦有关性能试验方法。此汇编本未列入的试验方法可查找《美国润滑油标准试验方法选编》、《IP石油及其产品标准分析和试验方法(一)》和《国外石油产品标准方法选编》。

参加本资料翻译工作的有石油一厂、石油五厂、石油六厂、兰州炼油厂、上海炼油厂、杭州炼油厂、胜利炼油厂、茂名石油公司、玉门炼油厂、抚顺石油研究所和石油化工科学研究院等单位,由石油化工科学研究院校核。

由于时间仓促和水平有限,本资料有错误之处希读者批评指正。

目 录

ASTM D1015-79	高纯度烃类冰点测定法	(1)
ASTM D1265-77	液化石油气采样标准方法	(10)
ASTM D1318-64	残渣燃料油中钠的标准试验方法	(13)
ASTM D1465-65(75)	石油蜡的粘结点测定法	(16)
ASTM D1548-63	海军专用燃料油钒含量测定法	(21)
ASTM D1657-64(76)	用压力比重计测定轻质烃比重的标准试验方法	(24)
ASTM D1754-76	热和空气对沥青材料影响的标准试验方法 (薄膜烘箱试验)	(26)
ASTM D1837-64(76)	液化石油气挥发性的标准试验方法	(30)
ASTM D1838-74	液化石油气铜片腐蚀试验法	(33)
ASTM D2784-70(75)	液化石油气中硫含量的标准试验法 (氢-氧燃烧器或灯法)	(36)
CGSB 3 GP-0-39.20	锅炉燃料油热稳定性试验方法	(44)
CGSB 3 GP-0-123.1	航空燃料中颗粒污染物的测定法	(48)
DIN 51428	柴油过滤极限值测定法	(53)
Fed-Std-791-115.1	锅炉燃料油爆炸蒸汽测定法	(58)
UTM 382-66	加利福尼亚联合油公司柴油颜色安定性试验法	(60)
ГОСТ 6667-75	航空汽油安定期测定法	(61)
ГОСТ 6994-74	轻质石油产品芳烃含量测定法 (重量法)	(63)
ГОСТ 7978-74	溶剂汽油四乙基铅含量的定性测定法	(66)
ГОСТ 17323-71	发动机燃料硫醇硫和硫化氢硫测定法 (电位滴定法)	(67)



200425236



高纯度烃类冰点测定法

ANSI/ASTM D1015-79

1. 范围

1.1 本方法适用于高纯度烃类冰点的精确测定。

注1：关于从测定的冰点来计算高纯度化合物的充分分子纯度，以及某些特殊化合物的采样和测定纯度的程序，可见ASTM D1016方法。

2. 可引用的文件

2.1 ASTM标准

D270 石油和石油产品的采样

D1016 由冰点求烃类纯度的试验

D1265 液化石油气的采样

3. 方法概述

3.1 这种由实验精确测定冰点的方法是根据对结冰或熔化的时间-温度曲线的解释而建立的。

4. 意义和用途

4.1 用本方法测定的冰点，当与D1016方法所列烃类物理常数结合使用时，可以确定该试料的纯度。了解这些烃类的纯度，对控制这些烃类的制造，对确定它们是否适于作为化学反应物，或是否适于转化成其它化学中间体或成品，往往是有必要的。

5. 仪器

5.1 冰点仪：如图1、2和3所示，包括一个结冰管，一个套在结冰管外的金属护套，一个用作冷却浴的杜瓦瓶（真空保温瓶），一个用作加温浴的杜瓦瓶，一个部件易于拆装的搅拌器和吸接管。杜瓦瓶的外壁可贴上胶带，以尽可能防止玻璃破裂引起的危险。

注2：注意——当用液氮作致冷剂时，必须防止氧在结冰管和金属护套之间凝结，以免进一步在石棉衬上结冰而堵塞空间。金属护套的侧面和底部必须开有合适的口，否则，当液态氧在密封空间蒸发时，会导致结冰管破裂。

5.2 电阻电桥：米莱型，读数从0.0001至50欧姆，每级0.001欧姆。

5.3 铂电阻温度计：精密级，有一个0℃时约为25.5欧姆的电阻，由国家标准局标定，范围-190至500℃。

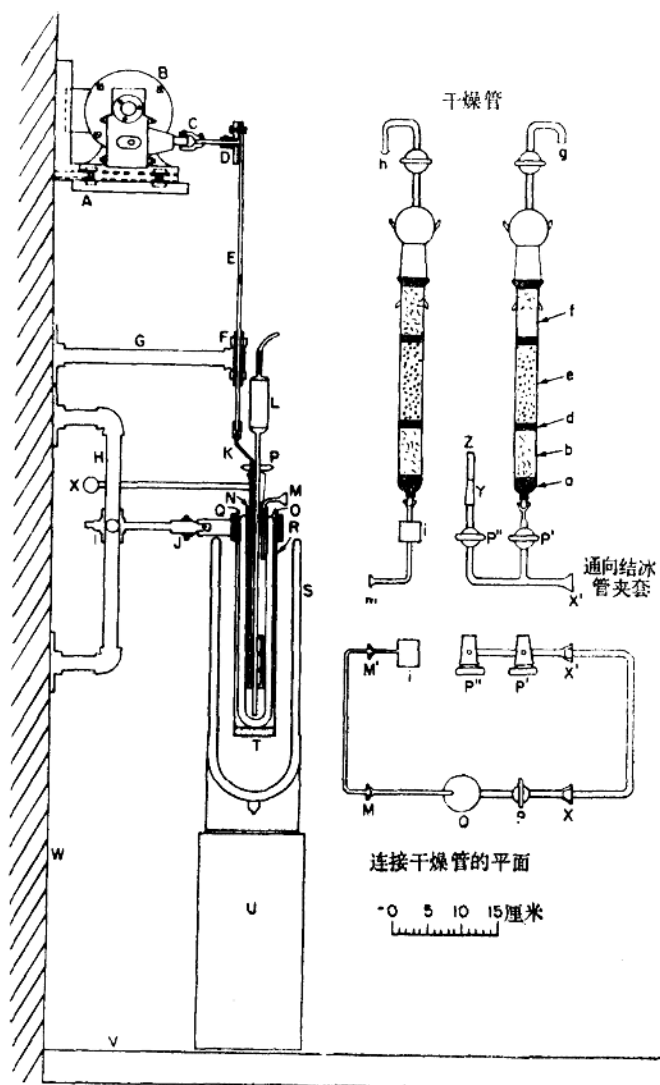


图1 冰点仪的组装

A—带有橡皮垫的马达支座；B—马达，带有减速齿轮减速至120转/分；C—联轴节（见图3）；D—转轮（见图3）；E—钢杆（见图3）；F—轴承（见图3）；G—轴承支架（见图3）；H—结冰管支架；I—可调节夹；J—结冰管夹；K—搅拌器（见图3）；L—温度计；M—干燥空气进口管，带有12/5球形接口；M'—接转子流量计的12/5球形接口；N—木塞，带孔如图，还有小孔以插接种丝；O—结冰管，带镀银夹套；P—结冰管旋塞；P'—干燥管旋塞（高真空）；P''—真空线旋塞（高真空）；Q—石棉垫圈；R—黄铜圆筒，长12 1/2英寸（317.5毫米），内径2 1/8英寸（54毫米），带有酚醛塑料垫圈，当用液氮时，金属护套的侧面和底部必须开合适的口（见注2）；当用液态空气时，金属护套应能防止烃类和液态空气接触（见注4）；S—杜瓦瓶，作冷却或加热浴用，内径约4英寸（101毫米），内深约13英寸（330毫米）；T—圆筒R的石棉垫；U—木料支座；V—桌面；W—墙；X、X'—球形接头；Y—标准金属（铜或黄铜）接玻璃的锥形接口；Z—真空泵接口；a—脱水硫酸钙，带指示剂；b—脱水高氯酸镁，粒状；d—玻璃毛隔层；e—烧碱石棉剂；f—脱水硫酸钙；g—通空气；h—通压缩空气；i—流量计，流速10~20毫升/分

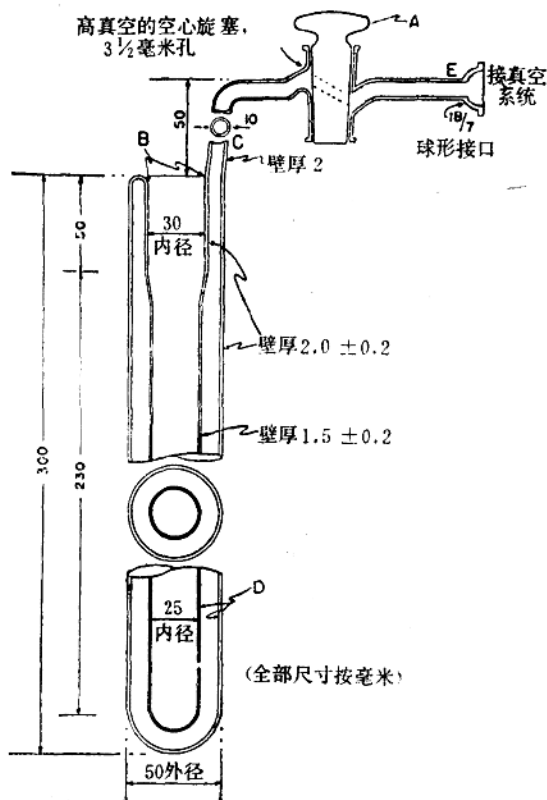


图2 结冰管详图

图3 说明

A—不锈钢圆杆；B—锌白铜管；C—销子；D—孔，直径为1/8英寸（3.2毫米）；E—黄铜转轮，有三个螺纹孔，分别离中心距离为1/2（12.7毫米）、3/4（19.05毫米）及1英寸（25.4毫米），一般安装位置为离中心3/4英寸；F—钢杆；G—固定螺钉；H—黄铜联轴节；I—钢轴；J—圆钢杆；J'—方钢杆；K—连接销；L—黄铜套筒轴承；M—钢管，1/2英寸（12.7毫米）公称尺寸；N—黄铜连接器；O—黄铜三通；P—铝；Q—双螺旋搅拌器，用1/16英寸（1.6毫米）直径的镍铬合金丝向下绕在一个9/16英寸（14.3毫米）外径的圆筒上，制成内螺旋，然后向上绕在一个外径为13/16英寸（20.7毫米）的圆筒上，制成外螺旋，两个头用银焊在一起；R—双螺旋搅拌轴和搅拌轴连接处

图2 说明

A—高真空旋塞，空心，3 1/2毫米斜孔；B—结冰管内口，此处必须光滑无不平；C—结冰管夹套斜连接体；D—结冰管夹套内壁，镀银；E—球形接口，18/7

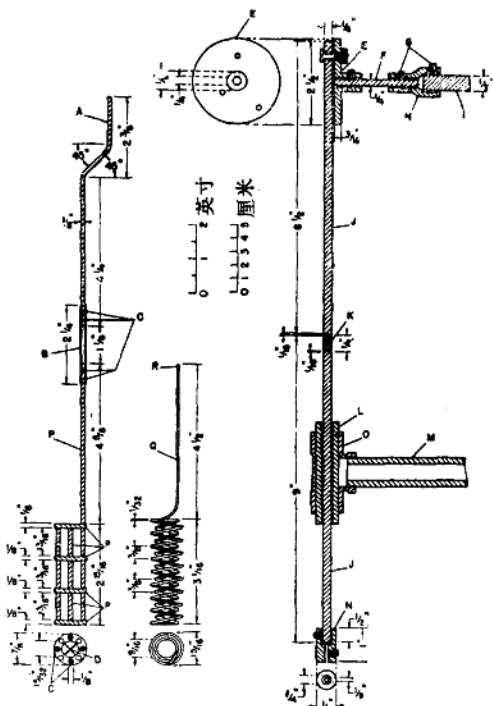


图3 搅拌组合件及支架详图

5.4 零点指示器：可以是一电流计或一微伏安培计。

5.4.1 电流计：最高精度灵敏度每米为0.1毫伏/米，一般精度灵敏度每米为0.5毫伏/米。

5.4.2 微伏安培计。

5.5 灯和刻度：任何合适的类型。

5.6 秒表或钟：最好有分和百分刻度。

5.7 高真空泵泵：在10分钟以内能把结冰管夹套抽空到0.001毫米汞柱。

5.8 接种设备：如图4所示，用于诱导结晶生成。

5.9 硅胶漏斗：如图5所示，用于过滤化合物以除去水分。仅在D 1016方法规定时才使用。

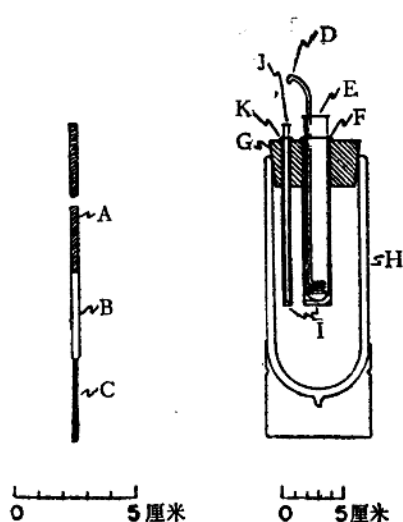


图4 诱导结晶的仪器

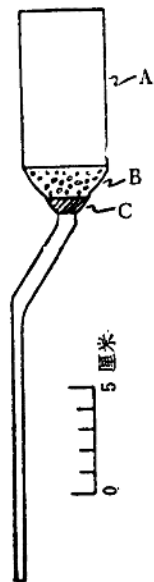


图5 硅胶漏斗

A—电木棒，直径1/8英寸（3.2毫米），长12 1/2英寸（317.5毫米）；
B—锌白铜管，一端密封于镍铬合金丝，另一端焊于电木棒；C—镍铬丝，
直径3/64英寸（1.191毫米），一端带有螺旋卷曲；D—搅拌器，直径
为1/16—1/8英寸（1.6至3.2毫米）的№16标准镍铬丝，一端有卷曲；E—派
热克斯硬质耐热玻璃试管；F—金属护套，在使用液态氮和液态空气时作防
护用，见图1符号R和注2及注4；G—带孔软木塞；H—杜瓦瓶，1品
托（0.473升）容量；I—石棉垫料；J—一端封闭的派克斯耐热玻璃管，外
径10毫米；K—金属护套，用于使用液态氮及液态空气时作防护用，见图1
符号R和注2及注4。

A—过滤漏斗，用派热克斯耐热玻璃制，带有伸出部分；B—吸附剂，硅胶，28—200目；C—玻璃毛

6. 材料

6.1 二氧化碳致冷剂：固体二氧化碳置于合适的液体中，建议用三氯乙烯。

注3：危险——固体二氧化碳：极冷（-76℃），避免接触皮肤，释放出大量气体可以使人窒息，见附件A1.1。三氯乙烯：接触后会引起伤害，见附件A1.2。使用致冷剂浴时必须要有合适的通风。

6.2 液氮或液态空气：用作致冷剂。如果容易获得，最好用液氮，因为它安全。

注4：注意——液氮和液态空气是极冷的液态气体（约零下190℃），避免接触皮肤，见A1.3及A1.4。使用液氮致冷剂时必须有适当的通风。如果用液态空气作致冷剂，所有装烃类或其它易燃物并要浸入液态空气的玻璃容器必须配上合适的金属护套。由于玻璃容器破裂而使烃类或其它易燃物和液态空气混合必然要导致强烈爆炸。如果用液氮作致冷剂，则因为没有一种烃能冷到氧的液化温度（1大气压时为-183℃）以下，在正常操作时这种现象多半不会发生，但如果仪器在相当长时间内无人照管，也可能发生。

6.3 硅胶：用于硅胶漏斗。如果由于容器破损或密封不良而使硅胶暴露于空气中，则应在使用前将硅胶置于一浅容器中，在150~205℃的温度下干燥3小时，然后趁热倒入一密闭的容器中待用。

7. 取样

7.1 从大贮罐中取样

7.1.1 圆筒法：参考D1265中关于从大贮罐用圆筒取样的规定。

7.1.2 开口容器法：参考D270中关于从大贮罐用开口容器取样的规定。

8. 测温系统的校正，电阻读数换算成温度

8.1 电阻电桥的校正：米莱型电桥应每隔一定时间进行一次校正，通过测定一个相应的外加电阻，与电桥电阻相比较。

8.2 电阻温度计的校正：这种铂电阻温度计附有四个经国家标准局确认的校正常数，即 R_0 、 C 、 δ 及 β ，用于在-190℃至500℃范围内把温度计的电阻换算成符合国际温度标度的温度。如果温度计结构良好并退过火，则常数 C 、 δ 及 β 不会随时间而发生显著变化，但 R_0 值可能有少许变化。

注5：国际实用温度标度——在1968年采用了新的国际实用温度标度，取代了1948年以来沿用的老温度标度。1948年的国际实用温度标度是根据氧的沸点、硫点、冰点和沸点制定的。1968年的国际实用温度标度是根据水的三相点、锡点、锌点和氧的沸点制定的。这两种温度标度的差值 $T_{68}-T_{48}$ 是不同的。在100℃以上，此差值为正值；在100℃以下，此差值可以是正值，也可以是负值。

如果按D1016方法，用测得的冰点来确定纯度，则所测得的冰点 t_i 和纯物质的冰点 t_f 必须采用同一温度标度。D1016中给出的 t_f 值是1968年的国际实用温度标度。因此，如果测定 t_i 时使用的温度计是按1948年国际实用温度标度标定的，则必须换算到相当于1968年国际实用温度标度的值。这可用表1中相应的校正值进行换算。

8.3 冰点的校核：经常性的测量（至少每月一次）应当在指定的电阻电桥上测定铂温度计在冰点时的电阻。此值应与确认的 R_0 值相差不大。如果差值变大（近0.001欧姆），应当检查电桥。如果电桥没发生变化，则原因在温度计，应当重新校正温度计。

8.4 电阻读数换算成温度：当测量一些冰点不同的物质时，可以把指示的电阻 R 和这一范围内所对应的温度值列一个表，以节约时间。对从-190℃到50℃和从50℃到290℃范围，每一度温度对应的电阻值随着温度的连续变化有所不同（这是允许的），作为线性插入，可以很容易地把它列在一张300×400毫米的纸上。从温度值 t 来计算电阻 R 时，可按下面公式之一进行：

当温度低于0℃时，

$$R = R_0 \{1 + Ct[(1 + 0.01\delta) - 10^{-4}\delta t - 10^{-8}\beta(t - 100)t^2]\} \quad (3)$$

当温度高于 0℃ 时:

$$R = R_0 \{1 + Ct[(1 + 0.01\delta) - 10^{-4}\delta t]\} \quad (4)$$

其中:

t = 已知温度, °C, 按国际温标 (见注5);

R = 在 t 温度时温度计的电阻, 欧姆;

R_0 = 在 0℃ 温度时温度计的电阻, 欧姆;

C 、 δ 和 β = 国家标准局确认的该铂温度计的常数。

表1 1968年与1948年国际实用温度标度的差值 ($T_{68} - T_{48}$)

$T_{68}, ^\circ\text{C}$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90	-100
-100	0.022	0.013	0.003	-0.006	-0.013	-0.013	-0.005	0.007	0.012	...	...
-0	0.000	0.006	0.012	0.018	0.024	0.029	0.032	0.034	0.033	0.029	0.022
$t_{68}, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0.000	-0.004	-0.007	-0.009	-0.010	-0.010	-0.010	-0.008	-0.006	-0.003	0.000
100	0.000	0.004	0.007	0.012	0.016	0.020	0.025	0.029	0.034	0.038	0.043
200	0.043	0.047	0.051	0.054	0.058	0.061	0.064	0.067	0.069	0.071	0.073
300	0.073	0.074	0.075	0.076	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.076	0.076
400	0.076	0.075	0.075	0.075	0.074	0.074	0.074	0.075	0.076	0.077	0.079
500	0.079	0.082	0.085	0.089	0.094	0.100	0.108	0.116	0.126	0.137	0.150
600	0.150	0.165	0.182	0.200	0.23	0.25	0.28	0.31	0.34	0.36	0.39
700	0.39	0.42	0.45	0.47	0.50	0.53	0.56	0.58	0.61	0.64	0.67
800	0.67	0.70	0.72	0.75	0.78	0.81	0.84	0.87	0.89	0.92	0.95
900	0.95	0.98	1.01	1.04	1.07	1.10	1.12	1.15	1.18	1.21	1.24
1000	1.24	1.27	1.30	1.33	1.36	1.39	1.42	1.44	...	...	...

9. 测定结冰曲线的一般步骤

9.1 在不装致冷剂和无样品情况下组装仪器但可用无二氧化碳和水的空气流, 流速为 10~20 毫升/分。用无二氧化碳和水的空气流充入结冰管的夹套中。

9.2 根据需要, 操作者必须做好准备, 当温度降到样品冰点以下时, 尽快诱导样品结晶 (以防止过冷)。有时可以在适当时间在样品中插入一根保持适当低温 (接近 0℃、-80℃ 或 -180℃) (图4J) 的小棒 (图4ABC), 以诱导结晶。有时可以在适当时间通过小棒的卷曲端 (图4ABC) 在样品中放入样品的结晶体, 以诱导结晶。在诱导结晶时, 冷棒 (带或不带结晶体) 应浸入结冰管内的样品中 2 秒钟左右 (必要时每隔 2 或 3 分钟重复一次)。诱导用的结晶体是将几毫升样品放在一个嵌在薄金属的小试管里, 再浸入温度低于该样品冰点的致冷剂中而制取的。产生了一种液体和结晶体的糊状物。湿的结晶体粘附在小棒的螺旋卷曲体 C (图4ABC) 上, 将小棒升到试管 E 中的液面上方, 用一软木塞将其固定在一定位置, 直至需要放晶体时为止。

9.3 用适当的致冷剂将结冰管外的杜瓦瓶装满, 暂时将温度计和塞子拔出, 倒入样品 (通常用量为 50 毫升)。如果样品为液体, 用一吸管吸入; 如果样品为气体, 则将冷冻的液体样品通过疏液器 (D1016 图 1 中的 E) 的阳面锥形引出口倒入。方法 D1016 中规定, 样品通过硅胶过滤脱除水分后直接倒入结冰管 (图 1 中的 O)。所用漏斗的详图见图 5。每次测定结冰或熔化曲线时, 样品熔化后必须从结冰管中移出样品, 通过硅胶过滤以除去水分, 再倒入一只干燥的结冰管中。当样品在室温下易挥发或呈气态时, 在导入样品前要先冷却结冰管, 以尽量减少蒸发损失。连续将空气 (不含二氧化碳和水分) 通入结冰管, 以防止水分进入。开动

搅拌器，将样品冷到离冰点 15°C 范围内，然后抽空结冰管夹套。

9.4 每隔 $0.02\sim 0.05$ 欧姆(约 $0.2\sim 0.5^{\circ}\text{C}$)的间隔，观察时间和温度计的电阻，以测定冷却速度，冷却速度随结晶管夹套的压力减小而连续变化。当达到所要求的冷却速度时，必须仔细塞紧结冰管的塞子。如果冷却速度变得过慢时，同样可以用从 P' 和 P 处(图1)放进空气(不含二氧化碳和水)的方法来增大压力和冷却速度。在结晶点以上 $5\sim 10$ 度范围内，当冷却速度达到每 $1\sim 3$ 分钟下降一度时，立即塞紧控制结冰管夹套的塞子(随着所测物质的不同，最合适的冷却速度也是各不相同的)。

9.5 当温度降到预期的冰点以上 5 度时，记录时间到 1 秒(或 0.01 分)，这时，温度计的电阻等于 0.1 欧姆或 0.05 欧姆。在适当的时候(见9.2)诱导结晶。结晶开始时伴有液体冷却的暂停，当从过冷中完全恢复之后，每相隔一分钟记录一次电阻。如果使用电流计，同时记录电流计在高灵敏度和无电流通过时的刻度。这些实测和电流计的灵敏度(每毫米刻度的欧姆读数)一起，可得灵敏度接近 0.0001°C 。用微伏安培计测得的灵敏度大致相同。继续测定直到搅拌器开始工作。然后关掉搅拌器。几分钟后(当获得一个稳定的速度后)，用一转换开关，交替地按固定的时间间隔(一分钟左右)，记录一次 N 和 R 的读数。从一张数值和时间对照图上确定任一给定时间的两值之差。

10. 确定熔化曲线的一般步骤

10.1 确定熔化曲线的步骤完全同第9节所述搅拌器开始工作前的结冰曲线。当搅拌器显示出工作信号时，通过转换开关，把 N 和 R 读数作一对比，方法如9.5所述，只是搅拌器仍继续工作。当搅拌变得十分明显时，结冰曲线(搅拌器仍运转)变为熔化曲线。熔化的能量来自以下两个途径：(1)用升温浴代替致冷浴，同时夹套被抽空一定时间($3\sim 10$ 分钟)，结冰管塞子是盖紧的，(2)致冷浴不动或用升温浴代替，夹套尽可能抽空，在整个熔化曲线过程期间将结冰管塞子打开，使之与真空系统相连。在这种情况下，夹套的导热率非常小，致使搅拌的能量能供给熔化所需要的能量。象结冰曲线一样，继续沿着熔化曲线的平衡区段测定时间和电阻。在样品完全熔化时，电阻变化的速度出现一个明显的突变，这时每隔 0.05 欧姆(0.5°C)测一次时间。在温度升到冰点以上 $5\sim 10$ 度时，实验结束。

11. 从结冰曲线评定冰点

11.1 为了确定零时间(即无过冷的情况下开始结晶的时间)，作一个包括液体冷却线和结冰线平衡部分的时间-电阻的预备曲线图。如图6所示，该曲线的时间刻度采用 10 毫米相当于 1 分钟，电阻刻度(25 欧姆温度计)采用 10 毫米相当于 0.02 欧姆(0.2°C)。零时间是通过在该图上延长结晶曲线的稳定区段使之和液体冷却线相交而得的。

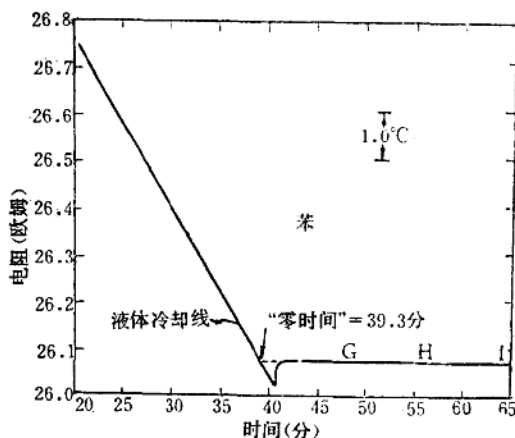


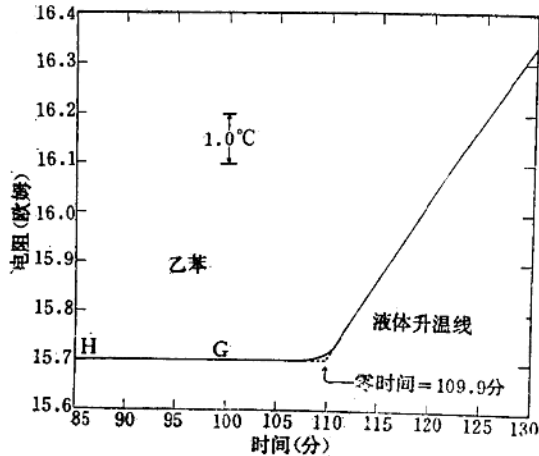
图6 由实验测定苯的零时间的时间-温度冷却曲线

注：纵坐标为铂电阻温度计的电阻(欧姆)，横坐标为时间(分钟)。GHI为结冰曲线的平衡区段。零时间为液体冷却曲线和GHI延长线的交点。温度坐标放大后的相同数据如图7。

11.3 在F点所获得的电阻值，经过用N和R读数差值的一半校正，经过电桥零校正（适当标定校正电桥线圈），必要时再经过冰点校正，然后换算成摄氏温度。

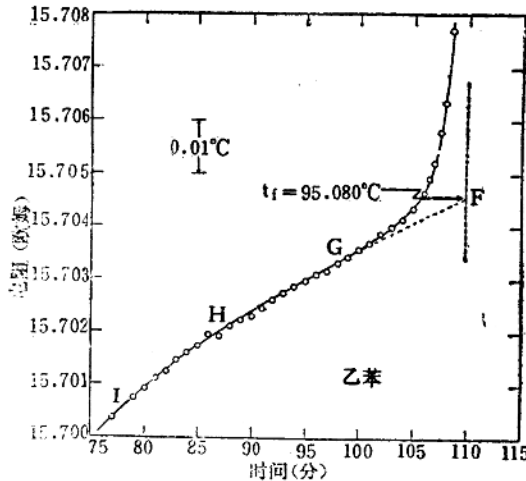
12. 从熔化曲线评定冰点

12.1 从时间-电阻预备图（和第11节结冰曲线相同）确定零时间，该图包括熔化曲线的平衡区段及液体升温线，见图9。通常是将此图上熔化曲线的平衡区段延长，与液体升温线的延长线相交即可求得零时间。



注：纵坐标为铂电阻温度计的电阻（欧姆），横坐标为时间（分）。HG 是升温曲线平衡区段。HG 的延长线和液体升温线的反向延长线的交点即为零时间。温度坐标放大的相同数据如图10。

图9 由实验测定乙苯零时间的时间-温度升温曲线



注：IHG为升温曲线的平衡区段，冰点F的确定如正文所述及图8所示。此图数据和图9相同。

图10 测定乙苯冰点的时间-温度升温曲线

12.2 冰点F的确定，除按如图10所示向右作几何延长线外，其余和结冰曲线情况完全相同（见图8）。

12.3 按第11节所述把电阻换算成温度。

13. 精密度

注7: 本试验的精密度不是根据RR; D02-1007得到的。

13.1 结果与平均值之差应不大于下列数值:

	重 复 性 (同一个操作者和仪器)	再 现 性 (不同操作者和仪器)
冰点, °C	± 0.005	± 0.015

注8: 精确的数值是用电流计测得。用微伏安培计预期可得相同结果。对于很不纯的样品, 对于液-固相平衡建立得很慢的化合物, 以及对于冰点降低常数 Δ 很小的化合物, 误差将比较大。

附 录

A1. 防备事项说明

A1.1 二氧化碳(固体): 危险: 极冷 (-76°C)。释放大量气体可能会引起窒息。与皮肤接触会引起烧伤和(或)冻伤。蒸汽能与热的镁合金和铝合金剧烈反应。使用时要配有足够的通风。避免与皮肤和眼睛接触。不能品尝。不能放在密闭的或带塞的容器中。如无足够的通风条件, 不能进入贮存地区。

A1.2 三氯化乙烯: 警告: 吸入会有害, 高浓度吸入会引起不省人事或死亡。避免长时间或屡次呼吸蒸汽。使用时要配有足够的通风。不能内服。避免长时间或屡次接触皮肤。不能进入眼睛。

A1.3 液氮: 危险: 极冷 (约 -190°C)。释放气体可能会引起窒息。与皮肤接触会引起烧伤或冻伤或二者均有。使用时要配有足够的通风。避免与皮肤和眼睛接触。不能品尝。不能放在密闭的或带塞的容器中。

A1.4 液体空气: 危险: 极冷 (约 -190°C)。与皮肤接触会引起烧伤或冻伤或二者都有。避免与皮肤和眼睛接触。不能品尝。不能放在密闭的或带塞的容器中。

(杭州炼油厂科学技术情报室供稿, 杨大芬校)

液化石油气采样标准方法

ANSI/ASTM D1265-77

1. 范围

1.1 本方法适于作为用容器而不是用实验室试验仪器采取液化石油气如丙烷、丁烷或其混合物具有代表性试样的方法。本法适用于进行D 1835规格所要求的液化石油气全部常规试验的代表性试样采样, 不适用于用气相色谱法分析液化石油气和丙烯浓缩物的D 2163法分析的

采样。本方法不宜作为进行组成分析的试样采样之用。进行组成分析必须用防止成分改变的采样方法。

注1,D-2委员会现正在研制一种适用于组成分析的液化石油气采样标准方法。

2. 方法概述

2.1 液态试样由其来源移入试样容器的方法是先冲洗容器,然后将液体装至占其容量的80%。

3. 一般须知

3.1 采取具有代表性的试样要求尽很大努力,尤其是被采样的物料是液化石油气混合物。必须考虑下列因素:

3.1.1 只能采取液态的试样。

3.1.2 当确知被采物料主要由一种液化石油气组成时,可以从容器中的任何一部分采取液态试样。

3.1.3 当被采物料已确保搅拌均匀时,液态试样可从容器中的任何部分采取。

3.1.4 由于液化石油气容器结构的细节很不相同,因此难以规定用同一种方法采取非均质混合物的代表性试样。如用搅拌使混合物达到均匀不切实际时,可按缔约双方的协议方法采取液体试样。

4. 采样

4.1 采样说明不可能把所有情况都说得很清楚。必须要有取样员的技能、取样经验和判断力作为补充。必须有极为小心和好的判断力来保证试样能代表物料的一般特性和平常状况。因取样还有危险性,液化石油气应由通晓必要安全防护措施的人员或在其监督下进行采取。

注2,含有腐蚀性化合物或硫化合物的试样应用配有不锈钢阀的不锈钢容器取样;否则,例如测定硫醇和硫化氢时,可能会产生错误的结果。

5. 仪器

5.1 试样容器:应使用能保证最大安全并对所取试样能抗腐蚀的一种型式的金属试样容器。容器的尺寸根据实验室试验需要试样量而定。如容器须被运输时,它必须符合税则第10号颁布的“易爆物品和其它危险物品,易燃化学品运输条例”和其附则及再版本的规定。试样容器可以是单阀型或双阀型,也可装有排出管。典型的试样容器如图1所示。

5.2 试样输送管:要求由不能渗透所取试样的铜、铝管或其它金属软管制成。最合用的输送管是在试样容器一端装有两个阀(图1),一个控制阀A和一个排空阀B。

采 样 步 骤

6. 冲洗试样输送管

6.1 将输送管的两端与产品源和试样容器的入口阀C牢固地连接。关上图1所示的控制阀A、排空阀B和入口阀C。打开通产品源的阀,并打开控制阀A和排空阀B,以冲洗输送管。

7. 冲洗试样容器

7.1 单阀试样容器:打开入口阀C,将试样部分地注满单阀容器。关闭控制阀A,通过排空阀B放出一部分汽相试样。将容器倒置,并通过排空阀B以液态放出试样的残余部分。至少重复三次这样的冲洗操作。

7.2 双阀试样容器：在图1所示双阀容器竖立时，出口阀D在顶部位置，关闭排空阀B和入口阀C，打开控制阀A。打开入口阀C，缓慢地打出口阀D，让试样部分地充入试样容器。关闭控制阀A，让部分试样以汽相通过出口阀D逸出。关闭出口阀D，并打开排空阀B，放出残留的液相试样。重复此冲洗操作至少三次。

8. 试样的转移

8.1 关闭排空阀B，打开控制阀A和入口阀C，将试样充满容器。关闭入口阀C及通试样源的阀。打开排空阀B，在完全卸压后，拆卸连接于产品源和试样容器的输送管。在以后装运试样容器的过程中直至按9.1.1或9.1.2步骤进行操作之前，如果发现有泄漏或任一阀被打开，该试样应予舍弃。

9. 试样的排出

9.1 取得试样后，立即使试样容器达到20%的排出量，做法如下：

9.1.1 重量法：称量装满的容器，减去其皮重，确定按容积20%排出量所必须排掉的产品重量。使容器处于液相物料能被排出的位置，稍微打开入口阀C，放出这一数量的试样。

注意：如果容器不能立即称量，应放出少量试样，以防止由于温度升高使试样膨胀而产生过大压力。

9.1.2 排出管法：如果试样容器装有适当长度（可排掉20%排出量）的排出管，把容器置于竖立位置，立即稍微打开入口阀C。让过量的液体逸出，一旦发现有蒸汽出现，立即关闭此阀。如果没有液体逸出，该试样应予舍弃，并重新装灌容器。

10. 泄漏检查

10.1 在排除过量液体使剩下的试样只有80%后，把容器浸入水浴中以检查泄漏。在采样操作的任一时间内，如发现泄漏，则试样应予舍弃。在另一次取样之前应修复或更换泄漏的容器。

11. 试样的管理

11.1 试样尽可能快地置于荫凉的地点。保留于这一地点直到整个试验完成为止。舍弃有泄漏容器中的任何试样。把容器装在一个合用的板条箱内或用一防护罩来保护容器的阀，以避免阀的偶然打开或捣损。

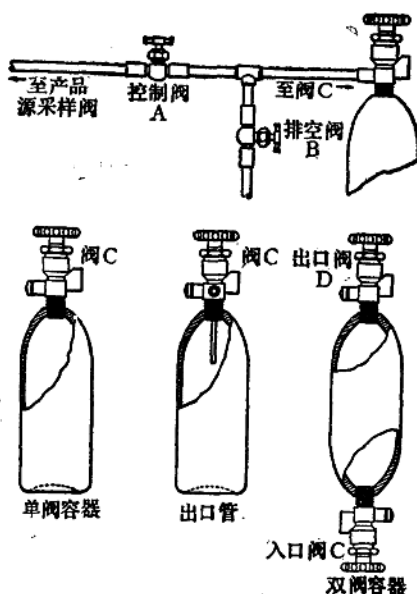


图1 试样容器和输送管

(茂名石油公司供稿，江楠济校)

残渣燃料油中钠的标准试验方法

(火焰光度法)

ANSI/ASTM D1318-64 (1978年重新审定)

(西德标准DIN51797)

1. 范围和应用

1.1 本方法适用于利用火焰光度计测定残渣燃料油中的钠含量。此法在低范围内的精确度限定它适用于含钠量大于5 ppm的试样。残渣燃料油中的其它元素通常对其测定不干扰。

2. 方法概述

2.1 称重的试样在控制条件下被还原为含碳的灰分，残炭在550℃的马弗炉中加热除去，溶解灰分，并稀释至一定体积，用火焰光度计测定钠含量。

3. 仪器

3.1 火焰光度计：能在589纳米下分离钠电子对，并能稳定地获得重复测量值，即在钠含量2~20ppm范围内变化不超过平均值的5%。

3.2 铂皿：100毫升容量，深度约35毫米。

3.3 电马弗炉：能在200~600℃可变范围内工作，温度能保持在 $550 \pm 50^\circ\text{C}$ 。

4. 试剂

4.1 试剂纯度：在整个试验中应使用试剂级化学品。除非另外指明，全部试剂都要符合美国化学学会分析试剂委员会所规定的规格（只要能得到该规格）。也可使用其它级别的试剂，但首先要有足够高的纯度，使用时要不降低测定的精确度。

4.2 水的纯度：除非另外指明，凡涉及水均指蒸馏水或相同纯度的水。

4.3 盐酸（比重1.19）：浓盐酸（HCl）。

4.4 盐酸（1+9）：1份体积的HCl（比重1.19）与9份体积的水相混合。

4.5 氢氟酸（48%）：浓氢氟酸（HF）。

4.6 钠标准溶液（1000毫克Na/升）：将 3.088 ± 0.005 克干燥的硫酸钠（ Na_2SO_4 ）溶解于水中，在一只容量瓶中稀释至1升。贮存在聚乙烯瓶中。

4.7 硫酸（1+1）：将1体积的浓硫酸（ H_2SO_4 ，比重1.84）边搅拌边小心地加入1体积的水中。

5. 标定

5.1 稀释含钠溶液（1000毫克Na/升），使之得到含钠为2、4、6、8、10、12、15、18和20毫克/升（亦即相当于ppm）的溶液。将所有稀释的钠液贮存在聚乙烯瓶中。

5.2 按制造商说明书准备火焰光度计以供使用。按制造商提出的要求，小心调节供火焰燃烧使用的气体压力，使之达到最佳控制状态。在所用仪器最佳范围的大约中心处选择一个标准。当在这个中间范围标准喷雾时，同时调整波长选择器，至钠电子对在589纳米处具有最大灵敏度，并调节仪器所有的控制器，使其工作性能最佳。最后，调节灵敏度控制，以取得

合适的刻度读数。

5.3 喷雾每一种标准溶液，并记下各自的相应刻度。在每次确定标准后，都要重复检查按5.2节所选择的中间范围标准，以确定火焰光度计工作是否正常。如果需要，可作必要的调整，并重定标准。

5.4 根据钠毫克数/升与刻度读数，绘制一工作曲线。

6. 取样

6.1 取一透明、洁净的玻璃品脱瓶，预先用HCl(1 + 9)清洗二次，用水清洗一次并干燥，供从大量油料或装置流出口取样用。获取一有代表性的试样，但不要充满瓶子的 $\frac{2}{3}$ 以上。对粘稠试样应加温，直至其能很好地混合。搅拌沉淀的任何物质，并在试样称重前，要摇动3分钟。

6.2 对大多数仪器所用的最佳试样量是含钠0.5—1.0毫克。试样量估算如下(注1)：

试样量，克 = 750/估计的钠含量，ppm

注1：试样中最大钠含量可从其灰分值估算而得。例如，灰分为0.01%，则含钠肯定小于0.005% (50ppm)。如果没有样品钠含量范围的大概估计值，更简便的是可称取大数量样品，例如60克，因为此方法提供了比标准更浓的样品溶液的稀释方法。

7. 步骤

试样准备：

7.1 将适量试样(6.2)称入于一完全洁净的、干燥的100毫升铂皿中，至少称准至样品的百分之一(注2)。大于75克的试样需第二次装铂皿；对这种样品，可以试样瓶最初和最后的重量之差作为试样重量。将含有燃料油的铂皿放置在支撑好的石英三角架上，用一煤气喷灯加热直至皿内油料点燃，并立即燃烧(注3)。按此法用喷灯继续加热，试油以均匀的中速进行燃烧。燃烧停止后，仅留下灰分和炭质。对于大于75克的试样，使该铂皿冷却，用另外摇匀的试样充满铂皿约 $\frac{2}{3}$ ，如上述一样燃烧。

注2：试验中取用铂皿只可用铂尖钳，不可用手指接触。每次称重前，用干净的驼毛刷小心地除去器皿底部的灰尘。

注3：如果试样含有明显数量的水，加热时会发生飞溅，可在加热前加入几毫升的乙醇(95%)或异丙醇(99%)。空白试验时也要用醇。

7.2 将器皿在不大于200℃下置于马弗炉中(注4)缓慢升温至550℃±50℃，马弗炉门微开，直至皿内仅残存少量炭质，然后关上炉门并继续燃烧直至无炭质可见。

注4：铂皿应置于马弗炉底板上的石英板或石英三角架上。要特别留心操作，以免炉顶、炉壁和炉门有粒尘沾污试样。初期燃烧时，必须小心调节马弗炉门的开度，以便气流进入炉内不致过量、过多的空气流会引起炭质燃烧温度过高，也可能导致皿内灰分的损失。

7.3 将铂皿冷至室温，加1毫升H₂SO₄(1+1)和约1毫升HF至铂皿中(注5)，在通风柜中使之蒸发干燥，再将铂皿放回550±50℃的马弗炉中15分钟。

注5：除非硅被除去，在不溶性残渣中吸留的钠将使结果偏低。

7.4 冷却铂皿，用约10毫升水冲洗其内部，并用滴管滴加二滴H₂SO₄(1+1)。在蒸汽浴上加热铂皿，以影响钠盐的溶解，直至残留约1毫升的液体。再从蒸汽浴移开，加5~10毫升水，用酸洗滤纸或酸洗烧结玻璃滤器将溶液滤进一个100毫升容量的烧瓶中。洗涤铂皿并用水过滤，收集洗涤水于该容量烧瓶中。用水稀释至100毫升并混合。若灰化了的试样已知