



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3077.1—2012

常闭式闭口杯闪点测定法

Test method for flash point by continuously closed cup tester

2012-05-07 发布

2012-11-16 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

中华人民共和国出入境检验检疫

行 业 标 准

常闭式闭口杯闪点测定法

SN/T 3077.1—2012

*

中国标准出版社出版

北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)

北京市西城区三里河北街16号(100045)

总编室:(010)64275323

网址 www.spc.net.cn

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 17 千字

2012年11月第一版 2012年11月第一次印刷

印数 1—1 600

*

书号: 155066·2-24148 定价 16.00 元

前 言

SN/T 3077 分为 2 部分：

——常闭式闭口杯闪点测定法；

——闪点的测定 改良连续闭杯法。

本部分为 SN/T 3077 的第 1 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分等同采用美国材料与试验协会 ASTM D6450-05《连续闭杯闪点测定法》。

为了适合我国国情，本部分在采用 ASTM D6450-05 时进行了编辑性修改。本部分与 ASTM D6450-05 的主要技术差异如下：

——规范性引用文件中引用了我国相应的国家标准。

——重复性和再现性的文字表述按照我国的习惯进行了修改。

——取消了 ASTM D6450-05 的关键词章。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国河北出入境检验检疫局、中华人民共和国宁波出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：陈雪莲、赵振纲、徐志彬、任飞。

常闭式闭口杯闪点测定法

1 范围

SN/T 3077 的本部分规定了常闭式闭口杯闪点的测定方法。

本部分适用于燃料油、润滑油、溶剂油及其他液体闪点的测定,其测定范围为 10℃~250℃。

注:低于 10℃或高于 250℃的闪点可测得,但精密度尚未获得。

如果用户的产品需要指定的闪点测试法而非此方法,在没有得到对比数据和规范制定者的认可的情况下,无论本方法还是其他任何方法都不可替代规定的方法。

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 4756 石油液体手工取样法(GB/T 4756—1998,eqv ISO 3170:1988)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

闪点 flash point

在规定的试验条件下点火装置点燃试样的蒸气引起瞬间燃烧的最低温度(校正到 101.3 kPa 压力下)。

注 1:对于被测物质来说,闪点不是一个不变的物理化学性质,是仪器设计、仪器使用情况及测试过程的集合体。

因此闪点仅能根据方法来定义。不同方法或不同的测试仪器所测得的结果不具有普遍有效的相关性。

注 2:当在密闭的测试室中,由于热焰而引起的增压至少为 20 kPa 时,确认试样已闪火。

3.2

动态的 dynamic

引入火源时试样上的蒸气和试样未达到温度平衡时的状态。

4 方法概要

调节测试室盖子的温度,低于预期闪点 18℃以下。将 1 mL±0.1 mL 样品注入样品杯。样品和样品杯温度应低于预期闪点 18℃以下,如需要可将其冷却。抬升样品杯压入指定尺寸的盖子,形成连续闭合但不密封的测试室,总容积为 4.0 mL±0.2 mL。

关闭测定室,试样和盖子温度差值应在 1℃之内,盖子按规定的恒定速率加热。一定能量的电弧按规定时间间隔在测试室内放电。每次点火后,在测试室内引入 1.5 mL±0.5 mL 的空气,为下一次闪火测试提供需要的氧气。除了引入空气的短暂时间及达到闪点时,持续闭合而不密封的测试室内的压力应与环境大气压。

每次电弧放电后,检测测试室内瞬间高于大气压的增压,当增压超过规定临界值,将温度记录下来,作为未经校正的闪点。

5 意义和用途

闪点是测量在规定试验条件下试样与空气形成易燃混合物的趋势,它仅是评估物质所有燃烧危险性的指标之一。

此测试方法用于测量和描述在控制试验条件下,物质对热和火源的灵敏度,并不能用于描述和评估物质在实际着火条件下的火灾风险。

闪点可用于表示在相对的非挥发物或非易燃物质中可能存在高挥发性或易燃性物质,例如润滑油含有少量的柴油或汽油。

6 设备

常闭式运行闪点仪:用于本测试方法的仪器需有一个用黄铜制成的盖子,盖子能够电子控温。盖子内装有两根温度传感器,分别用于测定试样和盖子温度。盖子内还应装有两根能产生高压电弧的电子绝缘探针,和一根与盖子相连接的用于压力检测和空气导入的连接管,同时还需要有一个控制测试室温度的电子装置,以及一个能显示试样温度的数字显示仪,仪器及其主要元件如图 A.1 和 A.2 所示:

- a) 测试室:测试室由样品杯和盖子组成,总容积为 $4.0\text{ mL} \pm 0.2\text{ mL}$ 。盖子和样品杯间的金属接触是为了确保良好的热传导,但不完全密封以确保测试时测试室内的环境大气压。主要尺寸如图 A.2 所示。当温度升高时,检测测试室内的压力。过度密封会使得由试样的温度、蒸汽压所引起的增压高于大气压。不良的热传导会使试样和盖子的温度有很大差异。
- b) 样品杯:样品杯可由镀镍的铝或其他具有相同热导率的物质制成。其总容积为 4 mL ,能容纳 1 mL 试样,主要尺寸和要求如图 A.2 所示。
- c) 试样温度传感器:试样温度传感器(图 A.1 中的 T_s)为一根直径为 1 mm 的(NiCr-Ni 或类似的)不锈钢热电偶,反应时间为 $t(90) = 3\text{ s}$ 。其插入试样的深度至少为 2 mm ,分辨能力为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,分辨精度为 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,最好连接一个温度显示仪。
- d) 磁性搅拌:仪器需能对样品进行搅拌,样品杯外装有旋转磁铁,能使放入装有试样的样品杯中的一小块搅拌磁铁转动,搅拌磁铁的直径为 $3\text{ mm} \pm 0.2\text{ mm}$,长为 $12\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$,驱动磁铁的旋转速度为 $250\text{ r/min} \sim 270\text{ r/min}$ 。
- e) 空气导入装置:仪器需能在每次闪火测试后马上导入 $1.5\text{ mL} \pm 0.5\text{ mL}$ 空气,由一小型薄膜空气压缩机产生短暂的空气脉冲,将空气经连接管中的 T 型进口导入压力传感器。
- f) 温度控制装置:在测试期间,用盖子的电加热和冷却调节测试室的温度,温度控制精度为 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- g) 高压电弧:用高压电弧点燃易燃蒸气,每个电弧的能量应为 $3\text{ J} \pm 0.5\text{ J}$ ($3\text{ ws} \pm 0.5\text{ ws}$)/弧,电弧使用时间为 $43\text{ ms} \pm 3\text{ ms}$ 。

注:当试样中含有低闪点物质或试样的闪点低于初始点火温度时,可能会使测试室中有过饱和蒸气,因此在仪器设计时应能使仪器在测试室关闭后及达到初始点火温度前每 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 点一次火。

- h) 闪点压力测试传感器:闪点压力测试传感器应连接在盖子内的连接管上,工作范围为 $80\text{ kPa} \sim 177\text{ kPa}$,最小分辨率为 0.1 kPa ,精度为 $\pm 0.5\text{ kPa}$,它能在 100 ms 内测出高于大气压至少 20 kPa 的瞬间增压。

注 1:检测高于大气压的瞬间增压是几种用于检测测试室内闪火的方法之一。 20 kPa 的增压相当于大约 1.5 mL 的火焰体积。

注 2:在测试仪中可以装入按第 12 章描述的步骤进行大气压校正的自动压力校准仪。可用本条款所述的压力传感器瞬间压力读数来进行校正。

- i) 移液管:用移液管或注射器来移取 1.0 mL 试样,精度 0.1 mL。

7 试剂和材料

7.1 试剂及纯度

试剂纯度参见表 B.1。当所用试剂纯度不会影响测量准确性时,可采用其他等级的试剂。

7.1.1 苯甲醚。

7.1.2 正十二烷。

7.2 清洗溶剂

仅能使用甲苯和丙酮等无腐蚀性的溶剂清洗样品杯和盖子。

8 取样

8.1 根据 GB/T 4756 要求,从容器中取至少 50 mL 试样,将试样放入干净、密封良好的容器中,低温保存。

8.2 试样不宜长期保存在诸如塑料瓶之类的透气性容器内,因为挥发性物质会通过容器壁扩散。应废弃存放在密封性差的容器内的试样,并重新取样。

8.3 应采取适当措施避免挥发性物质的损失,以免测得的闪点偏高。如没有必要,不要打开容器。除非试样温度低于预期闪点 18 °C 以下,否则不要倾倒试样。如有可能,试样应首先进行闪点的测试。

8.4 粘度较大的试样在测试前,可以缓慢地加热成适合的流体,同时确保加热后样品温度低于预期闪点 18 °C 以下。

8.5 当样品中含有溶解水或游离水时,可用无水氯化钙脱水,通过定量滤纸过滤,或通过疏松干燥的脱脂棉过滤,样品允许缓慢加热,但不应过热,确保加热后试样温度至少应比预期闪点低 18 °C。

注:如果样品被怀疑含有易挥发的成分,则 8.4、8.5 所述步骤应予省略。

9 质量控制

9.1 至少每年用规定的有证参考物质(CRM)对仪器进行一次校验,有证参考物质见附录 B,有证参考物质(CRM)的闪点应与待测试样的预期闪点温度范围相近。根据本方法第 11 章对有证参考物质(CRM)进行测定。按 11.5 所测得的闪点值,应按第 12 章所述对其进行大气压校正。对已列出的有证参考物质(CRM),所测得的闪点值应在表 B.1 所列的范围之内。

9.2 仪器校准完成后,测定次级工作标准物质(SWS)的闪点,测得的闪点值应在允许范围之内。在以后的校准中可经常采用次级工作标准物质(SWS)对仪器进行校准(参见附录 B.2),使用当天应用次级工作标准物质(SWS)对仪器进行检查。

9.3 当得到的闪点值超过 9.1 或 9.2 所列的限值时,应按照说明书要求对仪器进行清洗和维护,并对仪器的校准进行检查,要特别注意方法中所述的试验步骤(参见第 10 章),完成调节后,用一个新样品再按照 9.1 或 9.2 要求进行测试。

注:如表 B.1 所列,单一成分的校验物质,仅用于仪器校准,而不能校准整个试验方法及采样的精度,因为相对单一组分物质来说,是有限的,由蒸发所产生的损失将不会像多组分混合物中轻组分的蒸发损失那样影响闪点。

10 仪器的准备

10.1 压力传感器

10.1.1 按照第 9 章要求完成进行质量控制检查后,如有需要可用环境大气压作为参考,对压力传感器进行校准。

10.1.2 如果显示的大气压与环境大气压不同,调节传感器直至观察到适当的读数。环境大气压是试验者在测试时当地实际位置的压力。

注:许多用于气象站和飞机场的金属气压计,已预先校正到海平面读数,这些气压计不能用于仪器校准。

10.2 温度传感器

按照第9章要求完成进行质量控制检查后,如有需要可通过检测样品的温度来校准温度传感器。可用溯源的标准温度计或传感器来校准温度传感器。

11 实验步骤

11.1 实验前准备

试验前对盖子、电弧探针和样品杯给予彻底清洗和干燥,确保除尽用于仪器清洗的任何溶剂。如果样品的预期闪点比前一个样品的闪点高 15°C ,将空的干燥的样品杯与盖子一起加热,至少其温度比新的试样的预期闪点高 30°C 。

注:样品杯的干燥加热过程可消除可能存在的来自于剩余蒸汽的交叉污染。

11.2 预期闪点

设置初始点火温度,应低于预期闪点 18°C 以下,设置最终温度,应高于预期闪点。

11.3 未知预期闪点

如果不知道被测物的预期闪点,设置初始点火温度为 10°C ,按照下述方法进行测试,所得闪点为一个近似值。当用标准方法再次测定该新样品时,可将此数值作为预期闪点。

11.4 仪器参数

设置加热速率: $5.5^{\circ}\text{C}/\text{min}\pm 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

设置点火频率: 1°C 。

设置空气导入量: 1.5 mL 。

设置闪点检测压力临界值: 20 kPa 。

11.5 测试

11.5.1 调节盖子的温度至初始点火温度,当仪器指示到达初始点火温度,准备注入 $1\text{ mL}\pm 0.1\text{ mL}$ 试样。

11.5.2 确保密封的试样和样品杯的温度比预期闪点低 18°C 以下,如有必要应进行冷却。打开容器前将试样摇匀。用移液管或注射器吸取 1 mL 试样,密闭容器。将 $1.0\text{ mL}\pm 0.1\text{ mL}$ 试样移入样品杯中。

11.5.3 放入搅拌器以确保样品混合均匀。

11.5.4 将样品杯放入样品杯架上,抬升样品杯,紧贴盖子。此时盖子的温度为初始点火温度,比样品杯的温度高。当样品杯的温度和盖子的温度相同时,每隔 10°C 引入一个设定的电弧(见第6章g)注),如果这些设定的电弧之一检测到了闪火,结束试验,废弃这个结果,用新的试样重新测试。初始点火温度应比所检测到的闪火温度低 18°C 以下。

11.5.5 当盖子和样品间的温差不超过 1°C 时,开始真正的闪点测试。按程序规定的加热速率加热盖子,每升 1°C 引入电弧点火,检测 100 ms 内的瞬间增压。当检测到闪火或达到最终温度时还没有闪火,停止测试。当闪火的出现使得瞬间增压超过 20 kPa 时,试样温度为闪点温度。

11.5.6 当检测到闪火时的温度比初始温度高 26°C 以上或高于初始点火温度但不超过 10°C ,这个结

果被认为是个近似值。用一个新样品重新测试,根据近似温度来调节下一个测试的预期闪点。这个新样品的初始温度应比得到的近似温度低 18℃ 以下。

11.5.7 记录检测到的样品闪点值。如果在测试温度范围内没有检测到闪点,则报告闪点高于最终温度。

11.5.8 试验结束后,将样品杯冷却至 50℃ 以下,将其安全地取出。

12 闪点的校正

大气压校正:测试时观察并记下环境大气压,当压力不是 101.3 kPa,按式(1)校正闪点:

$$T = C + 0.25(101.3 - p) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

T——修正后的闪点,单位为摄氏度(℃);

C——观察到的闪点,单位为摄氏度(℃);

p——环境大气压,单位为千帕(kPa)。

T 值精确至 0.5℃。

注:此校准中使用的大气压应是测试时试验室的环境大气压。许多用于气象站和飞机场的金属气压计,已预先校正到海平面的读数,在此不能使用。

13 报告

将两次闪点检测结果的平均值作为测试样的闪点,精确至 0.5℃。

14 精密度和偏差

14.1 适用范围

此精密度的重复性和再现性用于闪点范围为 10℃~250℃ 的样品,但不包括 6 号燃料油。

注:根据合作测试所得到的数据,6 号燃料油的精密度明显差于其他样品,因此不得不假设第 11 章所述的实验步骤不适用此类样品。

14.2 精密度

按照下述规定判断实验结果的准确性(95%置信水平):

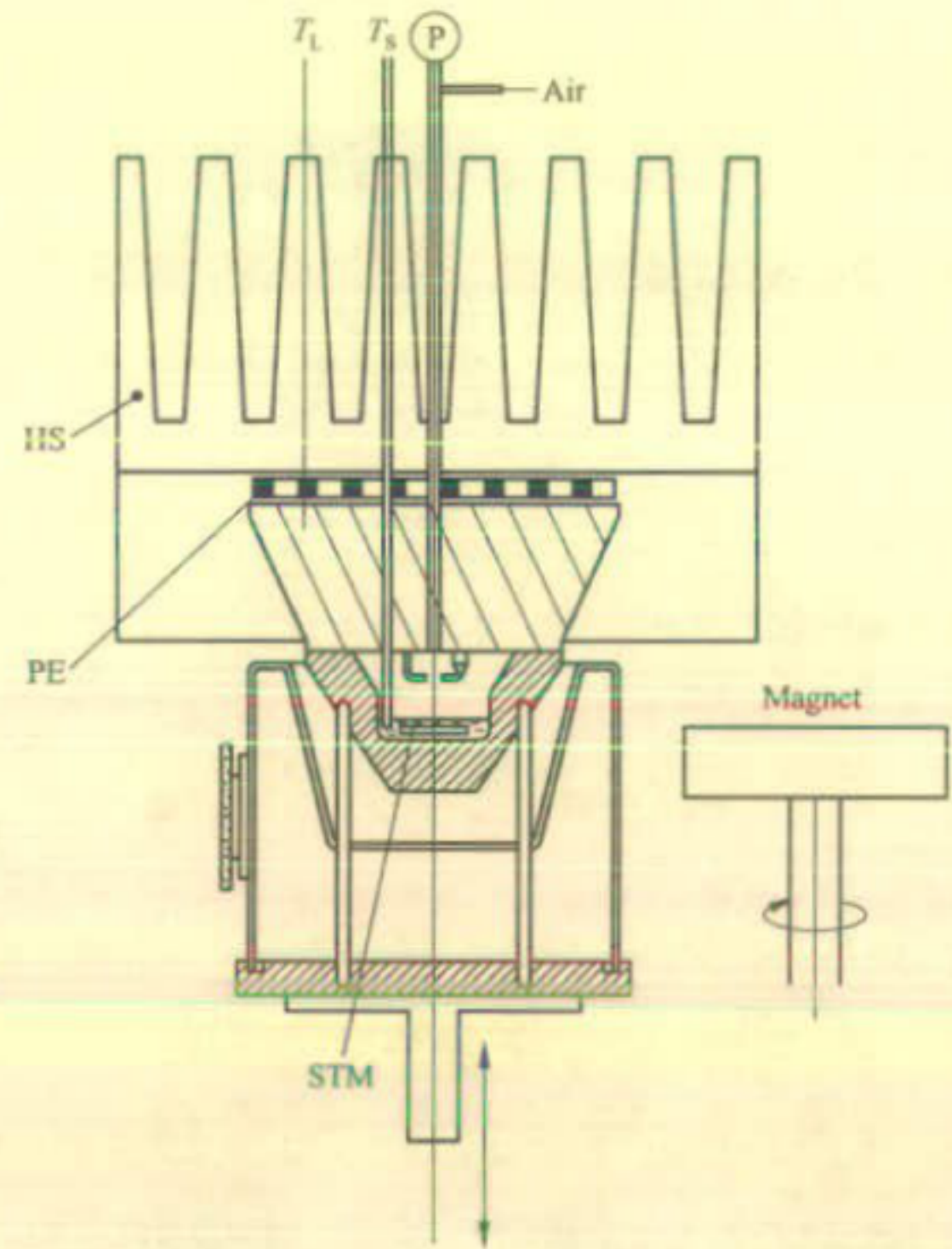
- a) 重复性限:同一操作者,在同一实验室使用同一仪器,按方法规定的步骤,对同一样品进行重复测定结果之差不超出 $r=1.9℃$;
- b) 再现性限:不同操作者,在不同实验室,按方法规定的步骤,对同一样品进行测定的两个独立试验结果之差不超出 $R=3.1℃$ 。

14.3 偏差

因为没有可接受的标准物质来测定偏差,因此本部分未测定偏差。

附录 A
(规范性附录)
仪器规格

A.1 常闭式闭口杯(CCCFP)闪点测试室的装配,见图 A.1。

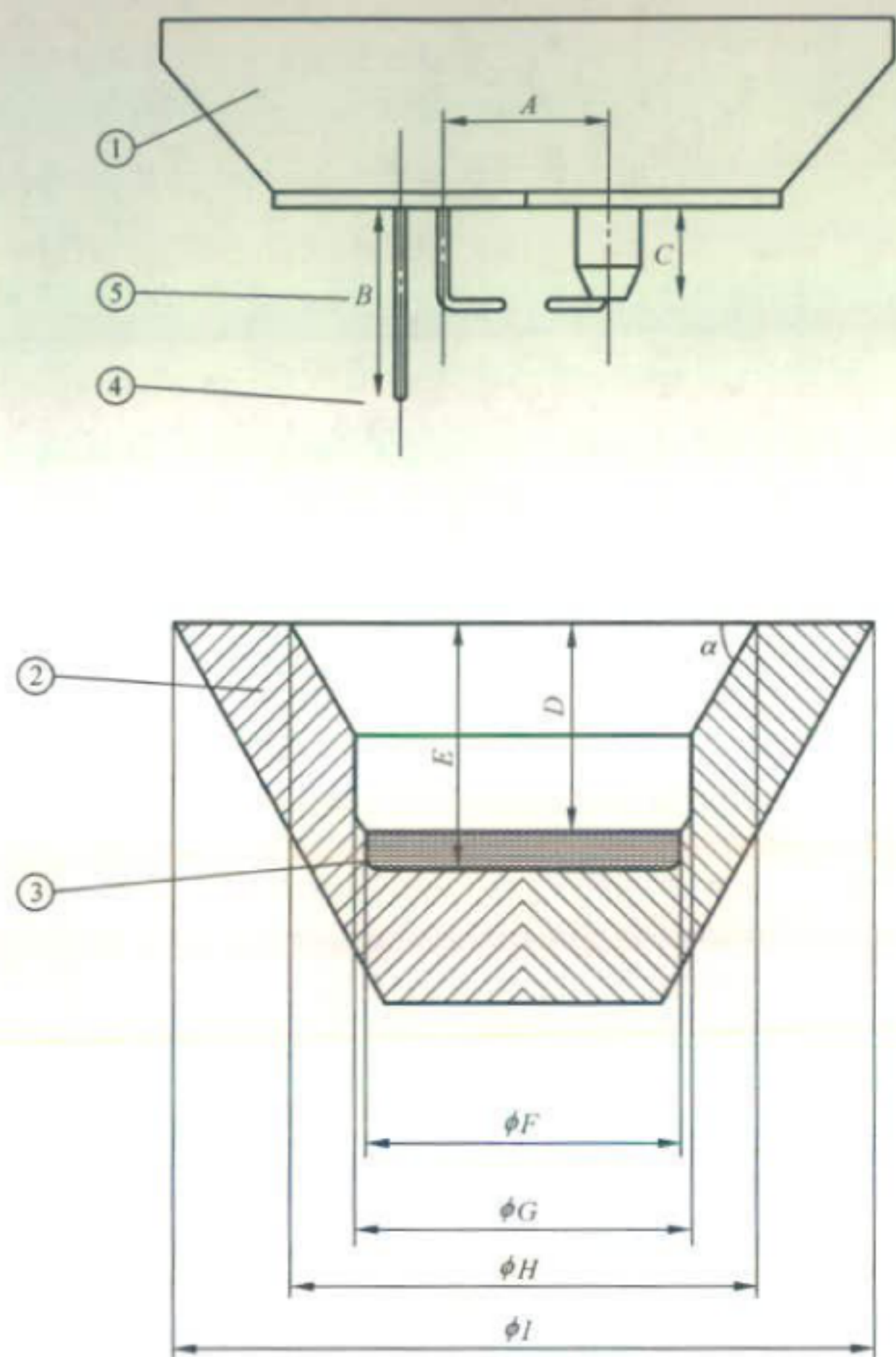


说明:

- T_L —— 炉温传感器;
- T_s —— 样品温度传感器和电子加热器;
- Air —— 空气进口;
- P —— 压力传感器;
- HS —— 加热盘;
- PE —— 帕尔帖元件;
- Magnet —— 旋转磁铁;
- STM —— 搅拌磁铁。

图 A.1 CCCFP 测试室装配图

A.2 盖子/样品杯室的装配,见图 A.2。



说明:

- ①——杯子由黄铜投制成,装有温度传感器;
- ②——样品杯,由镀镍的固体铝制成;
- ③——1 mL 样品;
- ④——样品温度传感器(NiCr-Ni 热电偶);
- ⑤——电弧探针,由不锈钢制成。电弧之间有限定的长度。

设计尺寸	mm	设计尺寸	mm
A	2.5 ± 0.2	F	20
B	14 ± 0.3	G	21
C	5.5 ± 0.2	H	30
D	15 ± 0.5	I	50
E	11.5	α	45°

注: 盖子与样品杯的金属接触表面间距为 30 μm。

图 A.2 盖子/样品杯室的装配图

附录 B
(资料性附录)
用于仪器校正的液体

有证参考物质(CRM)——按照 GB/T 15000.3、GB/T 15000.7,由方法指定的实验室之间确定了标准闪点的稳定烃类或其他稳定的石油产品:

表 B.1 给出了一些有证参考物质经大气压修正后的闪点典型数据及其限值(参见注 1),有证参考物质的供应商(参见注 3)应提供每批产品按规定方法测得的闪点检验合格证。其他有证参考物质的限值可由本方法再现性数值计算得出,为减小实验室之间的影响,结果乘以 0.7。

注 1: 苯甲醚、正十二烷纯度、闪点值和限值采用实验室间程序,使用本试验方法测定了有证参考物质的适用性而获得的。其他按照 GB/T 15000.3 和 GB/T 15000.7 生产并具有特定的纯度、闪点值及限值的物质也可作为有证参考物质。在使用前要对这些材料进行核实。

注 2: 取用苯甲醚、正十二烷要特别小心,不要污染标准物质,使用前参阅使用安全手册。

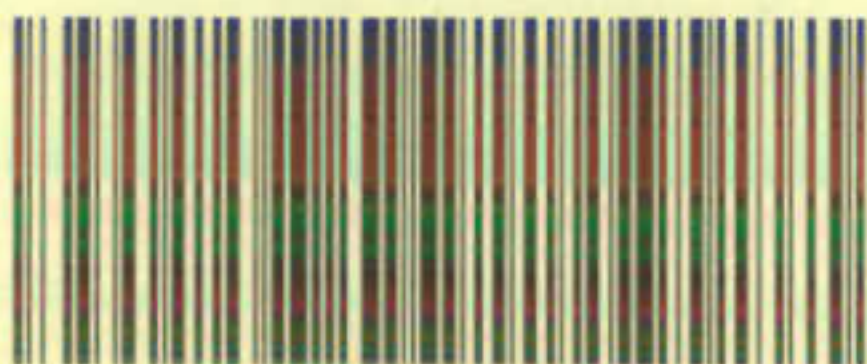
注 3: 有证参考物质在实验方法确认后才能产生。由于这是本标准的第一个版本,因此尚不存在经认证的有证参考物质。于此标准表 B.1 中所列的是符合方法精密度要求的苯甲醚[纯度大于 99.7%(摩尔分数)]和正十二烷[纯度大于 99.5%(摩尔分数)]的数值。若一直没有经认证的有证参考物质,可将相同纯度的苯甲醚和正十二烷作为有证参考物质。其他按照 GB/T 15000.3 和 GB/T 15000.7 生产并具有特定的纯度、闪点值及限值的物质也可作为有证参考物质。在使用前要对这些材料进行核实,因为每批有证参考物质的闪点会随组分的不同而不同。

——次级工作标准物质——稳定的烃类或由稳定的组分组成的其他稳定的石油产品。

——利用标准统计方法确定次级工作标准物质的平均闪点和统计控制范围(3 σ)。

表 B.1 CCCFP 有证参考物质的闪点值及其限值

物质	纯度(摩尔分数)/%	闪点/℃	限值/℃
苯甲醚	大于 99.7	43.9	±1.5
正十二烷	大于 99.5	79	±2.1



SN/T 3077.1-2012

书号:155066·2-24148

定价: 16.00 元