

馏分燃料油氧化安定性测定法（加速法）

1 范围

1.1 本标准规定了用加速氧化法测定中间馏分燃料油固有安定性能的方法。本标准不适用于含渣油的燃料油以及主要组分是非石油成分的合成燃料油。

1.2 本标准没有提出的与其应用时有关的全部安全问题。因此，用户在使用本标准之前应建立适当的安全和防护措施并明确其受限制的适用范围

2 引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB/T 4756 石油液体手工取样法(GB/T4756-1998，ISO3170:1988，EOV)

GB/T6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T6682-92，ISO3696:1987，MOD)

GB/T 8019 车用汽油和航空燃料实际胶质测定法(喷射蒸发法)(GB/T8019-87，ISO6246:1981, MOD)

GB/T12581 加抑制剂矿物油氧化特性试验法

SH/T0690 馏分燃料油在 43 贮存安定性测定法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 黏附性不溶物 adherentinsolubles

在本标准试验条件下，试样在氧化过程中产生并在试样从氧化管中放出后粘附在管壁上的不溶于异辛烷的物资。

3.2 可滤出不溶物 filterableinsolubles

在本标准试验条件下，试样在氧化过程中产生并通过过滤从试样中能分离出去的物质，它包括两个部分，一部分是氧化后在试样中悬浮的物质，另一部分是在管壁上易于用异辛烷冲洗下来的物质。

3.3 固有安定性 inherent stability

在不存在水或者活性金属表面以及污物等环境条件下，试样暴露于大气中抗变化的能力。

3.4 总不溶物 total insolubles

粘附性不溶物和可滤出不溶物之和。

3.5 零时间 zero time

一组氧化管中第一个放入加热浴中的时间。

注:零时间可作为氧化管放入加热浴中氧化 16h 开始的时间。

4 方法概要

将已过滤的 350ml 试样装入氧化管中, 通入氧气, 速率为 50ml/min, 在 95°C 下氧化 16h。然后将氧化后的试样冷却至室温, 过滤, 得到可滤出不溶物。用三合剂把粘附性不溶物从氧化管壁和通氧管壁上洗下来, 把三合剂蒸发除去, 得到粘附性不溶物。可滤出不溶物的量和粘附性不溶物的量之和为总不溶物的量, 以 ml/100ml 表示。

5 意义和用途

5.1 本标准提供了 90%回收温度低于 370°C 的中间馏分燃料油贮存安定性的评价方法。本标准不适用于含渣油的燃料油以及主要组分是非石油成分的燃料油。

5.2 本标准不能预测中间馏分燃料油在油罐贮存一定时间后生成总不溶物的量。油罐储存生成总不溶物的量受一些特殊条件的影响, 与本标准的试验条件差异太大以致不能准确预测。

5.3 本标准 and SH/T0690 方法相比, 测定速度快。但是, 由于本标准是在较大程度的提高温度和纯氧的氛围中进行试验, 所以测定的不溶物的量和性质与 SH/G0690 相比, 与实际储存的偏离程度更大。

6 干扰因素

6.1 氧化是导致生成不溶物的主要化学过程, 像铜和铬这些物质能够催化氧化反应, 结果使生成不溶物的量增加。由于本标准使用的仪器也可用于 GB/T12581 标准, 该标准使用了铜和钢的线圈作为催化剂。如果本标准 and GB/T12581 共用一组氧化管, 在使用前要彻底清洗掉这些金属残渣。同时为了防止铬离子的存在, 不要用铬酸洗液清洗所有的玻璃仪器和氧化管。

6.2 果在三合剂中使用了纯度不高的试剂, 将会造成粘附性不溶物的量的增加, 因此, 在配制三合剂时必须要用分析纯或纯度更高的试剂。

6.3 试样暴露于紫外光下, 会造成总不溶物的量增加, 因此, 试验用的样品必须避紫外光(阳光或荧光)。试样取样测量过滤和称量的全部操作过程应避免阳光直射。试样通氧前的保存通氧操作通氧后的降温应在暗处进行。

7 仪器

注:仪器应按照制造厂说明书的规定进行校正,以确保试验结果的稳定性。

7.1 氧化管:硼硅玻璃材质,尺寸如图 1 所示。由氧化管冷凝器和通氧管组成。本标准中所用的氧化管和 GB/T1258 标准中所用的氧化管相同。

7.2 加热浴:装有液体加热介质,控温在 $95^{\circ}\text{C}+0.2^{\circ}\text{C}$ 。有搅拌装置。保持浴温均匀。放入浴中的氧化管底部能浸入加热介质液面下约 350mm。加热浴的结构应能使试样氧化时避光。

7.3 浮子流量计: $50\text{ml}/\text{min}\pm 5\text{ml}/\text{min}$,每个氧化管连接一个流量计。

7.4 滤膜干燥箱:用于干燥滤出不溶物,控温在 $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

7.5 玻璃仪器干燥箱:用于干燥玻璃仪器,控温在 $105+5^{\circ}\text{C}$ 。

7.6 过滤仪器:如图 2 所示。应能固定 7.7 条所述的滤膜。

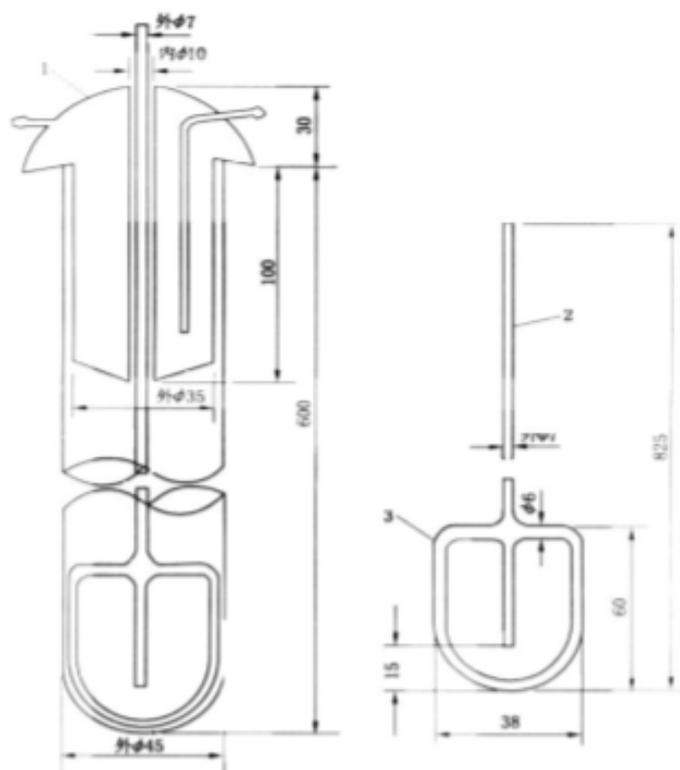
7.7 滤膜:纤维树脂膜片:直径 47mm,公称直径 $0.8\mu\text{m}$,不含表面活性剂

7.7.1 样品预过滤,用一张滤膜。

7.7.2 测定可滤出不溶物用二张配重(或预先称重挑选)的滤膜。

7.8 蒸发容器:硼硅玻璃烧杯,200mL,高型。

7.9 电热板:温度可达 135°C ,用于加热蒸发容器中的溶剂。



1—玻璃冷凝器; 2—通氧管(硬质玻璃管); 3—硬质玻璃棒

图 1 氧化管

8 试剂与材料

8.1 试剂纯度:所用试剂必须用分析纯或纯度更高的试剂,以确保测定结果的准确性。

8.2 水的纯度:除非另有说明,水的纯度应符合 GB/T6682 规格中三级水的要求。

8.3 异辛烷:纯度不低于 99.75%。使用前用一张滤膜预先过滤。

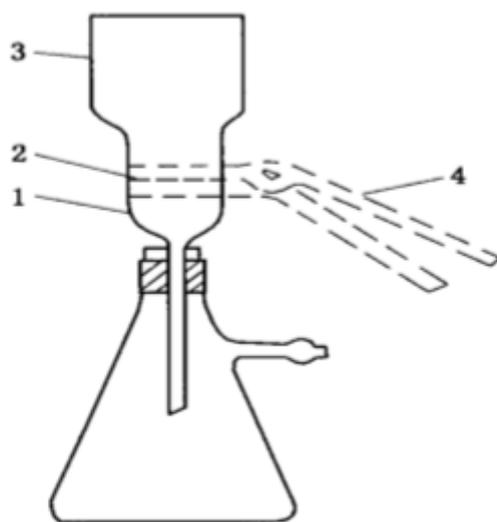
8.4 氧气:纯度不低于 99.5%。若氧气是通过工厂的总管线供给时,在恒温浴前应当安装过滤器,防止管线内的水气和杂物带入氧化管内,并且装有稳压阀以保证通入氧化管内的氧气流量稳定。也可使用符合要求的瓶装氧气。

注:氧气助燃,不要用表面由油脂的装置。

8.5 三合剂:等体积丙酮甲醇和甲苯的混合液。

注:配制三合剂溶液必须用分析纯或纯度更高的试剂,否则,会引起粘附性不溶物的量明显增加。

三合剂易着火,有毒。



1—漏斗下部; 2—滤膜托板; 3—漏斗上部; 4—夹子

9 样品和采集

9.1 采样应按照 GB/T4756 或另外的标准进行以获取有代表性的样品

9.2 收到样后应尽快分析。当试验在一天之内不能进行时,应用惰性气体如不含氧的氢气氩气或氮气覆盖保护,样品储存温度不应高于 10°C,但不能低于样品的浊点。

注:试样应装在金属桶或避光的玻璃容器中,容器要预先清洗干净。不得用塑料容器或软质玻璃(钠玻璃)材质的容器存放试样。5 号轻柴油和 10 号轻柴油样品储存温度可提高到不高于 15°C。

9.3 试验样品每次试验用样品的量约为 400ml，如果样品储存在较大的桶里，采用振荡摇晃或其他方式把样品充分混匀。然后用倾倒、管吸或其他方法把样品分成若干份试验样品。管子取样器移液管烧杯以及所有与试验样品接触的器具应先用三合剂洗涤，在用少量样品淋洗。由于样品储存时的温度可能低于 10°C，混匀和分装时应使样品达到室温后再进行，这样才能使析出的蜡重新溶解。样品的粘度减小。利于混匀。

10 仪器的准备

10.1 玻璃仪器(除氧化管外)的准备:用三合剂淋洗所有的玻璃仪器，然后用水中等碱性或中性实验室清洗剂清洗，再用蒸馏水洗涤三次，最后用丙酮洗，除去水，烘干后待用。

10.2 氧管及其件的准备:用含有清洗剂的水装满氧化管，装上通氧管及冷凝器，浸泡至少 2h。刷洗，倒出洗液，用自来水冲洗 5 次，然后用蒸馏水或符合 GB/T6682 规格中三级水要求的水冲洗 3 次。再用丙酮洗，除去水，烘干后待用。

10.3 蒸发容器的准备:在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥已清洗干净的 200mL 高型烧杯(包括空白试验烧杯)1h，取出后放入无干燥剂的干燥器内，冷却 1h，称量各烧杯质量，精确至 0.1mg。

11 试验步骤

11.1 试样准备

在滤膜板上放一张滤膜，如图 2 所示，用夹子把滤膜漏斗滤膜托板固定。连接抽真空系统(真空度约 80kPa)，过滤约 400mL 试样，接收在干净的 500mL 吸滤瓶内，弃去滤膜。每个试样都应按上述步骤准备。再次过滤试样时，不要用上次用过的滤膜，否则，滤膜上滤出的沉渣可能被后加的试样带走，影响试验结果。

11.2 试样氧化

11.2.1 将 $350\text{mL}\pm 5\text{mL}$ 已过滤的试样装入干净的氧化管内。在尽量短的时间内(不应超过 1h)将此氧化管放入已恒温至 $95\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 的加热浴中，氧化管内试样的液面应低于加热介质的液面。暂时存放时，应避免光。

11.2.2 氧化管放入加热浴中，依次装好通氧管和冷凝器，接通冷凝水和氧气，调节氧气流量为 $50\text{mL}/\text{min}\pm 5\text{mL}/\text{min}$ 。确保试样避光。

11.2.3 记录第一个氧化管放入加热浴中的时间(零时间)。

注:馏分燃料油氧化安定性的研究或其他产品规格中，使用本标准测试时允许适当延长试样在加热浴中的时间，如 40h。但是，本标准中给出的精密度值仅仅适用于试样在加热浴中放置 16h 这个周期。

11.3 试样冷却

113.1 从零时间开始至 $16\text{h}\pm 0.25\text{h}$ ，按照放入加热浴中的顺序从加热浴中取出各氧化管，用一片和氧化管口同样大小的铝箔或塑料片盖住管口，防止污物灰尘和水分进入氧化管内。记录第一个氧化管取出的时间。

11.3.2 将氧化管放入室温下(应高于试样的浊点)通风的暗处冷却至接近室温。放置时间不应超过 4h。

11.4 测定可滤出不溶物

把两张质量配重的滤膜放在过滤器滤膜托板上，按图 2 安装过滤仪器，抽真空(真空度约 80kPa)倾倒并过滤冷却至室温的试样。待全部试样过滤完成后再倒入异辛烷淋洗。过滤结束，用异辛烷冲洗氧化管和

通氧管三次，每次用量 $50\text{mL}\pm 5\text{mL}$ 。冲洗液均通过过滤仪器抽滤。过滤完成后，卸下过滤仪器漏斗商标，再用 $50\text{mL}+5\text{mL}$ 异辛烷清洗滤膜的杆板和相邻的部件，弃去滤液。小心取出滤膜 $80\pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥此两张滤膜 30min，冷却 30min，分别称量上层滤膜(样品)和下层滤膜(空白)的质量，精确至 0.1mg。

计算可滤出不溶物的量(A)。

注:若滤膜严重堵塞，不能在 2h 之内完成过滤，应另外用两张滤膜过滤剩余的试样。

11.5 测定粘附性不溶物

11.5.1 用 $75\text{mL}+5\text{mL}$ 的三合剂分三次洗下粘附在氧化管壁上的不溶物。

11.5.2 检查氧化管和通氧管表面否有未洗下的不溶物或管带颜色，如果未洗下的不溶物或管壁带有颜色再用 25ml 三合剂冲洗。

11.5.3 蒸发三合剂:用下述两种方法中的任一种方法将三合剂蒸发除去。

11.5.3.1 将冲洗液收集在已称过质量的 200mL 的高型烧杯内，把烧杯放在 135°C 的电热板上，在通风柜内加热蒸发三合剂。待三合剂蒸干后，将含有不溶物的烧杯放在无干溶剂的干燥器内，冷却 1h，称量各烧杯质量，精确至 0.1mg。

11.5.3.2 也可选用将冲洗液收集在 GB/T8019 规定的 1 个或 2 个 100mL 的烧杯内，用 GB/T8019 喷射蒸发法在 160°C 下蒸发三合剂。

11.5.4 蒸发和试验等体积的三合剂，作为粘附性不溶物的空白，校正三合剂中的杂质。

12 计算

12.1 试样氧化后可滤出不溶物的量 $A(\text{mg}/100\text{ml})$ 按式(1)计算:

$$A = \frac{m_2 - m_1}{3.5} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——下层 (空白) 滤膜的质量, mg ;

m_2 ——上层 (试样) 滤膜的质量, mg 。

3.5——换算系数。

12.2 试样氧化后粘附性不溶物的量 $B(\text{mg} / 100\text{mL})$ 按式(2)计算:

$$B = \frac{(m_6 - m_4) - (m_5 - m_3)}{3.5} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_3 ——空白试验烧杯质量, mg ;

m_4 ——试样试验烧杯质量, mg ;

m_5 ——空白试验后烧杯及其内容物总质量, mg ;

m_6 ——试样试验后烧杯及其内容物总质量, mg ;

3.5——换算系数。

12.3 试样氧化后总不溶物的量 $X(\text{mg} / 100\text{mL})$ 按式(3)计算:

$$X = A + B \dots\dots\dots(3)$$

13 报告

取重复测定所得的两个总不溶物结果的算术平均值, 报告为试样的总不溶物 $X(\text{mg}/100\text{mL})$, 报告结果取一位小数。

也可选择报告试样可滤出不溶物 $A(\text{mg}/100\text{mL})$ 和粘附性不溶物 $B(\text{mg}/100\text{mL})$ 。

14 精与偏差

精密度:本标准精密度是按各实验室试验结果的统计分析确定的(95%置信水平)。

重复性:同一操作者使用同一台仪器在相同的操作条件下, 对同一试样测定所得的两个试验结果之差不应超过式(4)计算的数值或表 1 中相应的数值。

$$r = 0.54\sqrt{X} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

X --两次测定所得总不溶物结果的平均值, $\text{mg}/100\text{mL}$ 。

14.1.2 再现性:不同操作者在不同的实验室,对同一试样测定得到两个试验结果之差,不应超过式(5)计算的数值或表 1 中相应的数值。

$$R = 1.06\sqrt{X} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

X--两个总不溶物测定结果的平均值, mg/100mL。

14.2 偏差:由于本标准没有合适的标准样品,有关偏差未给出。

表 1 总不溶物测定的重复性和再现性典型值

单位: mg/100mL

总 不 溶 物	重 复 性	再 现 性
0.1	0.30	0.60
0.5	0.45	0.89
1.0	0.54	1.06
1.5	0.60	1.17
2.0	0.64	1.26
2.5	0.68	1.33
3.0	0.71	1.40

注: 用两种蒸发三合剂的方法测定粘附性不溶物, 本精密度表均适用。

附录 A(资料性附录)本标准章条编号与 ASTM D2274-2001 章条编号对照

表 A1 给出了本标准章条编号与 ASTM D2274-2001 章条编号对照

表 A.1 本标准章条编号与 ASTM D2274—2001 章条编号对照

本标准章条编号	ASTM D2274—2001 章条编号	本标准章条编号	ASTM D2274—2001 章条编号
—	1.2	3.3	3.1.3
1.2	1.3	3.4	3.1.4
—	2.2	3.5	3.1.5
3.1	3.1.1	—	3.1.5.1
3.2	3.1.2		

注: 表中的章条以外的本标准其他章条编号和 ASTM D2274—2001 章条编号均相同且内容相对应。

附录 B(资料性附录)本标准与 ASTM D2274-2001 技术

表 B1 给出了本标准与 ASTM D2274-2001 技术性差异及其原因的一览表

表 B1 本标准与 ASTM D2274-2001 技术性差异及其原因

本标准 章条编号	技术差异	原因
2	本标准未全部采用 ASTM D2274-2001 第二章中引用标准。部分标准参照 ISO 标准起草的我国相应标准，无相应标准的引入其实质性内容	我国无与 ASTM 相对应的标准，参照 ISO 标准起草的我国相应标准和 ASTM 标准的实质性内容相同
5.1	本标准未采用 ASTM D2274-2001 5.1 条中“本标准提供了初馏点高于 175℃”的内容	为适合我国轻柴油标准的需要做了修改
9.2 条注	增加“5 号轻柴油和 10 号轻柴油样品的储存温度可提高到不高于 15℃”	为适合我国轻柴油标准的需要做了修改
11.2.2	本标准未采用 ASTM D2274-2001 11.2.2 条中“当试验用氧化管的数量少于氧化浴中孔的数量时，将装有 350mL 类似于试验燃料的液体的氧化管放入未用的孔中	采用其他方式也可达到试样氧化时避光以及防止氧化浴中的加热介质挥发损失