

中华人民共和国国家标准

GB/T 6536—1997

石油产品蒸馏测定法

代替 GB/T 6536—86(91)

Petroleum products—Determination of distillation

1 范围

1.1 本标准规定了测定石油产品蒸馏的方法。

1.2 本标准适用于天然汽油(稳定轻烃)、车用汽油、航空汽油、喷气燃料、特殊沸点的溶剂、石脑油、石油溶剂油、煤油、柴油、粗柴油、馏分燃料和相似的石油产品。本标准可以用手工测定,也可以用自动仪器测定。

1.3 在有争议时,仲裁试验的方法应按所指组别的手工方法进行。

1.4 本标准没有提出与其应用时有关的全部安全问题。在使用前,本标准的使用者有责任制定相应的安全和保健措施,并明确其受限制的适用范围。

2 引用标准¹⁾

下述标准包括的条文,通过引用而构成本标准的一部分。除非在标准中另有明确规定,下述引用标准都应是现行有效标准。

GB/T 4756 石油和液体石油产品取样法(手工法)

GB/T 8017 石油产品蒸气压测定法(雷德法)

3 术语

本标准采用下列术语。

3.1 分解点 decomposition point

蒸馏烧瓶中液体开始呈现热分解时的温度计读数,以℃表示。

注:热分解时蒸馏烧瓶中出现烟雾,温度发生波动,即使调节加热,温度仍明显下降。

3.2 干点 dry point

蒸馏烧瓶中最低点的最后一滴液体气化时一瞬间所观察到的温度计读数,以℃表示。在蒸馏烧瓶壁或温度计上的任何液滴或液膜则不予考虑。

注:一般是用终点(终馏点)而不用干点。对于特殊用途的石脑油(例如,涂料工业用石脑油),可以报告干点。当某些样品的终点(终馏点)的精密度总是不能符合精密度这一章规定时,也可以用干点代替终点(终馏点)。

3.3 终点或终馏点 end point or final boiling point

在试验过程中得到的温度计最高读数,以℃表示,通常是在蒸馏烧瓶底部全部液体都蒸发后才出现。经常采用的同义词是术语“最高温度”。

3.4 初馏点 initial boiling point

从冷凝管较低的一端滴下第一滴冷凝液的一瞬间观察到的温度计读数,以℃表示。

采用说明:

1) 本标准未全部采用 ASTM D86—95 第2章中引用标准,并将有关内容编入附录。

3.5 蒸发百分数 percent evaporated

回收百分数与损失百分数之和,以百分数表示。

3.6 损失百分数 percent loss

100%减去总回收百分数,以百分数表示。

3.7 回收百分数或回收体积 percent recovered or volume recovered

与温度计读数同时观察到在接受量筒内的冷凝液体的体积,以百分数表示或以毫升表示。

3.8 最大回收百分数 maximum percent recovery

按 9.10 观察到的最大回收体积,以百分数表示或以毫升表示。

3.9 残留百分数 percent residue

按 9.11 测得的残留体积,以百分数表示或以毫升表示。

3.10 总回收百分数 percent total recovery

按 9.12 测得的最大回收百分数和蒸馏烧瓶中的残留百分数之和,以百分数表示。

3.11 温度计读数 thermometer reading

在蒸馏烧瓶颈部低于支管位置测得的饱和蒸气的温度,以℃表示。

4 方法概要

100 mL 试样在适合其性质的规定条件下进行蒸馏。系统地观察温度计读数和冷凝液的体积,并根据这些数据,再进行计算和报告结果。

5 意义和用途

5.1 烃类的蒸馏(挥发性)特性通常在其安全和性能方面,特别是燃料和溶剂油,有重要的影响。挥发性是决定烃类产生潜在的爆炸蒸气趋势的主要决定因素。挥发性对车用汽油和航空汽油也是起着决定性的作用,在高温或高海拔地区或两种情况都具备的条件下使用时,可以影响启动、升温和气阻趋势。在车用汽油、航空汽油和其他燃料中,高沸点组分的存在能明显地影响燃烧时固体沉淀物的形成程度。

5.2 由于挥发性影响蒸发速率,因此,挥发性也是许多溶剂(特别是用于涂料的)应用中的重要因素。

5.3 石油产品规格通常包括馏程范围,以保证产品具有适当的挥发性能。

6 仪器

6.1 蒸馏烧瓶¹⁾:符合附录 A 中 A1。对天然汽油,用符合图 A1 100 mL 蒸馏烧瓶,或图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶;对所有的其他产品,用符合图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶。

注:对天然汽油,在有争议时,应该用 100 mL 蒸馏烧瓶。

6.2 冷凝器和冷浴:符合附录 A 中 A2。

6.3 金属罩或围屏:符合附录 A 中 A3。

6.4 加热器:符合附录 A 中 A4。

6.5 蒸馏烧瓶支架和支板:符合附录 A 中 A5。有三种孔径的支板,即 32 mm、38 mm 和 50 mm。

6.6 量筒:100 mL 和 5 mL。100 mL 符合附录 A 中 A6 和图 A5。

6.7 温度测量元件:对手工法,用符合附录 B 的低温蒸馏温度计或高温蒸馏温度计。

对自动仪器,使用热电偶或电阻温度计的温度测量系统必须与相当的水银玻璃温度计显示同样的温度滞后和精度。这些温度测量元件的校准可以根据探头的类型用标准精密电阻的电位测定来实现。

注:也可以用本标准手工法,用低温蒸馏温度计时,纯甲苯是在 109℃ 沸腾,而用高温蒸馏温度计时,纯甲苯是在

采用说明:

1) 本标准未采用 ASTM D86—95 第 6 章仪器中图 1a、1b 及图 2 规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容,仍保留用 GB/T 6536—86(91)中规定的蒸馏烧瓶、塞子及有关内容。

110℃沸腾。

7 取样

7.1 确定与被测样品相应组的特性(见表1)。当试验步骤与所属组有关时,在条文的开头将标记出组的顺序号。

表1 组的特性

	0组	1组	2组	3组	4组
样品特性:					
馏分类型	天然汽油				
蒸气压, 37.8℃, kPa(GB/T 8017 方法)		≥65.5	<65.5	<65.5	<65.5
蒸馏, 初馏点, ℃				≤100	>100
终馏点, ℃		≤250	≤250	>250	>250

7.2 按 GB/T 4756 和表 2 所述进行取样。

表2 取样

	0组	1组	2组	3组	4组
取样瓶的温度, ℃	0~4	0~10			
贮存样品的温度, ℃	0~4	0~10	0~10	室 温 高于倾点 11℃	室 温 高于倾点 11℃
如果样品含有水	重新 取样	重新 取样	重新 取样	按 7.3.2 进行 干燥	按 7.3.2 进行 干燥

7.2.1 0组:将样品收集在已预先冷却至 0℃~4℃的取样瓶中(如有可能,最好将取样瓶浸在冷却液体中),并弃去第一次收集的样品。如不可能将取样瓶浸在冷却液体中,则应该将样品吸入已预先冷却的取样瓶中(抽吸时,要尽可能避免样品搅动)。立即用一个能紧密塞住的塞子密封取样瓶,并将样品保存在冰浴或冰箱中。

7.2.2 1组和2组:按 7.2.1 所述,将样品收集并保存在 0℃~10℃的温度下。

7.2.3 3组和4组:将样品保持在室温下。如果样品在室温下不是流体,则将其保存在高于其倾点 11℃ 的温度下。

7.3 如果样品含有可见水,则不适合做试验用。

7.3.1 0组、1组和2组:如果样品含水,则应该另取一份供试验用的无悬浮水的样品。

7.3.2 3组和4组:在没有无水样品的情况下,将样品与无水硫酸钠或其他适合的干燥剂一起摇动,再用倾注法将样品从干燥剂中分离出来的办法,能除去悬浮水。

8 仪器的准备

8.1 按表3要求,选择被测样品所需的蒸馏烧瓶、蒸馏烧瓶支板和温度计。把蒸馏烧瓶、蒸馏烧瓶支板、温度测量元件、量筒、金属罩和样品达到所规定温度。按表4要求,把冷浴和量筒的冷却浴(或周围温度)达到所规定的温度。

表 3 仪器的准备

	0 组	1 组	2 组	3 组	4 组
蒸馏烧瓶, mL	100 或 125 (图 A1 或图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)	125 (图 A2)
蒸馏温度计	低温范围	低温范围	低温范围	低温范围	高温范围
蒸馏烧瓶支板孔径, mm	32	38	38	50	50
开始试验的温度					
蒸馏烧瓶和温度计, °C	0~4	13~18	13~18	13~18	不高于室温
蒸馏烧瓶支板和金属罩	不高于室温	不高于室温	不高于室温	不高于室温	—
量筒和 100 mL 试样, °C	0~4	13~18	13~18	13~18	13~室温

表 4 在试验过程中的条件

	0 组	1 组	2 组	3 组	4 组
冷浴的温度, °C	0~1	0~1	0~4	0~4	0~60 ¹⁾
量筒周围浴的温度, °C	0~4	13~18	13~18	13~18	试样温度±3
开始加热到初馏点的时间, min	2~5	5~10	5~10	5~10	5~15
初馏点到 5% 回收体积的时间, s	—	60~75	60~75	—	—
初馏点到 10% 回收体积的时间, min	3~4	—	—	—	—
从 5% 回收体积到蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL 的冷凝平均速率, mL/min	—	4~5	4~5	4~5	4~5
从 10% 回收体积到蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL 的冷凝平均速率, mL/min	4~5	—	—	—	—
从蒸馏烧瓶中残留物为 5 mL 到终馏点的时间, min	3~5	3~5	3~5	不大于 5	不大于 5
1) 适合的冷浴温度应该取决于试样的蒸馏馏分和蜡含量。应该使用满意操作允许的最低温度					

8.2 采取任何所需的措施,使冷浴和量筒的温度维持在其各自所需的温度。冷浴中介质的液面必须高于冷凝器的最高点。如有需要,可以采取合适的措施,如循环、搅拌或通入空气吹风,以使整个冷浴有一个均匀的温度。量筒必须放在另一个冷却浴(见附录 A 中 A7)中,以达到所规定的温度。

8.2.1 0 组、1 组、2 组和 3 组:用于做低温浴的合适的介质,包括碎冰和水、冷冻的盐水或冷冻的乙二醇。

8.2.2 4 组:用于做室温和较高温浴的合适的介质,包括冷水、热水或加热的乙二醇。

8.3 用缠在一根绳上或铜丝上的一块无绒软布擦洗冷凝管内的残存液。

8.4 0 组、1 组、2 组和 3 组:用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞,将低温蒸馏用温度计紧密地装在取样瓶的颈部,并将样品的温度达到表 3 所规定的温度。

8.5 用量筒取 100 mL 试样,并尽可能地将量筒中的试样全部倒入蒸馏瓶中,要注意不能有液体流入蒸馏烧瓶的支管中。

8.6 用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞,将温度测量元件紧密地装在蒸馏烧瓶的颈部。当用温度计时,水银球应位于蒸馏烧瓶颈部的中央,毛细管的低端与蒸馏烧瓶的支管内壁底部的最高点齐平(见图 1)。当用热电偶或电阻热电偶时,按生产厂说明书规定的位置安放。

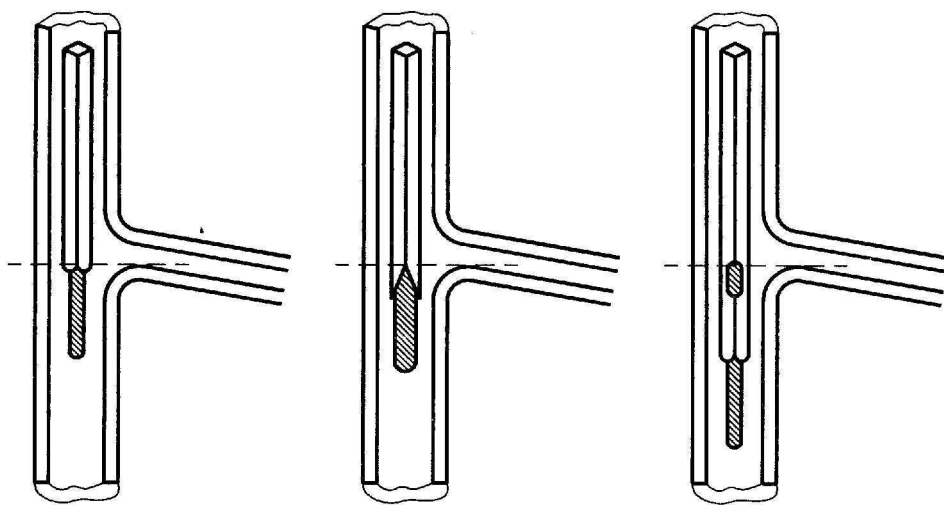


图1 温度计在蒸馏烧瓶中的位置

8.7 用一个打孔良好的软木塞或硅酮橡胶塞,将蒸馏烧瓶的支管紧密地装在冷凝管上。将蒸馏烧瓶调整在垂直位置,并使蒸馏烧瓶的支管伸入冷凝管内 25 mm~50 mm。升高和调整蒸馏烧瓶支板,使其对准并接触蒸馏烧瓶底部。

8.8 将取试样的量筒不经干燥,放入冷凝管下端的量筒冷却浴内,使冷凝管的下端位于量筒的中心,并伸入量筒内至少 25 mm,但又不低于 100 mL 刻线。用一块吸水纸或相似的材料将量筒盖严密,这块吸水纸应剪成紧贴冷凝管。

8.9 记录室温和大气压力。立即按试验步骤中的条文规定进行蒸馏。

9 试验步骤

9.1 将装有试样的蒸馏烧瓶加热。按表 4 要求调节加热速度,必须掌握好开始加热到初馏点之间的时间间隔。

9.2 观察和记录初馏点。如果没有使用接受器导向装置,则立即移动量筒,使冷凝管的尖端与量筒内壁接触。

9.3 调整加热,使从初馏点到 5% 或 10% 回收体积的时间是符合表 4 规定。

9.4 继续调整加热,使从 5% 或 10% 回收体积到蒸馏烧瓶中 5 mL 残留物的冷凝平均速率是 4 mL/min~5 mL/min。

9.5 不符合上述条件,则要重新进行蒸馏。

9.6 如果观察到分解点,则停止加热,并按 9.10 规定进行。

9.7 从初馏点到蒸馏结束这个间隔内,观察和记录用于计算和报告试验结果所需的所有数据。这些观察的数据包括在规定回收百分数或回收体积时的温度计读数,或在规定温度计读数时的回收百分数或回收体积,或两种情况。根据所用的仪器,记录所有的量筒中液体体积,要精确至 0.5 mL(手工)或 0.1 mL(自动),记录所有的温度计读数,要精确至 0.5℃(手工)或 0.1℃(自动)。

9.7.1 0 组:在无规定数据要求的情况下,记录初馏点、终馏点和从 10%~90% 每 10% 回收百分数或回收体积的倍数的温度计读数。

9.7.2 1 组、2 组、3 组和 4 组:在无规定数据要求的情况下,记录初馏点、终馏点或干点,或后两种情况,和 5%、15%、85%、95% 回收百分数或回收体积及从 10%~90% 每 10% 回收百分数或回收体积的倍数的温度计读数。

9.8 当在蒸馏烧瓶中的残留液体约为 5 mL 时,作加热的最后调整,使从蒸馏烧瓶中 5 mL 液体残留物到终馏点的时间应符合表 4 规定的范围。如果这个条件不能满足,则按修改的最后加热调整,重新进行试验。

9.9 按要求观察和记录终馏点或干点、或两种情况,并停止加热。

9.10 在冷凝管继续有液体滴入量筒时,每隔 2 min 观察一次冷凝液的体积,直至两次连续观察的体积一致为止。精确地测量体积,并记录。根据所用的仪器,精确至 0.5 mL 或 0.1 mL,报告为最大回收百分数。如果出现分解点而预先停止了蒸馏,则从 100% 减去最大回收百分数,报告此差值为残留量和损失,并省去 9.11 步骤。

9.11 待蒸馏烧瓶已冷却后,将其内容物倒入 5 mL 量筒中,并将蒸馏烧瓶悬垂在 5 mL 量筒上,让蒸馏烧瓶排油,直至观察到 5 mL 量筒中液体体积没有明显的增加为止。

9.11.1 0 组:将量筒冷却至 0℃~4℃,记录量筒中的液体体积,精确至 0.1 mL,作为残留百分数。

9.11.2 1 组、2 组、3 组和 4 组:记录量筒中的液体体积,精确至 0.1 mL,作为残留百分数。

9.12 最大回收百分数(见 9.10)和残留百分数(见 9.11)之和是总回收百分数。从 100% 减去总回收百分数得出损失百分数。

10 计算和报告

10.1 对每一次试验,都应该计算和报告产品规格所需的,或在试验过程中(见 9.7)对样品预先确定的各项数据。根据所用仪器要求,记录所有的百分数精确至 0.5% 或 0.1% 和温度计读数精确至 0.5℃ 或 0.1℃。报告大气压力精确至 0.1 kPa(1 mmHg)。

10.2 4 组:当用高温蒸馏温度计进行喷气燃料或类似的产品试验时,所需的温度计读数可能被软木塞遮住,为了得到所需的数据,可按第 3 组规定将试样再做一次试验。从低温蒸馏温度计上读数可以报告代替被遮住的高温蒸馏温度计的读数,并在试验报告中应该注明。如果按协议,双方同意放弃这个遮住的温度计读数,则在试验报告中也要注明。

10.3 除非在产品标准中规定,或买卖双方协商同意不需要进行大气压力修正,或在其他大气压力下进行修正外,一般情况下,温度计读数都应该修正到 101.3 kPa(760 mmHg)。报告应包括观察的大气压力和说明是否已进行了大气压力修正。

当用修正到 101.3 kPa(760 mmHg)标准大气压力的温度计读数来报告时,则观察到的温度计读数应该加上的修正值 $C(^{\circ}\text{C})$ 按式(1)或式(2),即悉尼扬(Sydney Young)公式,进行计算;或用表 5,对每点温度进行修正:

$$C = 0.000\,9(101.3 - p_k)(273 + t) \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{或 } C = 0.000\,12(760 - p)(273 + t) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: p_k ——试验时大气压力, kPa;

p ——试验时大气压力, mmHg;

t ——观察到的温度计读数, $^{\circ}\text{C}$ 。

表 5 近似的温度计读数修正值

温度范围, $^{\circ}\text{C}$	每 1.3 kPa(10 mmHg)压力差的修正值 ¹⁾ , $^{\circ}\text{C}$
10~30	0.35
>30~50	0.38
>50~70	0.40
>70~90	0.42
>90~110	0.45
>110~130	0.47
>130~150	0.50
>150~170	0.52
>170~190	0.54

表 5(完)

温度范围, °C	每 1.3 kPa(10 mmHg)压力差的修正值 ¹⁾ , °C
>190~210	0.57
>210~230	0.59
>230~250	0.62
>250~270	0.64
>270~290	0.66
>290~310	0.69
>310~330	0.71
>330~350	0.74
>350~370	0.76
>370~390	0.78
>390~410	0.81

1) 当大气压力低于 101.3 kPa(760 mmHg)时,则加上修正值;当大气压力高于 101.3 kPa(760 mmHg)时,则减去修正值

根据所用的仪器,在对温度计读数进行修正,并将修正的结果修约精确至 0.5°C 或 0.1°C 后,此数据才能用于以后的计算和报告。

10.4 如有需要(见 10.3),在温度计读数进行大气压力修正后,初馏点、干点、终馏点、分解点和包括回收百分数或回收体积和温度计读数所有各点相应的数据不必作进一步计算。

10.5 在温度计读数修正到 101.3 kPa(760 mmHg)压力时,真实的(修正后的)损失 $L_c(\%)$ 应该按式(3)修正到 101.3 kPa(760 mmHg):

$$L_c = AL + B \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: L ——从试验数据计算得出的损失百分数, %;

A 和 B ——数字常数。

10.5.1 表 6 列出了取决于大气压力的 A 和 B 值,它可以代替修正后的损失 $L_c(\%)$ 的计算式(4)或式(5):

$$L_c = \{(L - 0.499\,287)/(13.656\,51 - 0.124\,929\,14p_k)\} + 0.499\,729\,9 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{或 } L_c = \{(L - 0.499\,287)/(13.656\,51 - 0.016\,651\,74p)\} + 0.499\,729\,9 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: L ——从试验数据计算得出的损失百分数, %;

p_k ——试验时大气压力, kPa;

p ——试验时大气压力, mmHg。

表 6 用于修正蒸馏损失的常数 A 和 B 值

观察的大气压力		A	B
kPa	mmHg		
74.6	560	0.231	0.384
76.0	570	0.240	0.380
77.3	580	0.250	0.375
78.6	590	0.261	0.369
80.0	600	0.273	0.363

表 6(完)

观察的大气压力		A	B
kPa	mmHg		
81.3	610	0.286	0.357
82.6	620	0.300	0.350
84.0	630	0.316	0.342
85.3	640	0.333	0.333
86.6	650	0.353	0.323
88.0	660	0.375	0.312
89.3	670	0.400	0.300
90.6	680	0.428	0.286
92.0	690	0.461	0.269
93.3	700	0.500	0.250
94.6	710	0.545	0.227
96.0	720	0.600	0.200
97.3	730	0.667	0.166
98.6	740	0.750	0.125
100.0	750	0.857	0.071
101.3	760	1.000	0.000

10.5.2 相应的修正后的最大回收百分数 $R_c(\%)$ 按式(6)计算:

$$R_c = R_{\max} + (L - L_c) \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中: $R_{\max}$ ——观察的最大回收百分数, %;

L ——从试验数据计算得出的损失百分数, %;

L_c ——修正后的损失百分数, %。

10.5.3 当温度计读数还未修正到 101.3 kPa(760 mmHg)时,残留百分数和损失百分数分别地按 9.11 和 9.12 观察到的数据报告。

10.5.4 在报告数据时,要叙述是否已进行了修正。

10.5.5 修正后的损失不应该用于计算蒸发百分数。

10.6 对汽油或其他属于第 1 组或蒸发损失大于 2.0 的产品,最好是报告温度计读数与蒸发百分数之间的关系。其他产品,则可以报告温度计读数与蒸发百分数或回收百分数(或回收体积)之间的关系。每个报告应指明所使用的是蒸发百分数对温度的关系,还是回收百分数对温度的关系。

10.7 在规定的温度计读数报告蒸发百分数时,将每个规定的温度计读数的回收百分数加上观察的损失百分数。

蒸发百分数 $P_e(\%)$ 按式(7)计算:

$$P_e = P_r + L \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中: P_r ——回收百分数, %;

L ——从试验数据计算得出的损失百分数, %。

10.8 报告规定的蒸发百分数时的温度计读数,可以采用算法或图解法,并在报告中注明。

10.8.1 算法:从每个规定的蒸发百分数减去观察的损失百分数,求得相应的回收百分数。所得回收百分数对应的温度计读数,即在规定的蒸发百分数时的温度计读数 $T(^{\circ}\text{C})$ 按式(8)计算:

$$T = T_L + \frac{(T_H - T_L)(R - R_L)}{R_H - R_L} \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中： R ——对应于规定的蒸发百分数的回收百分数，%；

R_H ——邻近并高于 R 的回收百分数，%；

T_H ——在 R_H 时观察到的温度计读数，℃；

R_L ——邻近并低于 R 的回收百分数，%；

T_L ——在 R_L 时观察到的温度计读数，℃。

由计算法得出的值受蒸馏曲线的非线性程度影响。在试验中，任何阶段相继两点数据的间隔要在 9.7 指出的小范围间隔内，决不能以外推法进行计算。

注：计算法的举例，见附录 C。

10.8.2 图解法：用均匀的细格图纸，如有需要（见 10.3），将每个经大气压力修正后的温度计读数对其相应的回收百分数绘制曲线图。初馏点画在 0% 回收百分数或回收体积处。连接各点画一条平滑的曲线。将每个规定的蒸发百分数减去损失百分数得出其相应的回收百分数，从绘制的曲线图中，得到在此回收百分数时指示的温度计读数。从图解内插法得到的值，受人为绘制曲线的精度影响。

11 精密度

按下述规定判断试验结果的可靠性（95% 置信水平）。

注：除 0 组外。

11.1 重复性

11.1.1 0 组：同一操作者，在严格注意操作的情况下，终馏点的重复测定的两个结果之差不应大于 3.5℃。对每个规定的百分点的重复测定的两个温度计读数之差不应大于每个百分点温度变化率乘 2 mL 所得的温度值。

11.1.2 1 组：同一操作者，重复测定的两个结果之差不应大于表 7（手工）和表 8（自动）中所示的数值。

表 7 1 组（手工）的重复性和再现性

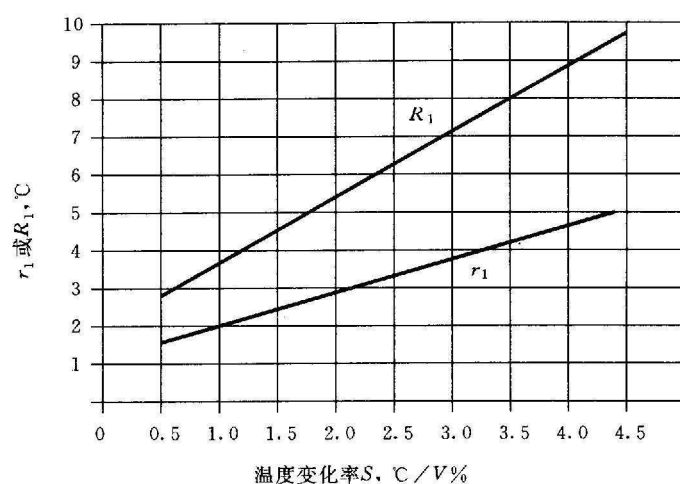
℃

蒸发点(或回收点)	重复性 ¹⁾	再现性 ¹⁾
初馏点	3.3	5.6
5%	$r_1 + 0.66$	$R_1 + 1.11$
10%~80%	r_1	R_1
90%	r_1	$R_1 - 1.22$
95%	r_1	$R_1 - 0.94$
终馏点	3.9	7.2
1) 由图 2 读得 r_1 和 R_1		

表 8 1 组（自动）的重复性和再现性

℃

蒸发点(或回收点)	重复性 ¹⁾	再现性 ¹⁾
初馏点	3.9	7.2
5%	$r_2 + 1.0$	$R_2 + 1.78$
10%	$r_2 + 0.56$	$R_2 + 0.72$
20%	r_2	$R_2 + 0.72$
30%~70%	r_2	R_2
80%	r_2	$R_2 - 0.94$
90%	r_2	$R_2 - 1.9$
95%	$r_2 + 1.4$	R_2
终馏点	4.4	8.9
1) 由图 3 读得 r_2 和 R_2		



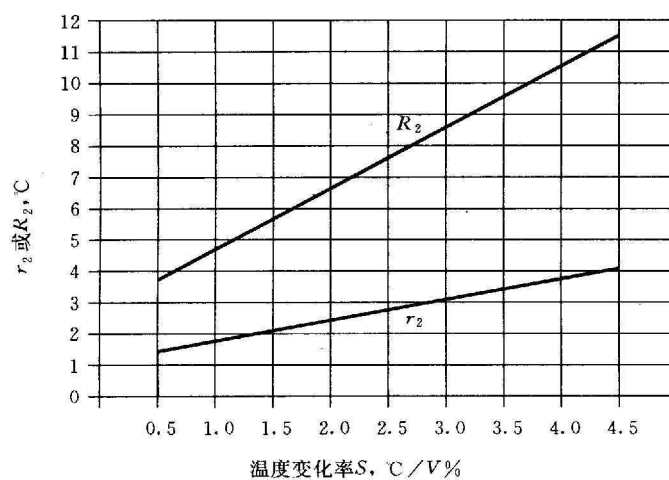
注: $r_1 = 0.864S + 1.214$

$R_1 = 1.736S + 1.994$

.....(9)

.....(10)

图 2 1组(手工):重复性, r_1 和再现性, R_1



注: $r_2 = 0.673S + 1.131$

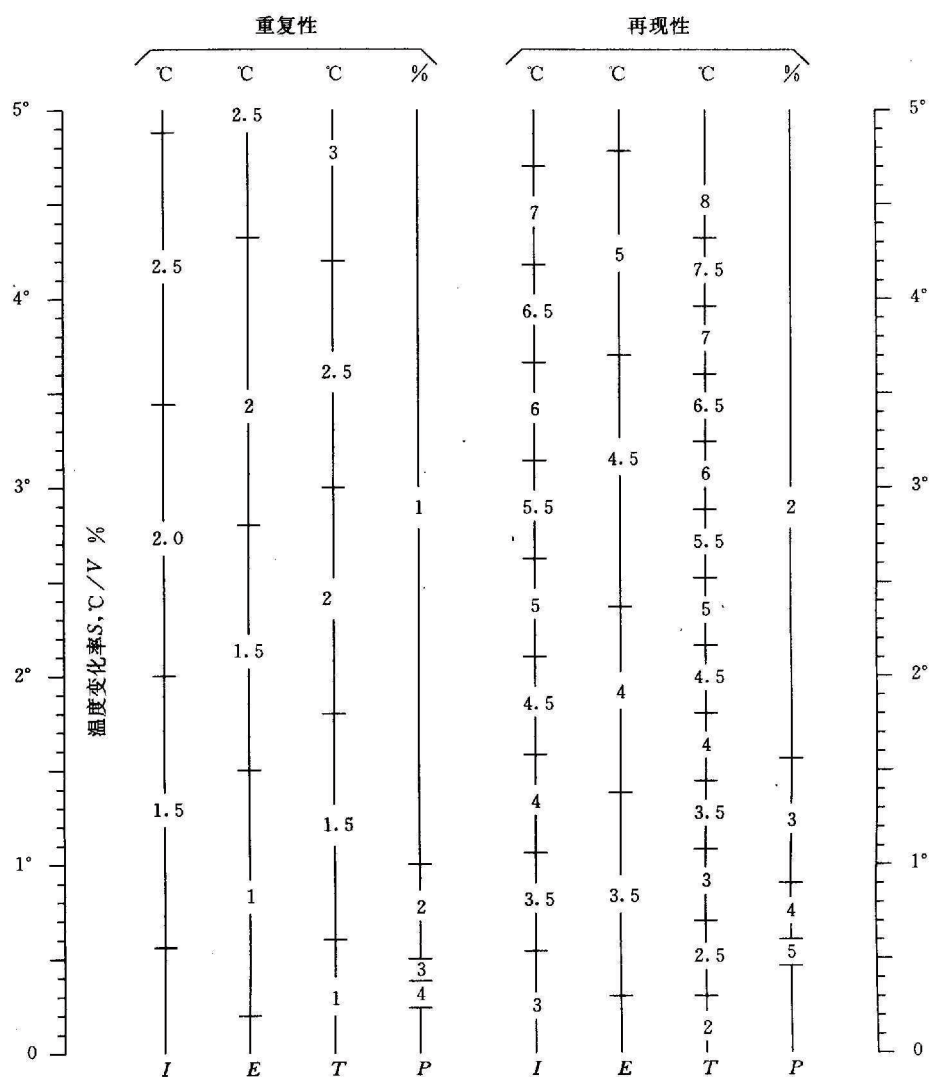
$R_2 = 1.998S + 2.617$

.....(11)

.....(12)

图 3 1组(自动):重复性, r_2 和再现性, R_2

11.1.3 2组、3组和4组:同一操作者,重复测定的两个结果之差不应大于图4(手工)或表9(手工)和表10(自动)中所示的数值。



I —初馏点, $^{\circ}\text{C}$; E —终馏点或干点, $^{\circ}\text{C}$; T —在规定回收百分数(%)时的温度计读数, $^{\circ}\text{C}$;

P —在规定温度计读数($^{\circ}\text{C}$)时的回收百分数, %

图 4 2 组、3 组和 4 组(手工)精密度

表 9 2 组、3 组和 4 组(手工)的重复性和再现性¹⁾

$^{\circ}\text{C}$

回收点	重复性	再现性
初馏点	$(S+3.13)/2.92$	$(S+2.84)/1.04$
5%~95%	$(S+2.46)/2.44$	$(S+1.39)/0.76$
终馏点	$(S+1.82)/2.66$	$(S+6.95)/2.24$

采用说明:

1) 参照 ISO/CD 3405 增加了表 9。经验算,与图 4 结果基本一致。如有争议,以图 4 结果为准。

表 9(完)

℃

回收点	重复性	再现性
注		
1 对规定的温度计读数对应的回收百分数的重复性,可按下式计算:	$r(V\%) = 1.93(1 - \log S) \dots\dots\dots (13)$	
2 对规定的温度计读数对应的回收百分数的再现性,可按下式计算:	$R(V\%) = 3.81(1 - \log S) \dots\dots\dots (14)$	
3 对初馏点,5%~95%和终馏点的温度计算结果,修约到 0.5℃;对式(13)和(14)回收百分数的计算结果,修约到整数。		
4 S 是按 11.4 计算的温度变化率(平均斜率),单位为℃/V%		

表 10 2 组、3 组和 4 组(自动)的重复性和再现性

℃

回收点	重复性	再现性
初馏点	3.5	8.5
5%	1.1+1.08S	2.0+2.53S
10%	1.2+1.42S	3.0+2.64S
20%~70%	1.2+1.42S	2.9+3.97S
80%	1.2+1.42S	3.0+2.64S
90%,95%	1.1+1.08S	2.0+2.53S
终馏点	3.5	10.5
注: S 是按 11.4 计算的温度变化率(平均斜率),单位为℃/V%		

11.2 再现性

11.2.1 0 组:目前尚未确定再现性。

11.2.2 1 组:不同操作者测定的两个结果之差应不大于表 7(手工)和表 8(自动)中所示的数值。

11.2.3 2 组、3 组和 4 组:不同操作者测定的两个结果之差应不大于图 4(手工)或表 9(手工)和表 10(自动)中所示的数值。

11.3 确定重复性和再现性的总结见附录 D。

11.4 为了便于使用表和图,假设在 10%和 90%点之间的任何点每回收百分数或回收体积的温度变化率与该点上或下等距离的两数据点之间的平均变化率是相同的。从该点与其他数据点的间距,在任何情况下不能大于 10%回收百分数或回收体积,而如果该点是 5%点,则不能大于 5%。2 组、3 组和 4 组(自动)温度变化率的典型值的精密值规定在表 11 中。

11.4.1 下述公式可用作指导计算温度变化率 S (℃/V%)。如果在 95%之前蒸馏终馏点出现,则对所用的公式必须进行适当的修改。11.4.2 对 1 组手工法和所有组自动法,初馏点、终馏点或干点都不要求温度变化率 S (℃/V%)。

11.4.3 对 2 组、3 组和 4 组手工法使用图 4 和表 9 时,温度变化率[℃/V%(回收)]应该从初馏点、终馏点或干点的最接近的读数和相应的初馏点、终馏点或干点来计算。对初馏点来讲,其最接近的读数为 5%。对终馏点或干点来讲,其最接近的读数为 90%或 95%。

11.4.4 5%回收百分数的温度变化率 S (℃/V%)按式(15)计算:

$$S = 0.1(T_{10} - T_1) \dots\dots\dots (15)$$

11.4.5 10%~80%回收百分数的温度变化率 S (℃/V%)按式(16)计算:

$$S = 0.05(T_{(V+10)} - T_{(V-10)}) \dots\dots\dots (16)$$

11.4.6 90%回收百分数的温度变化率 S (℃/V%)按式(17)计算:

$$S = 0.1(T_{90} - T_{95}) \dots\dots\dots (17)$$

11.4.7 95%回收百分数的温度变化率 S (℃/V%)按式(18)计算:

$$S = 0.2(T_{95} - T_{90}) \dots\dots\dots (18)$$

式中: T ——用脚注表示在该回收百分数时的温度,℃;

脚标: V ——回收百分数的体积;

$V-10$ ——比该回收百分数的体积小 10%;

$V+10$ ——比该回收百分数的体积大 10%;

I ——初馏点;

5,10,80,90,95——表示相应的回收百分数。

表 11 2 组、3 组和 4 组(自动)温度变化率典型值的精密度值

回收点	温度变化率 $S, ^\circ\text{C}/V\%$	重复性, $^\circ\text{C}$	再现性, $^\circ\text{C}$
20%~70%	0.5	1.5	4.5
	1.0	2.5	6.5
	1.5	3.0	8.5
	2.0	4.0	10.5
	2.5	4.5	12.5
10%和 80%	0.5	1.5	4.0
	1.0	2.5	5.5
	1.5	3.0	7.0
	2.0	4.0	8.0
	2.5	4.5	9.5
5%、90%和 95%	1.0	2.0	4.5
	2.0	3.0	7.0
	3.0	4.0	9.5
	4.0	5.0	12.0
	...	...	...
初馏点	...	3.5	8.5
终馏点	...	3.5	10.5

11.5 偏差

11.5.1 绝对偏差:由于使用了为模拟本标准中的蒸馏温度而设计的全浸温度计或温度测量元件系统,因此,本标准中的蒸馏温度比真实的温度稍低些。目前尚未确定绝对偏差的数值。

11.5.2 相对偏差:由本标准得到的蒸馏性能的经验结果与实沸点蒸馏所测得的蒸馏曲线之间存在一个偏差。目前尚未确定两个方法之间的相对偏差的数值。

11.5.3 1 组、2 组、3 组和 4 组:手工与自动蒸馏结果比较的概述见附录 E。

附录 A

(标准的附录)

蒸馏仪器的规格

仪器的总装图如图 A3 和图 A4 所示。

A1 蒸馏烧瓶

用耐热玻璃制造,其尺寸见图 A1 和图 A2。

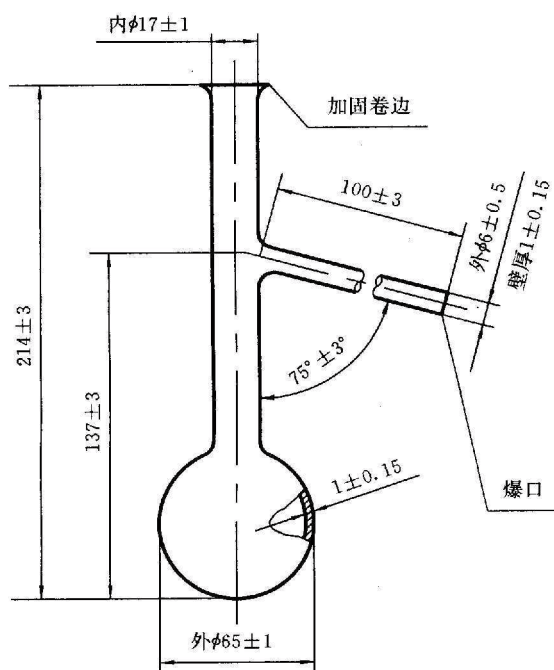


图 A1 100 mL 蒸馏烧瓶

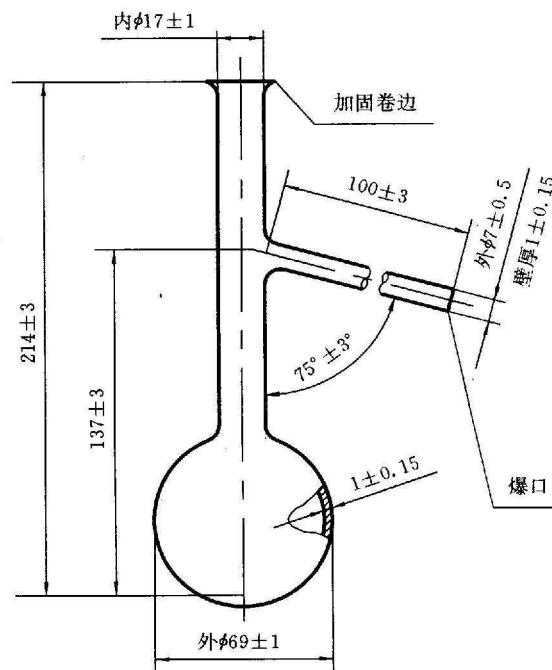


图 A2 125 mL 蒸馏烧瓶

A2 冷凝器和冷浴

典型的冷凝器和冷浴的型式如图 A3 和图 A4 所示。如其他型式仪器能满足本标准第 11 章规定的精密度要求,则也可使用。

A2.1 冷凝管应为无缝铜管制成,长为 560 mm,外径为 14 mm,壁厚为 0.8 mm~0.9 mm。

A2.2 冷凝器内的铜管长约为 390 mm,全浸在冷却介质中。在冷浴外的部分,上端约为 50 mm,下端约为 114 mm,上端伸出部分与垂直方向成 75°角。在冷浴内的铜管可以是直管式也可以是弯成连续平滑的曲管。每毫米冷凝弯曲管的平均梯度为 0.26 mm(相当于正弦 15°角)。浸入部分的每毫米梯度应不小于 0.24 mm,也不应大于 0.28 mm。下端伸出部分稍偏后向下弯曲,其长为 76 mm,使管的末端能与在位的量筒在接受馏出液时与玻璃量筒顶部 25 mm~32 mm 处相接触。冷凝管下端应切成锐角,使顶端能与量筒壁相接触。

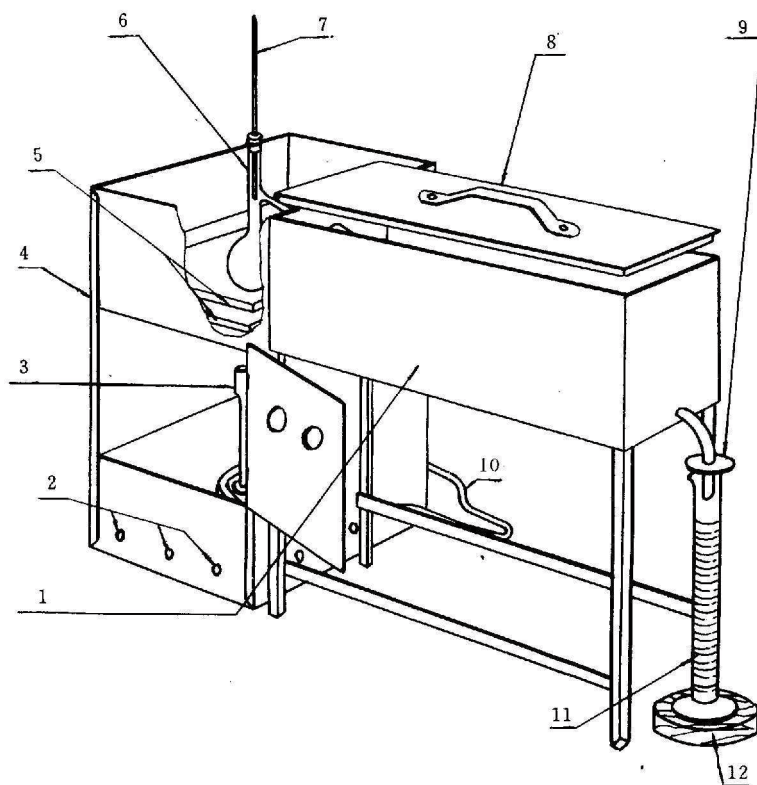
A2.3 冷浴的体积至少应容纳 5.5 L 冷却介质。冷凝管的中心线在入口处应该离冷浴顶部至少 32 mm,出口处应该离冷浴底部至少 19 mm。

A2.4 除邻近于进口处和出口处点外,冷凝管与冷浴壁的间距至少为 13 mm。

A3 蒸馏烧瓶用的金属罩或围屏

A3.1 第一种型式金属罩(见图 A3)是用厚为 0.8 mm 金属制成。罩的高为 480 mm,长为 280 mm,宽

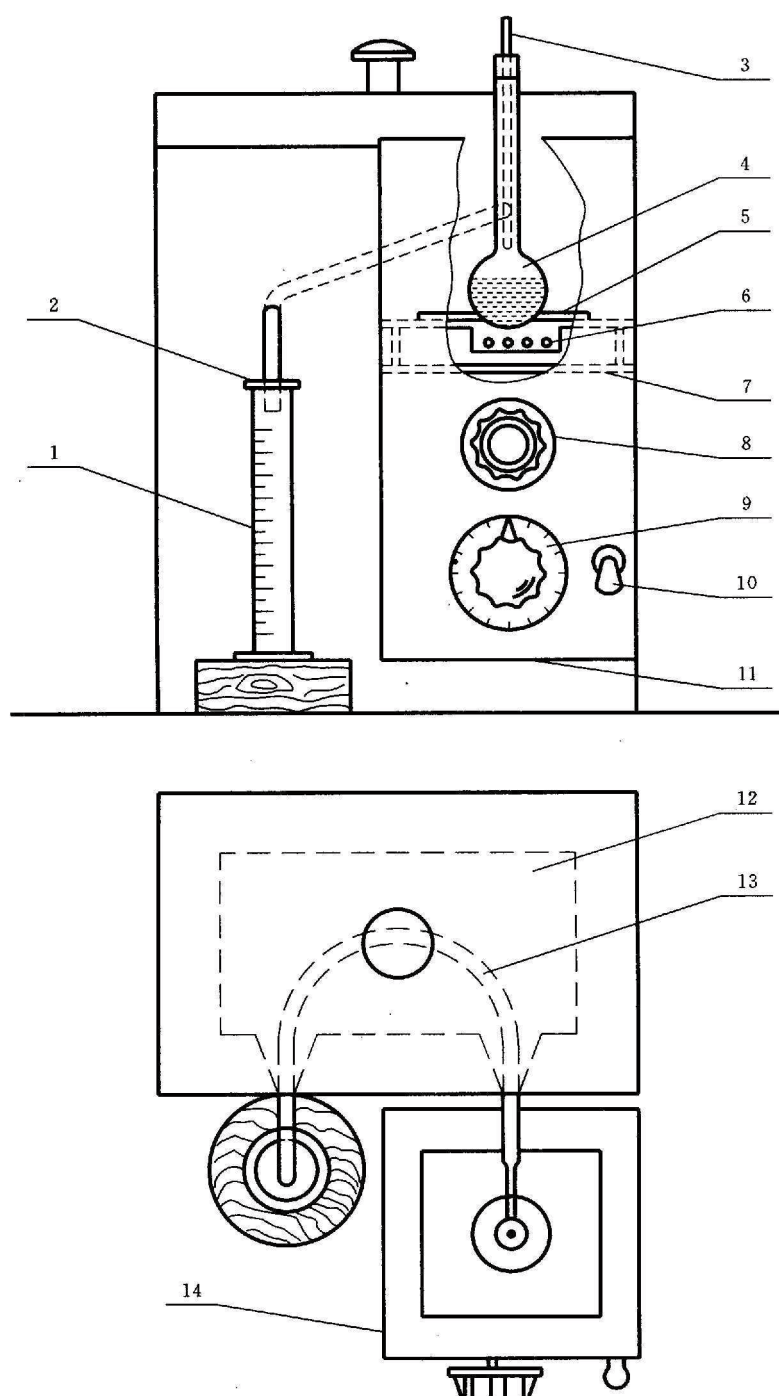
为 200 mm。在罩的一个窄面上有一个门。在两个窄面上等位地各开有两个 25 mm 的孔。罩的另一面开有一个通蒸馏烧瓶支管的窄条。这四个孔的中心线应该离罩顶 215 mm。在四个面的每个面上都有三个孔径为 13 mm 的小孔,孔的中心离罩底部为 25 mm。



1—冷浴;2—通风孔;3—喷灯;4—金属罩;5—石棉板;6—蒸馏烧瓶;7—温度计;
8—冷浴盖;9—吸水纸;10—煤气管线;11—量筒;12—底座

图 A3 采用喷灯的仪器总装图

A3.2 第二种型式金属罩(见图 A4)是用厚为 0.8 mm 金属制成。罩的高为 440 mm,长为 200 mm,宽为 200 mm。罩前方的一面有一个窗。罩的开口端离装置基底约 50 mm。罩后方的一面有通蒸馏烧瓶支管的椭圆形孔。用于调节蒸馏烧瓶支板(石棉板)的旋钮应该位于罩的正面。如用电炉加热(图 A4),则应该使用带有指示盘的连续式的热控装置。加热器和热控装置都应置于罩的下部,在蒸馏烧瓶支板以上的罩的其他部件安装应该与使用气体加热器的装置相同,只是可以不用罩的下部,加热器、控制装置以及上部罩均可用任何方便的形式予以支撑。



1—量筒；2—吸水纸；3—温度计；4—蒸馏烧瓶；5—石棉板；6—电加热元件；
7—蒸馏烧瓶支架平台；8—蒸馏烧瓶调节旋钮；9—热量调节盘；10—开关；
11—无底罩；12—冷凝器；13—冷凝管；14—金属罩

图 A4 采用电加热器的仪器总装图

A4 加热器

A4.1 气体加热器(见图 A3),能燃烧气体提供足够的热量,使被测试样按规定速度进行蒸馏。为了更好地控制加热,可采用一个灵敏的调节阀和气体压力控制器。

A4.2 电加热器(见图 A4),0 W~1 000 W 可调节的电加热器能满足要求。用于代替气体加热器,只要能使被测试样按规定速度进行蒸馏。

A5 蒸馏烧瓶支架及支板

A5.1 第一种型式,用于气体加热器(见图 A3)。可以用一般实验室用的直径为 100 mm 的环形支架,或比此直径大一些的环形支架,支在罩内的支架上,或支在罩外的可调节的平台上。

A5.1.1 两块厚为 3 mm~6 mm 的陶瓷或硬石棉板应该放在所采用的环形支架或平台上。直接放在环形支架或平台上的第一块支板应该有一个直径为 76 mm~100 mm 的中心孔,其外缘尺寸应该稍小于罩的内缘。

A5.1.2 第二块用于支放蒸馏烧瓶的支板,其外缘尺寸应该稍小于第一块支板,其中心有一个直径为 32 mm 或 38 mm 或 50 mm 的孔。在中心孔的边缘,支板的厚度应该为 3 mm~6 mm。这块蒸馏烧瓶支板可根据蒸馏烧瓶放置的方向而稍作移动,并应该使蒸馏烧瓶只能通过支板孔被直接加热。

A5.2 第二种型式,用于电加热器(见图 A4)。电加热器的上面有一块中心孔直径为 32 mm 或 38 mm 或 50 mm 的陶瓷或硬石棉板。在中心孔的边缘,支板的厚度应该为 3 mm~6 mm。加热装置和其上面的支板应该可以移动,以便在放置蒸馏烧瓶后,使其只能通过支板孔被直接加热。

A6 量筒

容积为 100 mL,分度为 1 mL,量筒底部型式不作规定,但在置于倾斜 15°角的台面上时,应该不倾倒。量筒的详细结构和公差见图 A5。

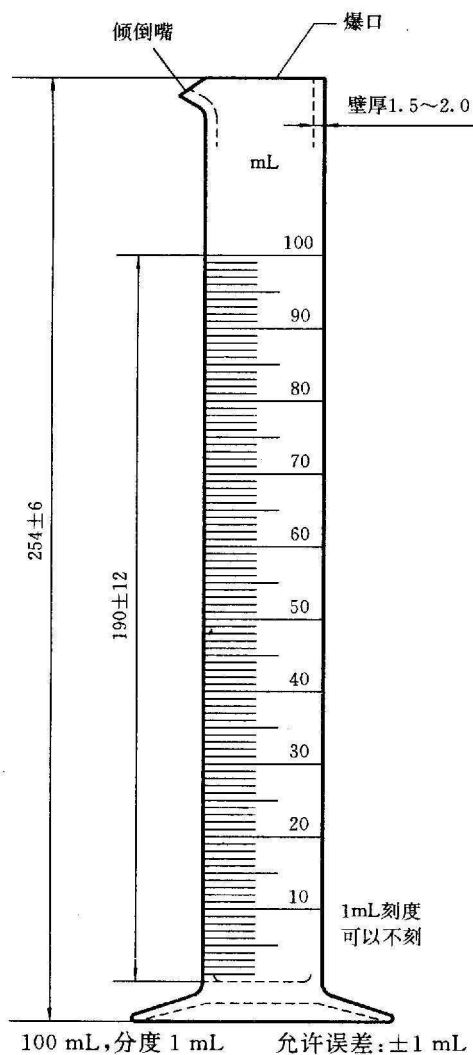


图 A5 量筒

对自动仪器,仪器的液面跟踪器或记录机构应该对 $\pm 1\text{ mL}$ 精度有 0.1 mL 的分辨力。装置的校准应该定期地按生产厂的说明书进一步证实。典型的校准步骤包括分别地检验装有 5 mL 和 100 mL 物质的接受器的输出。

A7 量筒的冷却浴

任何高型透明的玻璃或塑料烧杯,只要其高度能将量筒浸入冷却液中至 100 mL 刻线处即可。也可以采用将整个量筒由空气循环流动的小室围住的办法。

A8 温度计

符合附录B要求。

A9 塞子

软木塞或硅酮橡胶塞。

附 录 B (标准的附录) 温 度 计 规 格

B1 水银玻璃温度计:棒状。符合表B1要求。

表 B1 温度计规格

项 目	低温范围	高温范围
测量范围	$-2^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$	$-2^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}^{1)}$
最小分度值	1°C	1°C
浸入型式	全浸	全浸
总长度	$381\text{ mm}\sim 391\text{ mm}$	$381\text{ mm}\sim 391\text{ mm}$
棒径	$6\text{ mm}\sim 7\text{ mm}$	$6\text{ mm}\sim 7\text{ mm}$
感温泡长度	$10\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$	$10\text{ mm}\sim 15\text{ mm}$
感温泡直径	$5\text{ mm}\sim 6\text{ mm}$	$5\text{ mm}\sim 6\text{ mm}$
感温泡底至 0°C 刻线的距离	$100\text{ mm}\sim 110\text{ mm}$	$25\text{ mm}\sim 45\text{ mm}$
感温泡底至 300°C 刻线的距离	$333\text{ mm}\sim 354\text{ mm}$	—
感温泡底至 400°C 刻线的距离	—	$333\text{ mm}\sim 354\text{ mm}$
中线刻度间隔	5°C	5°C
数字刻度间隔	10°C	10°C
刻度允许误差	0.5°C ,直至 300°C	1.0°C ,直至 370°C
刻线最大宽度	0.23 mm	0.28 mm
安全泡允许加热的最高温度	350°C	不超过最高温度读数
示值稳定性	2)	2)

1) 温度计在指示温度 371°C 以上使用后,不经零位校正,就不应再次使用。

2) 示值稳定性检验方法:

- 在上限温度处理 30 min 后,取出自然冷却至室温,测定零位。
- 在上限温度处理 24 h 后,取出自然冷却至室温,测定零位。
- 在上限温度处理 30 min 后,然后关闭恒温槽的加热电源,使温度计在介质中缓慢地冷却至接近室温后取出,测定零位。由b中测得的零位,减去a中测得的零位即为零位上升值。由b中测得的零位,减去c中测得的零位即为零位低降值。

附 录 C
(提示的附录)
报告数据的计算举例

C1 修正到 101.3 kPa(760 mmHg)压力的温度计读数,见表 C1。

表 C1

大气压力	观 察 的 98.6 kPa(740 mmHg)	修正后的 101.3 kPa(760 mmHg)
初馏点,℃	25.5	26.0
回收 5%,℃	33.0	33.5
回收 10%,℃	39.0	40.0
回收 15%,℃	45.5	46.5
回收 20%,℃	54.0	55.0
回收 30%,℃	74.0	75.0
回收 40%,℃	93.0	94.0
回收 50%,℃	108.0	109.0
回收 60%,℃	123.0	124.0
回收 70%,℃	142.5	143.5
回收 80%,℃	167.0	168.0
回收 85%,℃	180.5	181.5
回收 90%,℃	200.0	201.0
回收 95%,℃	...	...
终馏点,℃	215.0	216.0
最大回收百分数,%	94.2	95.3
残留,%	1.1	1.1
损失,%	4.7	3.6

C1.1 修正到 101.3 kPa 的温度计读数修正值 $C(^{\circ}\text{C})$ (见 10.3)按式(C1)计算:

$$C = 0.000\,9(101.3 - 98.6)(273 + t_c) \quad \dots\dots\dots (\text{C1})$$

C1.2 修正到 101.3 kPa 的损失 $L_c(\%)$ (见 10.5)按式(C2)计算:

$$L_c = (0.750 \times 4.7) + 0.125 = 3.6 \quad \dots\dots\dots (\text{C2})$$

C1.3 修正到 101.3 kPa 的最大回收百分数 $R_c(\%)$ (见 10.5.2)按式(C3)计算:

$$R_c = 94.2 + (4.7 - 3.6) = 95.3 \quad \dots\dots\dots (\text{C3})$$

C2 在规定蒸发百分数时的温度计读数

C2.1 在 10%蒸发百分数(5.3%回收百分数)时的温度计读数 $T_{10E}(^{\circ}\text{C})$ (见 10.8.1)按(C4)计算:

$$\begin{aligned} T_{10E} &= 33.5 + [(40.0 - 33.5)(5.3 - 5)/(10 - 5)] \\ &= 33.9 \quad \dots\dots\dots (\text{C4}) \end{aligned}$$

C2.2 在 50%蒸发百分数(45.3%回收百分数)时的温度计读数 $T_{50E}(^{\circ}\text{C})$ (见 10.8.1)按式(C5)计算:

$$\begin{aligned} T_{50E} &= 94.0 + [(109.0 - 94.0)(45.3 - 40)/(50 - 40)] \\ &= 102.0 \quad \dots\dots\dots (\text{C5}) \end{aligned}$$

C2.3 在 90% 蒸发百分数 (85.3% 回收百分数) 时的温度计读数 T_{90E} (°C) (见 10.8.1) 按式 (C6) 计算:

$$\begin{aligned} T_{90E} &= 181.5 + [(201.0 - 181.5)(85.3 - 85)/(90 - 85)] \\ &= 182.7 \end{aligned} \quad \text{..... (C6)}$$

C2.4 在 90% 蒸发百分数 (85.3% 回收百分数) 不修正到 101.3 kPa 压力时的温度计读数 T'_{90E} (°C) (见 10.8.1) 按式 (C7) 计算:

$$\begin{aligned} T'_{90E} &= 180.5 + [(200.0 - 180.5)(85.3 - 85)/(90 - 85)] \\ &= 181.7 \end{aligned} \quad \text{..... (C7)}$$

C3 精密度计算实例

C3.1 实测某汽油蒸馏数据 (手工) 修正到 101.3 kPa 的温度计读数, 见表 C2。

表 C2

蒸 馏 结 果	实验室 1			实验室 2
	第一次	第二次	平均值	
初馏点, °C	36.0	37.0	36.5	38.5
回收 5%, °C	44.5	46.5	45.5	48.0
回收 10%, °C	53.5	54.5	54.0	56.0
回收 15%, °C	62.0	63.0	62.5	64.0
回收 20%, °C	65.0	66.0	65.5	67.5
回收 30%, °C	76.5	77.5	77.0	78.0
回收 40%, °C	89.0	90.0	89.5	91.0
回收 50%, °C	101.0	102.0	101.5	102.0
回收 60%, °C	115.0	115.0	115.0	116.0
回收 70%, °C	131.0	131.0	131.0	132.0
回收 80%, °C	148.5	149.5	149.0	150.0
回收 85%, °C	163.0	164.0	163.5	164.5
回收 90%, °C	170.5	171.5	171.0	172.0
回收 95%, °C	186.0	187.0	186.5	188.0
终馏点, °C	208.0	210.0	209.0	211.0
最大回收百分数, %	97.5	97.5	97.5	97.5
残留, %	1.0	1.0	1.0	1.0
损失, %	1.5	1.5	1.5	1.5

C3.2 计算回收 5% 对应温度的精密度

C3.2.1 计算回收 5% 温度变化率

对重复测定的初馏点温度分别是 36.0 °C 和 37.0 °C, 回收 10% 温度分别是 53.5 °C 和 54.5 °C, 则温度变化率 S (°C/V%) 按式 (15) 计算:

$$\begin{aligned} S &= 0.1(T_{10} - T_i) \\ &= 0.1 \left[\frac{(53.5 + 54.5)}{2} - \frac{(36.0 + 37.0)}{2} \right] = 1.75 \end{aligned}$$

对再现测定的初馏点温度分别是 36.5 °C 和 38.5 °C, 回收 10% 温度分别是 54.0 °C 和 56.0 °C, 则温度变化率 S (°C/V%) 按式 (15) 计算:

$$\begin{aligned} S &= 0.1(T_{10} - T_i) \\ &= 0.1 \left[\frac{(54.0 + 56.0)}{2} - \frac{(36.5 + 38.5)}{2} \right] = 1.75 \end{aligned}$$

C3.2.2 计算精密度

查本标准图 2 或式(9)或式(10),由温度变化率 1.75 得 $r_1=2.7$, $R_1=5.0$ 。再查表 7 得:

$$r=r_1+0.66$$

$$=2.7+0.66=3.36\approx 3.5^{\circ}\text{C}$$

$$R=R_1+1.11$$

$$=5.0+1.11=6.11\approx 6.0^{\circ}\text{C}$$

实测回收 5% 温度,对重复测定的两个结果分别是 44.5°C 和 46.5°C ,其差值为 2.0°C ,小于 3.5°C ,符合精密度要求;对再现测定的两个结果分别是 45.5°C 和 48.0°C ,其差值为 2.5°C ,小于 6.0°C ,也符合精密度要求。

C3.3 计算回收 50% 对应温度的精密度

C3.3.1 计算回收 50% 温度变化率

对重复测定的回收 40% 温度分别是 89.0°C 和 90.0°C ,回收 60% 温度分别是 115.0°C 和 115.0°C ,则温度变化率 $S(^{\circ}\text{C}/V\%)$ 按式(16)计算:

$$S=0.05(T_{(V+10)}-T_{(V-10)})$$

$$=0.05\left[\frac{(115.0+115.0)}{2}-\frac{(89.0+90.0)}{2}\right]=1.28$$

对再现测定的回收 40% 温度分别是 89.5°C 和 91.0°C ,回收 60% 温度分别是 115.0°C 和 116.0°C ,则温度变化率 $S(^{\circ}\text{C}/V\%)$ 按式(16)计算:

$$S=0.05(T_{(V+10)}-T_{(V-10)})$$

$$=0.05\left[\frac{(115.0+116.0)}{2}-\frac{(89.5+91.0)}{2}\right]=1.26$$

C3.3.2 计算精密度

查本标准图 2 或式(9)或式(10),由温度变化率 1.28 得 $r_1=2.3$;由温度变化率 1.26 得 $R_1=4.2$ 。再查表 7 得:

$$r=r_1=2.3\approx 2.5^{\circ}\text{C}$$

$$R=R_1=4.2\approx 4.0^{\circ}\text{C}$$

实测回收 50% 温度,对重复测定的两个结果分别是 101.0°C 和 102.0°C ,其差值为 1.0°C ,小于 2.5°C ,符合精密度要求;对再现测定的两个结果分别是 101.5°C 和 102.0°C ,其差值为 0.5°C ,小于 4.0°C ,也符合精密度要求。

C3.4 计算回收 90% 对应温度的精密度

C3.4.1 计算回收 90% 温度变化率

对重复测定的回收 80% 温度分别是 148.5°C 和 149.5°C ,回收 90% 温度分别是 170.5°C 和 171.5°C ,则温度变化率 $S(^{\circ}\text{C}/V\%)$ 按式(17)计算:

$$S=0.1(T_{90}-T_{80})$$

$$=0.1\left[\frac{(170.5+171.5)}{2}-\frac{(148.5+149.5)}{2}\right]=2.2$$

对再现测定的回收 80% 温度分别是 149.0°C 和 150.0°C ,回收 90% 温度分别是 171.0°C 和 172.0°C ,则温度变化率 $S(^{\circ}\text{C}/V\%)$ 按式(17)计算:

$$S=0.1(T_{90}-T_{80})$$

$$=0.1\left[\frac{(171.0+172.0)}{2}-\frac{(149.0+150.0)}{2}\right]=2.2$$

C3.4.2 计算精密度

查本标准图 2 或式(9)或式(10),由温度变化率 2.2 得 $r_1=3.1$, $R_1=5.8$ 。再查表 7 得:

$$r=r_1=3.1\approx 3.0^{\circ}\text{C}$$

$$R=R_1-1.22=5.8-1.22=4.58\approx 4.5^{\circ}\text{C}$$

实测回收 90% 温度, 对重复测定的两个结果分别是 170.5℃ 和 171.5℃, 其差值为 1.0℃, 小于 3.0℃, 符合精密度要求; 对再现测定的两个结果分别是 171.0℃ 和 172.0℃, 其差值为 1.0℃, 小于 4.5℃, 也符合精密度要求。

C3.5 2 组、3 组和 4 组(手工)精密度计算

喷气燃料、煤油和柴油等使用图 4 或表 9 计算。温度变化率计算与 C3.2.1、C3.3.1 和 C3.4.1 一样。查图 4 时, 是在两边找温度变化率的点, 此两点连一条水平线。这水平线与所要求的初馏点或终馏点或回收百分数时的温度计读数等线相交, 其交点就是重复性(r)或再现性(R)的数值。

附 录 D

(提示的附录)

确定重复性和再现性的总结

表 D1

组	蒸馏方法	使用的条文、表和图
0	手工或自动	11.1.1 和 11.2.1
1	手工	表 7 和图 2
1	自动	表 8 和图 3
2,3,4	手工	图 4 或表 9
2,3,4	自动	表 10 或表 11

附 录 E

(提示的附录)

手工与自动蒸馏结果比较的概述

表 E1、表 E2 和表 E3 中, 全部温度计读数都校正到 101.3 kPa(760 mmHg)。

表 E1

℃

汽油: 由二十六个实验室和十四样品得出														
样品	初馏点	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	终馏点	样品
1	+1.1	+1.9	+2.2	+1.6	+1.4	+0.7	+0.8	+0.7	+0.7	+0.1	+0.4	+0.7	-0.4	1
2	(+0.9)**	(0.0)**	+0.8	+0.5	+0.4	+0.6	+0.2	+0.1	+0.1	+0.4	(+4.7)**	(+1.3)**	(-1.2)**	2
3	+0.7	+1.4	+1.6	+1.0	+0.8	+0.6	+0.3	+0.1	+0.2	+0.9	+0.5	+0.1	-0.8	3
4	+0.3	+0.6	+0.8	+0.8	+0.3	+0.7	+0.6	+0.8	+1.1	+1.2	+0.8	+0.5	-0.9	4
5	+0.5	+1.3	+1.3	+1.3	+1.2	+1.0	+0.9	+0.6	+0.8	+1.0	+0.4	+0.4	-0.9	5
6	+1.2	+1.2	+1.6	+1.2	+1.2	+1.1	+0.8	+1.1	+1.2	+0.2	-0.1	+0.2	-0.3	6
7	+0.3	+0.8	+0.8	+0.7	+0.8	+0.8	+1.0	+1.5	+1.6	+1.6	+1.5	+1.7	-0.7	7
8	+0.3	+0.5	+0.7	+0.6	+0.7	+1.2	+1.2	+1.1	+1.3	+1.9	+1.1	+1.2	-0.8	8
9	+1.7	+2.0	+1.8	+1.5	+1.5	+1.5	+1.2	+0.9	+1.3	+0.6	-0.4	+0.4	-1.2	9
10	+1.5	+1.5	+1.2	+0.7	+0.4	+0.6	+0.9	+1.0	+1.4	+1.9	+0.9	+0.1	-2.1	10
11	+0.9	+1.1	+1.2	+0.8	+0.7	+0.6	+1.1	+1.0	+0.4	+0.5	-0.4	+0.1	-0.8	11
12	+1.0	(+2.4)**	+2.3	+1.2	+1.2	+1.2	+1.2	+0.9	+1.1	+0.2	-0.7	(-0.8)**	-0.9	12

表 E1(完)

℃

汽油:由二十六个实验室和十四个样品得出														
样品	初馏点	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	95%	终馏点	样品
13*	+0.3	+0.3	+0.4	+0.3	+0.2	+0.9	+1.4	+1.0	+0.1	+1.1	+1.2	+1.0	-1.2	13*
14*	+0.5	+0.4	+0.7	+0.5	+0.8	+1.1	+1.7	+1.7	+1.0	+0.8	+0.3	+0.0	-0.8	14*

注:本表数据基于美国试验与材料协会(ASTM)与英国石油学会(IP)的数值的平均值。

* 含氧化物汽油。

** ()点不包括在精密度分析内。

表 E2

℃

煤油:手工蒸馏数值是由四个实验室、八次试验得出;自动蒸馏数值是由三个实验室、六次试验得出										
	初馏点		10%		50%		90%		终馏点	
最大	176.5	174.5	193.5	193.0	215.5	215.5	248.0	248.5	268.0	268.5
最小	171.5	172.0	191.0	190.5	213.5	214.0	245.5	246.5	264.0	265.0
平均	174.5	173.5	191.5	191.5	214.5	214.5	246.0	247.0	265.5	266.5

注:每栏左边的数字是手工得出的,右边的数字是自动仪器得出的

表 E3

℃

柴油:手工蒸馏和自动蒸馏数值均由五个实验室、十次试验得出										
	初馏点		10%		50%		90%		终馏点	
最大	190.5	189.0	215.0	218.0	268.5	269.0	322.0	323.0	341.5	343.0
最小	179.5	179.5	208.5	208.5	264.0	264.0	318.0	316.0	337.0	338.5
平均	185.5	184.4	213.0	214.0	266.0	266.0	319.5	318.5	340.0	340.5

注:每栏左边的数字是手工得出的,右边的数字是自动仪器得出的。

附 录 F

(提示的附录)

在规定的温度计读数时回收或蒸发体积
百分数的重复性和再现性的计算

F1 某些规格要求报告在规定温度下的回收或蒸发体积百分数。在实验室之间的计划中,对0组或1组在规定温度下的回收或蒸发体积百分数精密度的统计试验未直接进行测定。下述步骤给出的假设是在规定温度下的回收或蒸发体积百分数的精密度等于在该点时温度测量的精密度除以对回收或蒸发体积百分数的温度变化率。在高斜率值时,此估算值变得不太正确。

F2 按11.4,用较高于或较低于上述规定温度值计算温度变化率 $S(^{\circ}\text{C}/V\%)$ 。

F3 按F2得到的 S 值和表D1所指定的相应的表或图计算温度的重复性 $[r_1(\text{或 } r_2)]$ 或再现性 $[R_1(\text{或 } R_2)]$ 或两者。

F4 在规定温度下回收或蒸发体积百分数的重复性 $(r_{\text{vol}}\%)$ 或再现性 $(R_{\text{vol}}\%)$ 或两者,按式(F1)或(F2)得到:

$$r_{\text{vol}}\% = r_1/S \quad \dots\dots\dots (\text{F1})$$

$$R_{\text{vol}}\% = R_1/S \quad \dots\dots\dots (\text{F2})$$

式中： r_1 ——在规定温度下温度的重复性，℃；

R_1 ——在规定温度下温度的再现性，℃；

S ——温度变化率，℃/V%（回收或蒸发）。

F5 举例计算

第1组样品手工法蒸馏的蒸馏数据列于表F1。

表 F1 第1组样品手工法蒸馏的蒸馏数据

回收蒸馏点, mL	温度, °C	在 93.3 °C 时回收体积, mL
10	84	18.0
20	94	
30	103	
40	112	
蒸发蒸馏点, mL	温度, °C	在 93.3 °C 时蒸发体积, mL
10	83	18.4
20	94	
30	103	
40	111	

F5.1 对第1组样品，按表F1中每个所示的蒸馏特性，为了得到在93.3℃时蒸发体积的 $r_{\text{vol}}\%$ ，可按11.4.5中式(16)计算。

$$\begin{aligned}
 S &= 0.05(T_{(V+10)} - T_{(V-10)}) \\
 &= 0.05(T_{30} - T_{10}) \\
 &= 0.05(103 - 83) \\
 &= 0.05(20) \\
 &= 1.0
 \end{aligned}$$

F5.2 从图2得到：

$$\begin{aligned}
 r_1 &= 0.864S + 1.214 \\
 &= 0.864(1.0) + 1.214 \\
 &= 2.078
 \end{aligned}$$

F5.3 从F4得到：

$$\begin{aligned}
 r_{\text{vol}}\% &= r_1/S \\
 &= 2.078/1.0 \\
 &= 2.1
 \end{aligned}$$