



中华人民共和国石油化工行业标准

SH/T 0794—2007

石油产品蒸气压的测定 微量法

Standard test method for vapor pressure of petroleum products (mini method)



2007-08-01 发布

2008-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准修改采用美国试验与材料协会标准 ASTM D5191 - 04a《石油产品蒸气压测定法(微量法)》。

本标准根据 ASTM D5191 - 04a 重新起草。

为了适合我国国情,本标准在采用 ASTM D5191 - 04a 时进行了修改。本标准与 ASTM D5191 - 04a 的主要差异是:

——本标准的部分引用标准改为我国相应的国家标准;

——本标准增加了参考文献。

为了方便使用,本标准还做了如下编辑性修改:

——重复性和再现性的文字表述按照我国的习惯进行了修改;

——删除了第 16 章的关键词。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准主要起草人:张翠君、龚冬梅。

石油产品蒸气压的测定 微量法

1 范围

1.1 本标准规定了采用自动蒸气压测定仪,在减压条件下测定含空气的挥发性液体石油产品总蒸气压的方法。本标准适用于沸点高于 0℃,且在 37.8℃、气液比为 4:1 条件下蒸气压为 7kPa ~ 130kPa 的液体石油产品。测定所用液体样品量为 1mL ~ 10mL。不考虑样品中的溶解水。

注 1: 样品也可在其他气液比、温度及压力条件下进行测试,但本标准的精密度和偏差不一定适用。

注 2: 实验室研究确定本标准的精密度时,不包括原油样品,试验方法 ASTM D6377 和 IP 481 适合于测定原油蒸气压。

1.1.1 某些含氧调合汽油样品冷却到 0℃ ~ 1℃ 时,会产生浑浊。如果观察到 8.5 条中所述的浑浊时,应在报告结果时加以注明。浑浊样品的精密度和偏差尚未确定(见 14.2 条中注 1)。

1.2 本标准适合于用关联公式(见 13.2 条)来计算汽油和含氧调和汽油的干蒸气压等效值(DVPE)。计算出的 DVPE 与用 ASTM D4953 方法所测得的结果非常接近。

1.3 本标准采用 SI[国际单位制]单位,括号内的单位仅供参考。

1.4 本标准使用中可能涉及到有危险的材料、操作和设备。本标准并未对与此有关的所有安全问题都提出建议,用户在使用本标准前有责任制定相应的安全和保护措施,并明确其受限制的适用范围。

2 规范性引用文件

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/T 4756—1998, eqv ISO 3170: 1988)

GB/T 9168 石油产品减压蒸馏测定法

ASTM D4953 汽油和含氧调合汽油的蒸气压测定法(干法)

ASTM D5190 石油产品蒸气压测定法(自动法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

绝对压力 absolute pressure

不含空气样品的压力。从样品总压力中扣除溶解空气分压后所得结果。

3.2

干蒸气压等效值(DVPE) dry vapor pressure equivalent

干蒸气压等效值由关联公式(见 13.2 条)根据总压力计算得出。

注: DVPE 相当于 ASTM D4953 中 A 法测出的值。

3.3

总压 total pressure

试验中测得的观察压力即样品分压与溶解空气分压之和。

4 方法概要

4.1 将已知体积的空气饱和试样，经冷却加入恒温的真空测试室中，测试室内的体积是所加试样体积的 5 倍。试样注入测试室后，在 37.8°C 达到热平衡。测试室内压力的升高用压力传感器和指示器来测定和显示。虽然某些仪器也可测得试样的绝对压力，但本方法仅测定总压（样品分压和溶解空气分压之和）。

4.2 测得的试样总蒸气压用关联公式（13.2 条）转换为干蒸气压等效值（DVPE）。

5 意义和用途

5.1 蒸气压是挥发性液体的一个很重要的物理性能。

5.2 有关部门规定了汽油和含氧调合汽油的蒸气压值。

5.3 挥发性石油产品的规格中，通常有对蒸气压的规定，以保证产品具有合适的挥发性能。

5.4 本方法比 ASTM D4953 方法更精确，且样品用量小（ $1\text{mL} \sim 10\text{mL}$ ），单次试验时间约为 7 min。

6 仪器

6.1 蒸气压仪器：适用于本试验方法的仪器，拥有一个带压力传感器的小体积测试室，以及用来控制测试室温度和进样前抽真空的辅助设施。

6.1.1 测试室应设计为可容纳 $5\text{mL} \sim 50\text{mL}$ 液体和气体，这样才可保证气液比介于 $3.95 \sim 1.00$ 与 $4.05 \sim 1.00$ 之间。

注 1 本标准的精密度和偏差是用不锈钢或铝制的测试室确定的。

注 2 也可使用容量超过 15mL 的测试室，但不提供精密度和偏差（见第 15 章）。

6.1.2 压力传感器的最小操作量程为 $0\text{kPa} \sim 177\text{kPa}$ ，最小分辨率为 0.1kPa ，最小精度为 $\pm 0.8\text{kPa}$ 。压力测量系统应包括辅助的电子设备和读数装置，以显示压力读数。

6.1.3 恒温控制加热器用以使测试室在蒸气压测定过程中，维持在 $37.8^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.4 测试室的温度用铂电阻温度计来测量。仪器的最小温度测量范围为室温至 75°C ，最小分辨率为 0.1°C ，最小精度为 0.1°C 。

6.1.5 蒸气压测定仪应该有把测试样品注入真空测试室，以及为下次试验进行清洁或吹扫的设备。

6.2 真空泵：能使测试室的绝对压力降至 0.01kPa 以下。

6.3 注射器（依据进样方法选择仪器）：气密，容积 $1\text{mL} \sim 20\text{mL}$ ，且精确性为 $\pm 1\%$ 或更好。精密性为 $\pm 1\%$ 或更好。注射器容量应不超过所加测试样品的 2 倍。

6.4 冰水浴或空气浴：冷却样品和注射器到 $0^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ 。

6.5 压力测量装置：用来测定与仪器所在实验室相同海拔高度的地区压力，精确度不低于 0.20kPa 。

6.5.1 当采用的压力测量装置不是水银压力计时，压力测定装置应定期校验（采用可溯源的标准压力测量装置），以确保其精确度符合 6.5 条的要求。

6.6 麦氏真空计或校准的电子真空测量仪：量程至少介于 $0.01\text{kPa} \sim 0.67\text{kPa}$ ($0.1\text{mmHg} \sim 5\text{mmHg}$) 之间。电子真空测量仪的校验按 GB/T 9168 的附录 C 真空计的标准操作进行。

7 试剂和材料

7.1 试剂纯度：用于质量控制检查的化合物纯度至少为 99%（见第 10 章）。除非另外说明，所有试剂应为分析纯。

注：本章所列化合物是用于质量控制检查步骤（见第 11 章），而非仪器的校验。

7.2 环己烷。

警告：环己烷易燃，对健康有害。

7.3 环戊烷。

警告：环戊烷易燃，对健康有害。

7.4 2, 2-二甲基丁烷。

警告：2, 2-二甲基丁烷易燃，对健康有害。

7.5 2, 3-二甲基丁烷。

警告：2, 3-二甲基丁烷易燃，对健康有害。

7.6 2-甲基戊烷。

警告：2-甲基戊烷易燃，对健康有害。

7.7 甲苯。

警告：甲苯易燃，对健康有害。

8 取样

8.1 一般要求

8.1.1 蒸气压的测定对样品蒸发损失和组成的变化极为敏感，因此取样和处理样品需要非常小心并具有完好的预防措施。

8.1.2 按 GB/T 4756 的要求采样和制备试样，用 1L 的容器盛装样品，样品装至其容积 70% ~ 80%。

注：本标准精密度确定时所使用的样品容器为 1L。然而，如 GB/T 4756 方法中规定的只要满足样品盛装量要求，其他尺寸的容器也可使用，但精密度会受影响。

8.1.3 对于仲裁试验，必须用 1L 的样品容器。

8.1.4 用从样品容器中抽取的第 1 个试样进行蒸气压测定。第二次蒸气压测定不能用该样品容器中的剩余试样。如需进行第二次测定，则重新取样。

8.1.5 为防止样品测试前温度过高，可以把样品贮存在合适的冰浴或冰箱中。

8.1.6 不应测试盛装在泄漏容器中的样品。如发现容器泄漏，则废弃该样品，并重新取样。

8.2 样品处理温度

打开样品容器前，先在冷浴或冰箱中将样品容器和容器中的样品冷却到 $0^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ 。要有足够的时间使样品冷却到该温度。样品温度是通过直接测定一个与样品同时放置在冷浴或冰箱中的相似容器中的相似液体得到的。

8.3 检验样品容器的容量

样品温度到 $0^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ 时，取出样品容器，并用吸水性好的材料擦干。如果样品容器不透明，打开盖后，用合适的计量尺测定样品体积，以确保样品量为容器容积的 70% ~ 80% (见 8.3.3 条中注)。如果样品容器透明，用合适的方法验证其充满容器的 70% ~ 80% (见 8.3.3 条中注)。

8.3.1 如样品体积少于样品容器容积的 70%，则放弃该样品。

8.3.2 如样品体积超过样品容器容积的 80%，则倒出部分样品，使样品量为 70% ~ 80%。倒出的样品不可再倒回样品容器中。

8.3.3 如需要，重新封好样品容器，放回冷浴或冰箱中。

注：对不透明容器，可以用一个预先标记了容器容积 70% ~ 80% 位置的量油尺来检查样品体积。量油尺的材质应在浸入和取出样品后变湿。样品体积的检验方法是，把量油尺垂直插入样品容器底部，再取出。对于透明容器，可用标尺测定，也可与一个相同标有 70% ~ 80% 容积标记的相同容器相比。

8.4 样品容器中样品的空气饱和

8.4.1 仅指透明容器：由于 8.3 条没有要求打开透明样品容器检查样品容量，为了与不透明容器中的样品处理方法相同，所以透明容器中的样品也要求开盖后，再重新封口。

8.4.2 将装有 $0^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ 样品的容器从冷浴或冰箱中取出，用吸水性好的材料擦干，开盖，小心别

带进去水，重新封口并剧烈摇动。放回冷浴或冰箱中至少 2min。

8.4.3 重复 8.4.2 条至少 2 次，把样品放回冷浴或冰箱，等待测试。

8.5 单相样品的检查

取样注入分析仪器后，检查保留样品的相分离情况。如果样品盛在透明容器中，则可在取样前检查。样品如盛在不透明容器中，充分混合样品后，立即倒一些在一个清洁的玻璃容器中，以观察其相分离情况。仔细辨别相分离和浑浊的现象。浑浊现象不可作为拒收燃料的理由。如观察到存在相分离现象，则放弃试验和样品。浑浊样品可以进行分析(见第 14 章)。

9 仪器准备

9.1 按仪器制造商提供的说明书准备仪器。

9.2 按要求清洁和干燥测试室，以免污染试样。仪器显示的测试室压力稳定且压力变化不超过 0.1kPa 时，再注入试样。当测试室压力不稳或超过该值时，检查检测室中上次样品残留的挥发性物质的清除情况，或校正传感器。

9.3 如用注射器注射样品，在抽样前，应把注射器放在冰箱或冷浴中冷却到 0℃ ~ 4.5℃。为防止水污染注射器针筒，在冷却过程中，应封住注射器出口。

10 校正

10.1 压力传感器：

10.1.1 传感器的校正至少每六个月进行一次，或根据质量控制检查在更短时间内进行(见第 11 章)。传感器用两个参考点的压力来校正，即 0 压力(<0.1kPa)和环境大气压力。

10.1.2 在测试室的真空管线上连接一个麦氏真空计或校准的电子真空测量仪(见注)，抽真空。当真空测量仪的压力读数低于 0.1kPa(0.8mmHg)时，调节显示器的压力为零，或者按仪器设计或厂商的说明书，调节为真空测量仪的实际读数。

注：真空测量仪的校正参考 GB/T 9168 的附录 C 真空计的标准操作。

10.1.3 打开测试室，恢复为大气压，观察传感器对应的压力变化。仪器的显示应设定为总压力，而不是计算或校正值。在进行压力比较时，以压力测量仪器的数值作为参考标准，与传感器的压力值相比较。压力测量仪器测得的压力应是与仪器所在实验室相同海拔高度的当地大气压力。

警告：不可从如气象台和机场所用的无液压力计上读取读数，因为这些压力计的读数都是预先经过大气压修正的。

10.1.3.1 用水银压力计作为压力测量仪器时，应依据水银的密度变化将大气压读数从操作温度校正到 0℃，再转换成与蒸气压仪器相同的压力单位。经密度校正后，0℃ 时水银柱高度按下式转换为 kPa：0℃ 时，25mmHg = 3.3865kPa。

10.1.4 重复 10.1.2 和 10.1.3 的步骤，直到零压力和大气压读数可准确读出。

10.2 温度计：用于监控测试室温度的铂电阻温度计，应根据可溯源的温度计的要求，至少每六个月检验一次。

11 质量控制检查

11.1 仪器使用时，每天用一已知挥发性的确定液体来校正仪器。对于纯化合物试样(见 7.1 条)已按 8.4 条的步骤进行了空气饱和，那么可在不同时间从同一容器中取出多个试样。但是用过的试样，不可重复使用。记录 DVPE，并与本实验室所用控制样品的统计值作比较。如判别超过控制限值，检查仪器并进行校正。

11.2 一些可接受的试剂及其相应蒸气压，可在 ASTM D54B《烃和非烃化合物物理常数》中查得。其中有：环戊烷，68.3kPa；2, 2-二甲基丁烷，68.0 kPa；2, 3-二甲基丁烷，51.1 kPa；2-甲基戊烷，46.7 kPa；甲苯，7.1kPa。

注：推荐至少把一种实验室经常测试的代表性燃料作为 11.1 条中使用的控制样品。用预先准备的来自一个批次的按 8.1.2 中规定步骤所采取样品，以本试验方法，对总饱和蒸气压测定过程(包括操作者的技术)定期进行检验。样品应贮存在长期贮存不会降解的合适环境中。这些质量控制样品的测试结果可用控制图法来分析。

12 试验步骤

- 12.1 从冷浴或冰箱中取出样品，用吸水材料擦干容器外部，开盖，插入冷却后的转移管或注射器(见 9.3 条)。用密封的注射器或转移管抽取部分无泡试样，把该试样尽快地送入测试室。从打开冷却的样品容器到把注射器插入和(或)固定在密封的测试室中的时间不应超过 1min。
- 12.2 按仪器制造商提供的说明书把试样注入测试室，然后运转仪器，检测试样的总蒸气压。
- 12.3 把仪器读取结果设置为总蒸气压。如仪器能够计算 *DVPE*，要保证仅用 13.2 条中的参数。

13 计算

- 13.1 记录仪器上总蒸气压读数，准确到 0.1kPa。对于不能自动记录稳定的压力值的仪器，要手动记录每分钟的的压力读数，准确到 0.1kPa。当三个连续读数变化不超过 0.1 kPa 时，记录该读数作为结果，准确到 0.1 kPa。
- 13.2 用式(1)计算干蒸气压等效值 *DVPE*。保证公式中所用仪器读数是总压，且没有经过自动程序的校正因子校正过。

$$DVPE = (0.965X) - A \dots\dots\dots (1)$$

式中：
DVPE——干蒸气压等效值，kPa；
X——总蒸气压，kPa；
A——3.78kPa。

- 注：关联公式来源于美国试验与材料协会 1988 年合作项目的结果，且在 1991 年的实验室研究中得到了验证。
- 13.3 式(1)的计算可由仪器自动完成。如配有此功能，使用者可不用进行校正。

14 报告

- 14.1 报告 *DVPE*，精确至 0.1kPa，无需指明温度。
- 14.2 如果试样中可见 8.5 条中所述的浑浊，仍按 14.1 条报告结果，但后面注上字母 H。
注 1：浑浊样品的精密度和偏差没有测定，因为这种类型的样品没有作为实验室间研究的部分进行评估。
注 2：14.2 条中的字母 H 是用来提醒数据接受者，样品有浑浊出现。如果实验室的计算机系统，不能按 14.2 条的要求报告字母数字结果，则允许该实验室按 14.1 条报告所得结果时，附带正式声明或注解，清楚地告诉数据接受者所分析样品有浑浊现象。

15 精密度和偏差

按下述规则判断试验结果的可靠性(95% 的置信水平)。

- 15.1 精密度：本试验方法的精密度是由实验室之间的测定结果统计分析确定的，如下所示：
注：下列精密度数据是由 1991 年实验室间合作试验项目所产生的。参与者分析了一批样品，这些样品为由 14 类烃和含氧调和烃类组成的双份盲样。含氧化合物含量(MTBE，乙醇和甲醇)的标称体积 0 ~ 15，标称压力 14kPa ~ 100kPa。共有 60 个实验室参加。有些实验室用了一种以上的试验方法，每种方法所用样品都是单独的。26 组样品用 ASTM D5190 方法测定，27 组样品用本方法测定。另外，6 组样品用修正的 ASTM D5190 测定，13 组样品用修正的本方法测定。

15.1.1 重复性(*r*)

同一操作者、在同一实验室使用同一仪器，按方法规定步骤，对同一样品重复测定所得的两个结果之差不大于式(2)的要求：

$r = 0.00807(DVPE + B) \dots\dots\dots (2)$

式中：
DVPE——干蒸气压等效值；
B——124kPa。

15.1.2 再现性(R)

不同操作者、在不同实验室，使用不同的仪器，按方法规定的步骤，对同一样品进行测定的两个独立试验结果之差不大于式(3)的要求：

$R = 0.0161(DVPE + B) \dots\dots\dots (3)$

式中：
DVPE——干蒸气压等效值；
B——124kPa。

- 15.2 偏差：由于没有可接受的参考物质用于测定本试验方法程序的偏差，故偏差尚未测定。
- 15.3 相对偏差：实验室合作试验项目中观察到，本试验方法测得的总压力和 ASTM D4953 方法 A 步骤测得的干蒸气压间存在具有统计意义的较大相对偏差，这个偏差通过观测总压力计算 DVPE 值的式(1)(见 13.2 条)来校正。

中华人民共和国石油化工
行 业 标 准
石油产品蒸气压的测定 微量法
SH/T 0794—2007

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010)84271850
读者服务部电话：(010)84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com.cn
北京密云红光制版公司排版
北京金明盛印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销
版权专有 不得翻印

*

开本 880 × 1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2008 年 3 月第 1 版 2008 年 3 月第 1 次印刷

*

书号：1580229 · 139