

汽油氧化安定性的测定 诱导期法

警告——本标准的应用可能涉及某些有危险性的材料、操作和设备。但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本标准之前有责任制定相应的安全和防护措施,并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了在加速氧化条件下汽油氧化安定性的测定方法。

本标准适用于车用汽油、车用乙醇汽油调合组分油和车用乙醇汽油等产品。

注:用测定潜在胶质的方法测定汽油的氧化安定性,可参考 SH/T 0585。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 514—2005 石油产品试验用玻璃液体温度计技术条件

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 20878—2007 不锈钢和耐热钢 牌号及化学成分

ASTM E1 ASTM 玻璃液体温度计规格(Specification for ASTM liquid in glass thermometers)

IP 石油和有关产品分析试验方法标准汇编 附录 A IP 标准温度计规格(IP Standard methods for analysis and testing of petroleum and related products—Appendix A: Specifications—IP standard thermometers)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

转折点 break point

压力-时间曲线上的一点,在这点之前的 15 min 压力降达到 14 kPa,在这点之后的 15 min 压力降不小于 14 kPa,这一点就是转折点。

3.2

诱导期 induction period

从氧弹放入 100 °C 浴中至转折点之间所经过的时间,以分(min)表示。

4 方法概要

试样在氧弹中氧化,此氧弹先在 15 °C~25 °C 下充氧气至 690 kPa~705 kPa,然后在 98 °C~102 °C 条件下加热。按规定的时间间隔读取压力,或连续记录压力,直至到达转折点。试样到达转折点所需要的时间即为试验温度下的实测诱导期。由此实测诱导期可以计算 100 °C 时的诱导期。

警告——除其他注意事项外,由于氧弹可能爆破、破裂,因此操作氧弹时应在合适的安全防护罩下进行以提供安全保护。

5 方法应用

诱导期可表示车用汽油在贮存时生成胶质的倾向。但在不同的贮存条件下和对不同的汽油,其诱导期和在贮存时生成胶质的相关性可能有显著差别。

6 仪器

6.1 氧弹、玻璃样品瓶和盖子、附件、压力表和氧化浴

要求见附录 A。

6.2 温度计

温度范围在 95 °C ~ 103 °C,规格应符合 GB/T 514—2005 中 GB-60 号或 ASTM E1 中 22C、IP 24C 的要求。

注:对于其他温度范围合适的感温装置,如热电偶、铂电阻温度计,如果能提供相当的或更好的准确度和精密度,也可以代替 6.2 中要求的温度计。

6.3 量筒

量筒:50 mL。

7 试剂和材料

7.1 甲苯:分析纯,或纯度 $\geq 99\%$ 。

警告——甲苯有毒,为挥发性碳氢化合物,吸入其蒸气或皮肤接触其液体均会吸入体内。应避免皮肤接触甲苯,并在良好的通风条件下使用。

7.2 丙酮:化学纯。

7.3 胶质溶剂:等体积甲苯和丙酮的混合物。

7.4 氧气:纯氧,或纯度 $\geq 99.6\%$ 。

8 取样

取样应按照 GB/T 4756 的要求进行。含锰汽油取样时要避光。

9 准备工作

9.1 用胶质溶剂洗净样品瓶中的胶质,再用水充分冲洗,并把样品瓶和盖子浸泡在清洁剂中。衡量清洁剂种类和清洗条件是否满意的标准是和以下方法相比较:用强氧化剂浸泡至少 12 h,例如,强氧化剂可以选择铬酸、过硫酸铵溶在浓硫酸中的溶液(浓度约 8 g/L),或者仅用浓硫酸,然后分别用自来水、蒸馏水和丙酮洗涤。可以用目测外观的方法和在试验条件下玻璃器皿的加热质量损失来进行比较。玻璃器皿表面不能有污点和微粒,玻璃器皿的质量差不能超过 ± 0.5 mg。清洁剂清洗可以避免与腐蚀性铬酸溶液相关的潜在危险及不便,上述清洗过程可以作为强氧化剂清洗方法之外的可选方法。

警告——铬酸洗液作为一种强氧化剂,是公认的致癌物。使用时切勿溅到眼睛内、皮肤和衣服上,

以免引起严重烧伤。铬酸洗液与有机物接触会着火,使用时在良好的通风条件下进行,存放时要保持密闭,应避免放出蒸气或雾。其他强氧化剂也具有腐蚀性,使用时也应注意以上内容。

9.2 用不锈钢镊子从清洗液中取出样品瓶和盖子,而且以后只能用镊子操作。先用自来水,再用蒸馏水充分洗涤,最后在 100 °C~150 °C 的烘箱中至少干燥 1 h。

9.3 倒净氧弹里的汽油,先用一块干净的、被胶质溶剂润湿的布,再用一块清洁的干布将氧弹内部和密封垫擦净。从弹柄中取出填杆,用胶质溶剂仔细地清洗掉弹柄、填杆和针型阀里的胶质或汽油。在每次试验之前,氧弹、阀和所有连接管线都应进行充分干燥。

警告——在前期试验中产生的挥发性过氧化物积聚在装置中,会产生潜在的爆炸环境。因此,在每次试验结束后的清洗过程中,要特别小心,保证填杆、弹柄和针形阀中没有这些过氧化物。

10 试验步骤

10.1 使氧弹和汽油样品的温度达到 15 °C~25 °C,把玻璃样品瓶放入弹内,并加入 50 mL±1 mL 试样。或者,先将 50 mL±1 mL 试样倒入玻璃样品瓶中,再将玻璃样品瓶放入弹内。盖上样品瓶,关紧氧弹,并缓慢通入氧气直至弹体内压力达到 690 kPa~705 kPa 时止。让氧弹里的气体慢慢放出以冲走弹内原有的空气(要缓慢、匀速地释放氧弹内的压力,释放时间不少于 2 min)。再缓慢通入氧气直至弹体内压力达 690 kPa~705 kPa,并观察泄漏情况,对于开始时由于氧气在试样中的溶解作用而可能观察到的快速的压力降(一般不大于 40 kPa)可不予考虑。如果在以后的 10 min 内压力降不超过 7 kPa,就假定为无泄漏,可进行试验而不必重新升压。

10.2 把装有试样的氧弹放入剧烈沸腾的水浴或带有机械搅拌的其他液体浴中,应小心避免摇动,并记录浸入液体浴的时间作为试验的开始时间。维持液体浴的温度在 98 °C~102 °C。在试验过程中,按时观察温度,读至 0.1 °C,并计算其平均温度,修约至 0.1 °C,作为试验温度。连续记录氧弹内的压力,如果用一个指示压力表,则每隔 15 min 或更短的时间记一次压力读数。如果在试验开始的 30 min 内,泄漏增加(由 15 min 内稳定压力降超过 14 kPa 来判断),则试验作废。继续试验,直至达到转折点,即在这点之前的 15 min 压力降达到 14 kPa,在这点之后的 15 min 压力降不小于 14 kPa。另外,如果试样有具体的产品规格要求,当试验超过了相应的观察时间,但转折点仍未出现,那么根据需要可以停止试验,报告按第 12 章要求给出。

注:如果试验地区的大气压长期低于 101.3 kPa,则允许往水里加较高沸点的液体,如乙二醇,使液体浴的温度维持在 98 °C~102 °C。如果液体浴中液体不是水,则要保证此液体与氧弹中的密封圈相容。

10.3 记录从氧弹放于液体浴中直至到达转折点的分钟数,将其作为试验温度下的实测诱导期。

10.4 将氧弹从液体浴中取出,在空气或温度不高于 35 °C 的水中将其在 30 min 内冷却到接近室温。然后通过连接氧弹的管线慢慢地放掉氧弹内的压力,释放速度不能超过 345 kPa/min。清洗氧弹和样品瓶,为下次试验做好准备。

11 计算

11.1 从氧弹放于浴中直至到达转折点所需要的分钟数为试验温度下的实测诱导期。

11.2 试样 100 °C 时的诱导期计算方法:

当试验温度高于 100 °C 时,则试样 100 °C 时的诱导期 t (min) 按式(1)计算:

$$t = t_1 [1 + 0.101(t_a - 100)] \quad \dots\dots\dots (1)$$

当试验温度低于 100 °C 时,则试样 100 °C 时的诱导期 t (min) 按式(2)计算:

$$t = \frac{t_1}{1 + 0.101(100 - t_b)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

t ——试样 100 °C 时的诱导期,单位为分(min);

t_1 ——试验温度下的实测诱导期,单位为分(min);

t_a ——当试验温度高于 100 °C 时,用 t_a 表示试验温度,单位为摄氏度(°C);

t_b ——当试验温度低于 100 °C 时,用 t_b 表示试验温度,单位为摄氏度(°C);

0.101 ——常数。

12 报告

12.1 按照 11.2 中计算的结果,保留至整数,报告为试样在 100 °C 的诱导期。

12.2 如果试样有具体的产品规格要求,当试验超过了相应的观察时间,但转折点仍未出现,根据需要可以停止试验,报告为诱导期大于试样的产品规格值。

12.3 如果试样发生缓慢氧化而没有出现 10.2 中所述的转折点,则应将此试样报告为缓慢氧化燃料,并报告试验总时间和试验过程中的总压降(总压降是指试验过程的氧弹内最高压力与试验结束时的压力之差)。对于这种情况,还没有确定精密度和偏差。

13 精密度和偏差

13.1 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性(95%的置信水平)。

注 1:用于精密度数据测定的汽油样品为不含氧化物的烃基汽油。

注 2:以下的诱导期精密度值来源于热源为沸水浴的试验结果。因此,当使用其他热源时,这些精密度值并不一定适用。

13.1.1 重复性, r

同一操作者,在同一实验室,使用同一仪器,对同一试样进行测定所得的两个连续试验结果之差不大于其算术平均值的 5%。

13.1.2 再现性, R

不同操作者,在不同实验室,使用不同的仪器,按照相同的方法,对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不大于其算术平均值的 10%。

13.2 偏差

本标准尚未确定偏差。