

煤油馏程标准物质的定值

舒慧, 王海峰*, 李佳, 孙国华

中国计量科学研究院, 北京 100029



【摘要】 基于 GB/T 6536-2010 石油产品蒸馏特性测定, 研究馏程的测定方法。重点研究回收温度的量值溯源方法, 实现了铂电阻温度计测定的回收温度和水银温度计的结果等效一致。联合多家实验室合作为煤油标准物质定值, 此标准物质的初馏点到 95% 回收温度的不确定度 $U_c(k=2)$ 在 $0.7^\circ\text{C} \sim 4.6^\circ\text{C}$ 范围内。

【关键词】 煤油; 馏程; 标准物质; 回收温度; 不确定度

DOI: 10.12338/j.issn.2096-9015.2020.0149

【引用本文】 舒慧, 王海峰, 李佳, 等. 煤油馏程标准物质的定值 [J]. 计量科学与技术, 2021, 65(11): 35-39.

Certification of Reference Materials for Distillation of Kerosene

SHU Hui, WANG Haifeng, LI Jia, SUN Guohua

National Institute of Metrology, Beijing 100029, China

Corresponding author: WANG Haifeng, Email: wanghf@nim.ac.cn

【Abstract】 This paper studies the atmospheric distillation method based on the method in the national standard GB/T 6536-2010, with the focus on the traceability of the recovered temperature. The consistency between the measured recovered temperatures by a platinum resistance and by a mercury thermometer was achieved. We collaborated with several laboratories to certify the CRM developed. The uncertainty of the certified values $U_c(k=2)$ from the initial boiling temperature to 95% of the recovered temperature ranged from 0.7°C to 4.6°C .

【Key words】 kerosene, distillation, certified reference material, recovered temperature, uncertainty

0 引言

煤油是一种重要的石油产品, 广泛用于喷气燃料、照明和清洗^[1]。航空煤油(3号喷气燃料)发热量高, 能够稳定、连续和完全地燃烧, 因此被用作飞机发动机的燃料。2018年, 国内航空煤油消费量为3742万吨, 数量巨大。

馏程是油品的一项理化性质, 是蒸馏油品所得到的沸点范围, 以馏出物的体积百分数对应的温度来表示, 反映了油品的蒸发性能。国家标准 GB 6537-2018《3号喷气燃料》规定, 航空煤油的10%回收温度不高于 205°C , 以保证发动机的顺利起动; 50%回收温度不高于 232°C , 以保证发动机稳定运转; 终馏点不高于 300°C , 以保证燃油完全燃

烧, 不产生积碳^[2]。

GB/T 6536-2010《石油产品常压馏程特性测定法》等同采用 ASTM D86, 详细规定了馏程测量方法^[3, 4]。但是, 影响馏程结果的因素较多, 导致馏程结果的一致性较差^[4]。另外, 目前自动常压馏程仪普遍采用铂电阻温度计测温。铂电阻温度计无法拆卸送检。使用便携的干体式温度校准器现场校准时, 会发现铂电阻温度计示值和标准值的偏差较大^[3]。

如何校准馏程分析仪的温度, 保证测量等效一致, 成为亟待解决的问题。馏程标准物质可用于校准馏程仪, 但是目前国内外没有煤油馏程标准物质。一些试剂公司提供的煤油馏程标准样品, 未能

基金项目: 国家质检总局能力提升项目 (31-ANL1814)。

作者简介: 舒慧 (1983-), 中国计量科学研究院工程师, 研究方向: 油品馏程计量技术, 邮箱: shuhui@nim.ac.cn; 通讯作者: 王海峰 (1978-), 中国计量科学研究院副研究员, 研究方向: 能源产品理化性质计量技术, 邮箱: wanghf@nim.ac.cn。

声明量值溯源途径,无法满足量值溯源的需求。本文研究了煤油馏程标准物质的定值方法,重点研究回收温度的量值溯源方法。

1 实验部分

1.1 仪器

Optidist 型自动常压馏程仪(德国海尔潮公司); DYM3 型空盒气压表(长春气象仪表厂),经国家气象局校准,修正值不确定度($k=2$)为 0.14 kPa; GB47 号水银温度计(冀州市耀华器械仪表厂),经中国计量院热工所校准,修正值不确定度($k=2$)为 0.3℃; BT300-1F 型蠕动泵(保定兰格恒流泵有限公司); 96-1 型搅拌机(上海司乐仪器有限公司); Sunrise 型循环水浴(美国赛默飞公司)。

1.2 试剂

分析纯二甲苯、十氢化萘和十六烷:美国西格玛奥德里奇公司生产;市售普通煤油,20 L;精制航空煤油:中石化北京燕山石化公司生产,50 L;铝制防盗瓶,容积为 250 mL。

1.3 标准物质的制备

向 50 L 棕色玻璃罐内注满精制航空煤油。在剧烈搅拌条件下用蠕动泵将煤油分装至铝制防盗瓶中,每瓶 250 mL,共计 200 瓶。分装后,盖上内盖,旋紧外盖,然后用密封胶封口。从制备的标准物质中随机抽取 15 瓶,用于均匀性检验,每瓶测量 2 次;随机抽取 8 瓶,用于长期稳定性检验。分别在制备后 1、3、6 和 12 个月后测定,每次测量 2 瓶,每瓶测定 2 次。

1.4 纯溶剂馏程的测定

使用 Optidist 型自动馏程测定仪,按照 GB/T 6536-2010 中规定的方法,以 4 组样品所需的条件分别测定二甲苯、十氢萘和十六烷的馏程^[3]。取样量为 100 mL,记录馏程仪铂电阻温度计测定的 50% 回收体积对应的温度。样品的回收温度受大气压影响,为了测量结果等效可比,需要将温度修正到标准大气压下的数值。温度修正项(C_c)按照式(1)计算^[3]。馏程仪自动测量大气压,并对回收温度进行大气压修正。

$$C_c = 0.0009(101.3 - P_k)(273 + t_c) \quad (1)$$

式中, C_c 为温度修正项,℃; P_k 为实测大气压,kPa; t_c 为实测温度,℃。

然后,将馏程仪的铂电阻温度计更换为 GB47 型水银温度计,其它条件不变,再次测定二甲苯、十氢

萘和十六烷的馏程。记录水银温度计测定的 50% 回收体积对应的温度,记录大气压,然后手动计算大气压修正项(C_c),进而得到回收温度修正值。

1.5 煤油馏程的测定

使用 Optidist 型自动馏程测定仪,按照 GB/T 6536-2010 中规定的方法,以 4 组样品所需的条件测定商用煤油和煤油标物候选物的馏程^[3]。样品量为 100 mL,记录各个回收体积百分数对应的温度及时刻。

1.6 温度计时间常数的测定^[5]

将馏程仪的铂电阻温度计从 25℃ 恒温水中转移至沸水中,开始计时。当温度示值约为 72℃,即升温达到总温升的 63.2% 时结束计时,该时间就是温度计的时间常数。同样的方法测定 GB47 号水银温度计的时间常数。

2 实验结果和讨论

GB/T 6536 规定,使用铂电阻温度计测量回收温度,需要对温度示值进行修正,使之模拟水银温度计的示值误差和热滞后效应,获得和水银温度计相一致的回收温度^[3]。因此,分别研究铂电阻温度计和水银温度计的静态温度偏差和动态热滞后偏差。

2.1 温度计的校准

按照 GB/T 6536 规定,煤油属于 4 组样品,手动法测量其馏程需使用 GB47 号水银温度计。该温度计经过一等铂电阻温度计计量标准装置校准。结果表明,在温度示值为 109.0℃、185.0℃ 和 277.0℃ 时,修正项分别为 0.6℃、-0.2℃ 和 -1.0℃。假设水银温度计示值和修正值呈线性关系,得到修正值的计算公式如式(2)所示。

$$T'_{\text{Hg}} = 0.9905T_{\text{Hg}} + 1.61 \quad (2)$$

式中, T'_{Hg} 为水银温度计修正值,℃; T_{Hg} 为水银温度计示值,℃。

使用水银温度计测定二甲苯、十氢萘和十六烷的馏程,当回收体积为 50% 时,温度计读数分别为 137.0℃、186.8℃ 和 277.7℃。代入式(2)后得到水银温度计测量结果修正值分别为 137.3℃、186.6℃ 和 276.7℃。测量时,大气压分别为 100.3 kPa、100.1 kPa 和 99.9 kPa,代入式(1)得到大气压修正项分别为 0.4℃、0.5℃ 和 0.7℃。因此大气压修正后的 50% 回收温度标准值分别为 137.7℃、187.1℃ 和 277.4℃,如表 1 所示。

如表 1 所示,用馏程仪自带的铂电阻温度计测定二甲苯等纯溶剂的 50% 回收温度,经过大气压修

正后的结果分别为 138.0℃、187.4℃ 和 278.2℃。铂电阻温度计的测量结果比水银温度计分别高了 0.3℃、0.3℃ 和 0.8℃。

表 1 三种纯溶剂的 50% 回收温度的测量结果
Tab.1 Measurement results of 50% recovery temperature of three pure solvents

样品	水银温度计结果/℃	铂电阻温度计结果/℃
二甲苯	137.7	138.0
十氢萘	187.1	187.4
十六烷	277.4	278.2

早期的馏程分析仪使用水银温度计测温。水银泡位于烧瓶冷凝支管和烧瓶瓶颈连接处。在蒸馏过程中, 蒸气温度高于 125℃ 时, 部分水银液柱露出瓶塞。由于空气温度低于蒸气温度, 导致温度测量结果低于实际值。温度测量结果与实际值的差值即为水银温度计的露出误差。考虑到露出修正的过程较为复杂, GB/T 6536 规定, 不修正露出误差, 以水银温度计的读数作为回收温度^[3]。近年来, 铂电阻温度计逐渐代替水银温度计, 用于馏程的测定。铂电阻温度计的引线电阻占铂电阻感温元件的总电阻比例很小, 因此铂电阻温度计的露出误差可以忽略不计。相同的蒸气温度, 理论上铂电阻温度计测量结果比水银温度计更高, 当温度为 250℃, 偏差甚至可达 7.4℃。虽然水银温度计示值偏低, 但是为了使石油行业积累多年的数据能够延续使用, GB/T 6536 规定, 对铂电阻温度计示值进行修正, 使之和水银温度计的结果一致^[3]。纯溶剂的馏程范围窄, 馏程测定过程中升温速率慢, 接近于静态测量, 因此回收温度测量准确度高、重复性好。分别用水银温度计和铂电阻温度计测量二甲苯、十氢萘和十六烷的 50% 回收温度(表 1), 以水银温度计结果为标准值, 修正铂电阻温度计的测量结果, 修正公式如式(3)所示。

$$T'_{Pt} = 0.9960T_{Pt} + 0.32 \quad (3)$$

式中, T'_{Pt} 为铂电阻温度计修正值, ℃; T_{Pt} 为铂电阻温度计测量值, ℃。

经过上述接近于静态的温度修正, 自动馏程仪的回收温度通过水银温度计溯源至温度计量标准上, 间接地实现了量值溯源。

2.2 温度计热滞后的校准

上述修正使得静态下铂电阻温度计的示值和水银温度计一致。但是, 两种温度计的时间常数不同,

在动态下可能会存在温度偏差。GB/T 6536 还规定, 铂电阻温度计必须模拟水银温度计的热滞后效应, 因此测定了两种温度计的时间常数。GB47 号水银温度计的时间常数为 2.1 s, 标准偏差为 0.1 s; 铂电阻温度计的时间常数为 5.7 s, 标准偏差为 0.2 s。温度计的热滞后 ($T_0 - T$) 等于升温速率 (dT/dt) 和时间常数 (τ_0) 的乘积, 如式 4 所示^[5]。

$$T_0 - T = \tau_0 \cdot dT/dt \quad (4)$$

式中, T_0 为实际温度, ℃; T 为温度计测量值, ℃; τ_0 为时间常数, min; dT/dt 为升温速率, ℃/min。

例如, 当升温速率为 10℃/min, GB47 号水银温度计的热滞后为 0.35℃, 馏程仪的铂电阻温度计的热滞后为 0.95℃, 为了使铂电阻温度计模拟水银温度计的热滞后效应, 需要对铂电阻温度计的测量结果进行修正, 修正项为 0.60℃。

测量市售普通煤油的馏程, 以达到某个回收体积分数的时间为横坐标, 以对应的回收温度为纵坐标, 得到一系列数据点, 如图 1。对这些数据点进行一元三次函数拟合, 得到了温度的拟合函数, 见式(5)。

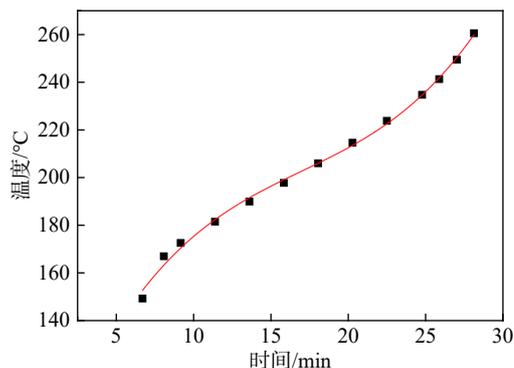


图 1 煤油馏程测定过程的时间-温度曲线
Fig.1 Time versus temperature curve of kerosene distillation range measurement process

$$T = 0.0164t^3 - 0.8386t^2 + 17.378t + 68.938 \quad (5)$$

式中, T 为回收温度, ℃; t 为时间, min。

将该函数微分, 即得到了升温速率的函数, 见式(6)。代入各个回收温度对应的时间, 即得到了记录回收温度时的升温速率 dT/dt , 如表 2 所示。

$$dT/dt = 3 \times 0.0164t^2 - 2 \times 0.8386t + 17.378 \quad (6)$$

已知水银温度计和铂电阻温度计的时间常数以及记录回收温度时的升温速率, 代入式(4), 分别计算水银温度计和铂电阻温度计的热滞后, 进而得到回收温度的热滞后修正项, 见表 2。

表 2 市售普通煤油的馏程测量结果及热滞后修正

Tab.2 Distillation range measurements and thermal hysteresis correction of commercial kerosene

回收体积/%	时间/min	回收温度/°C	升温速率/(°C/min)	水银温度计热滞后/°C	铂电阻温度计热滞后/°C	回收温度热滞后修正项/°C	回收温度修正值/°C
IBP	6.7	149.3	8.3	0.29	0.79	0.50	149.8
5	8.1	167.0	7.0	0.25	0.67	0.42	167.4
10	9.2	172.6	6.1	0.21	0.58	0.37	172.9
20	11.4	181.5	4.7	0.16	0.44	0.28	181.7
30	13.6	189.9	3.7	0.13	0.35	0.22	190.1
40	15.8	197.8	3.2	0.11	0.30	0.19	198.0
50	18.1	206.0	3.1	0.11	0.30	0.19	206.2
60	20.3	214.6	3.6	0.13	0.34	0.22	214.8
70	22.5	223.8	4.5	0.16	0.43	0.27	224.1
80	24.8	234.7	6.0	0.21	0.57	0.36	235.1
85	25.9	241.3	6.9	0.24	0.66	0.42	241.7
90	27.0	249.5	8.0	0.28	0.76	0.48	249.9
95	28.1	260.6	9.1	0.32	0.87	0.55	261.1

注: IBP, 初馏点。

按照上述方法对煤油的各个回收温度依次进行温度示值修正和热滞后修正, 使得温度测量结果能够模拟水银温度计的示值误差和热滞后效应, 以保证温度的量值准确和等效一致。

2.3 馏程测量方法中其他影响因素的研究

GB/T 6536 规定 4 组样品需要使用孔径为 50 mm 的蒸馏烧瓶支板, 冷浴温度在 0°C ~ 60°C 内, 冷阱温度在 22°C ~ 28°C 范围内, 从开始加热到初馏点的时间在 5 ~ 15 min 内, 蒸馏速率在 4 ~ 5 mL/min 内。自动馏程分析仪可以根据组别自动调节, 确保上述参数符合规定。如果人为改变测量条件, 例如蒸馏速率过慢或过快, 测量结果则会偏离正常值。另外, 实验结果还发现, 瓶装煤油样品连续取样测量时, 每次取样前剧烈摇匀后, 测量结果重复性较好; 反之, 每次取样前避免摇晃样品瓶, 取样后静置, 则测量结果重复性较差。此外, 按照标准的规定, 用 100 mL 量筒取油样后, 将油样移入蒸馏烧瓶, 然后将该量筒放入冷阱中接收样品, 不能用其他量筒接收样品, 否则结果偏离标准值。按照标准方法的要求进行操作, 多次测量的初馏点标准偏差为 0.6°C, 回收体积在 20% ~ 85% 范围内, 回收温度的标准偏差不超过 0.2°C, 测量重复性良好, 满足标准物质定值要求。

2.4 煤油馏程标准物质的均匀性和稳定性检验

采用上述优化后的测量方法进行了标准物质均匀性检验。采用 F 检验统计测量结果^[6, 7]。结果表明, 初馏点和各回收温度的 F 统计值, 均小于临界值 ($F_{\alpha}=2.42$), 说明标准物质瓶内和瓶间无显著性差异, 即标准物质是均匀的。

采用上述测量方法进行了标准物质长期稳定性检验^[7], 采用趋势分析的方法统计测量结果。结果表明, 统计量值小于临界值, 说明在 1 年的时间内, 标准物质的量值的变动性符合趋势分析判定原则, 即标准物质在考察期内是稳定的。另外, 还进行了 4°C 和 60°C 下的短期稳定性检验^[7]。结果表明, 在 7 天时间内, 标准物质的量值稳定。

2.5 煤油馏程标准物质定值结果

JJF 1006《一级标准物质研制规范》规定, 标准物质可以用权威测量方法定值, 或者用两种不同原理的方法联合定值^[7]。如果仅有一种测量方法, 并且不是权威测量方法, 需要多家实验室合作定值。馏程是一种依赖于标准方法的特性量值, 按照上述规定, 必须采用多家实验室合作定值。每一家实验室都按照 GB/T 6536 标准方法为煤油标准物质定值。此外, 要求定值实验室按照上文所述方法, 分别校准铂电阻温度计的示值误差和热滞后系统误差, 实现量值溯源, 保障等效一致。部分定值实验室的馏程仪无法更换水银温度计, 因此直接以铂电阻温度计的测量结果为定值结果。

9 家实验室合作为煤油标准物质定值。定值结果经过正态性检验、等精度检验和平均值一致性检验后, 剔除部分不合格的数据。最终定值结果的平均值和标准偏差如表 3 所示。

如表 3 所示, 初馏点多家定值结果的标准偏差为 2.81°C, 回收体积在 20% ~ 85% 范围内, 回收温度多家定值结果的标准偏差不超过 0.74°C, 结果重复性满足标准物质定值的要求。

表 3 煤油馏程定值结果及不确定度 U_c
Tab.3 Certified values and uncertainty U_c of kerosene distillation range

回收体 积/%	回收温 度/℃	标准偏 差/℃	A类不确定 度 u_A /℃	B类不确定 度 u_B /℃	回收温度的不确 定度 $U_c(k=2)$ /℃
IBP	144.9	2.81	0.94	1.17	3.0
5	161.3	1.20	0.42	0.79	1.8
10	167.5	0.77	0.27	0.54	1.2
20	175.6	0.55	0.18	0.33	0.8
30	182.6	0.57	0.20	0.27	0.7
40	189.2	0.62	0.23	0.39	0.9
50	195.4	0.61	0.23	0.35	0.8
60	202.0	0.48	0.16	0.46	1.0
70	209.8	0.57	0.2	0.41	0.9
80	218.9	0.52	0.17	0.52	1.1
85	224.6	0.74	0.26	0.60	1.3
90	231.5	0.90	0.30	0.88	1.9
95	242.2	1.64	0.55	2.21	4.6

注: IBP, 初馏点。

2.6 馏程不确定度的评定

定值结果的不确定度分别用 A 类评定方法和 B 类评定方法进行评定。其中, A 类不确定度(u_A)等于定值结果的平均值的标准偏差(表 3)[8]。B 类不确定度(u_B)由定值结果的不确定度(u_{char})、均匀性引入的不确定度(u_H)、长期不稳定性引入的不确定度(u_{lts})和短期不稳定性引入的不确定度(u_{sts})方差合成得到(表 3)[8]。其中, u_{char} 的来源包括温度计的不确定度[9]、大气压引入的不确定度[10]和回收体积引入的不确定度[11-12]。由于铂电阻温度计溯源至水银温度计, 因此温度计的不确定度等于水银温度计的修正值的不确定度(0.15℃)。温度计的不确定度对 u_{char} 的贡献最大, 因此 u_{char} 近似等于温度计的不确定度, 即 0.15℃。 u_H 、 u_{lts} 和 u_{sts} 按照 ISO 导则 35 的规定进行评定[8]。如表 3 所示, 从初馏点到 95% 回收体积, 回收温度的不确定度($U_c, k=2$)在 0.7℃ ~ 4.6℃ 范围内。

3 结论

本文基于 GB/T 6536 为煤油馏程标准物质定值。系统研究了定值方法, 重点研究了回收温度的量值溯源方法。分别用水银温度计和馏程仪自带铂

电阻温度计测定二甲苯等三种纯溶剂的馏程, 以水银温度计结果为标准值, 使得铂电阻温度计测量结果溯源至水银温度计上。测定了温度计的时间常数, 修正了铂电阻温度计的热滞后, 使得回收温度能够模拟水银温度计的热滞后效应。联合多家实验室合作为标准物质定值。最终, 煤油馏程标准物质的初馏点为 144.9℃, 95% 回收温度为 242.2℃, 初馏点及各个回收温度的不确定度 $U_c(k=2)$ 在 0.7℃ ~ 4.6℃ 范围内。该标准物质填补了国内外煤油馏程标准物质的空白, 有利于保障煤油馏程测量结果的准确可靠和等效一致。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 煤油: GB 253-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 3 号喷气燃料: GB 6537-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 石油产品常压蒸馏特性测定法: GB/T 6536-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [4] American Society of Materials Measurement (ASTM). Standard test method for distillation of petroleum products and liquid fuels at atmospheric pressure: ASTM D86-17[S]. PA, USA: ASTM international, 2017.
- [5] 吴凯峰, 龚瑞昆, 尤世忠. 热电偶电阻的选择和应用 [J]. 工业计量, 1997(7): 33-35.
- [6] 王菊香, 邢志娜, 刘洁, 等. 喷气燃料馏程测定重复性精密度的确定 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(2): 161-164.
- [7] 中华人民共和国国家技术监督局. 一级标准物质技术规范: JJF 1006-1994[S]. 北京: 中国质检出版社, 2018.
- [8] International Society Organization (ISO). Reference materials — General and statistical principles for certification: ISO Guide 35[S]. Geneva, Switzerland: ISO, 2006.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 工作用玻璃液体温度计国家计量检定规程: JJG 130-2011[S]. 北京: 中国质检出版社, 2011.
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 空盒气压表和空盒气压计国家计量检定规程: JJG 272-2007[S]. 北京: 中国质检出版社, 2007.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 常用玻璃量器国家计量检定规程: JJG 196-2006[S]. 北京: 中国质检出版社, 2006.
- [12] 李咏, 杨晓飞, 陈摇, 等. 喷气燃料馏程测量不确定度的评估 [J]. 实验科学与技术, 2013, 11(1): 14-25.

本文编辑: 高超前