

# 車用汽、柴油密度檢測方法—數位密度分析儀法

中華民國 101 年 12 月 4 日環署檢字第 1010109861 號公告

自中華民國 102 年 3 月 15 日生效

NIEA A204.73C

## 一、方法概要

數位密度分析儀在完成空氣與水之零值與全幅密度校正後，取適當體積量之車用汽、柴油等油品樣品導入數位密度分析儀（Digital density meter），量測儀器內盛有樣品之震盪管（Oscillating tube）之震盪週期（Oscillation period）以計算油品樣品測試溫度下之密度。

## 二、適用範圍

本方法適用於量測環境溫度（如測試溫度為 15°C）下，總蒸氣壓低於 100 kPa 且動黏度小於 15000 mm<sup>2</sup>/s（cSt）之車用汽、柴油類油品<sup>（註）</sup>檢測。

## 三、干擾

- （一）樣品測試溫度若誤差 0.1 °C，可造成密度誤差約為 0.0001 g/cm<sup>3</sup>。
- （二）震盪管中若殘存潮濕空氣或油污會影響震盪週期。

## 四、設備與材料

- （一）數位密度分析儀：由 U 型震盪管、電子激發系統、頻率計算器及顯示器等所組成。此分析儀必須能在樣品量測過程中調整正確的樣品溫度，或控制樣品於四、（三）所述的溫度。
- （二）流入器或壓力接頭（Flow through or Pressure adapter）：利用真空或幫浦將樣品導入數位密度分析儀之裝置。
- （三）循環恆溫槽（視需要）：能夠使循環體維持在所需的溫度 ±0.05 °C。
- （四）注射器（Syringes）：至少可吸取 2 mL 液體，且可連接震盪管，以將樣品注入震盪管。
- （五）溫度計：用於監測震盪管之測試溫度，使用數字型溫度計最小可讀到 0.05°C 以下，或使用玻璃溫度計最小讀至 0.1 °C 以下。
- （六）樣品瓶：附密封蓋之硼矽玻璃或 PTFE 瓶。
- （七）大氣壓力計：經校正，壓力最小可讀至 0.1 mmHg。

## 五、試劑

- (一) 二次蒸餾水：使用經證明可符合 ASTM D1193 Type II 規範或更高純度之試劑水，經過再煮沸及冷卻的新鮮試劑水，作為一級校正標準品。
- (二) 清洗溶劑：如石油腦 (Petroleum naphtha) 或其他適當有機溶劑，用於清洗去除樣品管路中黏滯性油品。
- (三) 丙酮 (Acetone)：分析試藥級，用於樣品管路之沖洗及除水。
- (四) 乾空氣 (Dry air)：用來校正及吹乾震盪管和管路等。可用乾燥劑除水後之空氣或使用市售乾空氣。
- (五) 參考物質 (視需要)：密度經驗證過之有機溶液如正壬烷 (n-Nonane)，正十三烷 (n-Tridecane)、環己烷 (Cyclohexane) 和正十六烷 (n-Hexadecane) (高溫時使用) 等，可作為取代二次蒸餾水的校正標準品。
- (六) 甲苯：試藥級或同等級純度。

## 六、採樣及保存

- (一) 油品可參照 ASTM D4057 或 ASTM D4177 方法採樣，實驗室盛裝樣品的測試容器須足夠容量，可將樣品混合成均勻以利後續分析。
- (二) 採樣後，汽油樣品應立即於 0~5 °C 下保存，並於採樣日起 3 個月內完成分析。柴油樣品可保存在室溫之環境下，並於採樣日起 3 個月內完成分析。

## 七、步驟

- (一) 依儀器操作手冊安裝密度分析儀及設定恒溫水槽溫度，調整水槽或內部溫度控制，使其達到且維持分析儀中樣品區域的測試溫度，樣品密度測定時溫度應與儀器密度校正時溫度相同。
- (二) 於檢測前、後需先清洗儀器管線、震盪管及注射器等，程序如下：
  - 1. 以石油腦及丙酮清洗殘餘樣品及脫水。
  - 2. 使用乾空氣吹樣品槽至乾 (約需 10 分鐘)。
- (三) 校正及檢測過程中，均須量測溫度及大氣壓力。
- (四) 檢測前儀器校正：
  - 1. 檢查儀器管線、震盪管及注射器是否已清洗、無污染。

- 2.儀器每批次使用前（或至少每週）或測試溫度改變後校正，校正時需由震盪管內盛裝空氣和二次蒸餾水所測得的振盪週期 T 值（T-value），計算常數 A 和 B（見七、（四）9.）。亦可選擇參考物質取代二次蒸餾水作密度校正。
- 3.在檢測振盪週期 T 值時，先以石油腦清洗震盪管，再以丙酮沖洗，後再用空氣乾燥管路。受到污染或含有濕氣的空氣會影響校正。當有上述的情形發生時，需在空氣管線上加裝純化器或乾燥器。
- 4.以空氣作零值校正時，需在 U 型管（震盪管）的進、出口兩端用塞子塞住，以避免含其他濕氣進入，當 U 型管內的乾燥空氣和測試溫度達到熱平衡後，記錄空氣的振盪週期  $T_a$  值。
- 5.以注射器或虹吸方式取 1 至 2 mL（或依儀器操作說明之指示體積）二次蒸餾水（或參考物質）注入分析室（注意此時不容許有任何氣泡產生）。待顯示的讀值穩定後，記錄二次蒸餾水的振盪週期  $T_w$  值。
- 6.震盪管內測試溫度下，空氣密度之計算公式如下：

$$d_a \text{ (g/mL)} = 0.001293 \text{ (273.15 / T)} \text{ (P / 760)}$$

式中，T：測試之絕對溫度（攝氏溫度 + 273.15），K

P：測試時大氣壓力，torr（mmHg）

- 7.在測試溫度下，水的密度測定，則參考表二。
- 8.由震盪管中裝二次蒸餾水和空氣所測得個別之振盪週期 T 值記錄計算常數 A 及 B 值（有些儀器為儀器常數  $K_1$ 、 $K_2$ ）（亦可使用其他參考物質取代二次蒸餾水）。

$$A = (T_w^2 - T_a^2) \div (d_w - d_a)$$

$$B = T_a^2 - (A \times d_a)$$

式中， $T_w$ ：二次蒸餾水（或參考物質）之震盪週期。

$T_a$ ：空氣之震盪週期。

$d_w$ ：由表二（或儀器說明書、文獻）查得測試溫度時二次蒸餾水（或參考物質）之密度。

$d_a$ ：測試溫度時空氣之密度。

9.如果此儀器能以常數 A 和 B 值及所有檢測到的樣品振盪週期 T 值計算密度，則可依儀器操作手冊將常數值輸入記憶體中。

10.依步驟七、(四) 4.反覆清洗及乾燥樣品管路數次，直至顯示穩定讀值。假如在測試的溫度下，顯示的空氣密度並不正確，則須重覆清洗步驟或調整常數 B 值至小數點後一位，直到獲得正確的密度為止，調整常數 B 值之作法為：

參照步驟七、(四) 6.，連續將再蒸餾水導入樣品管測試數次中，直至測得穩定讀值。假如儀器可顯示密度，則剛開始可由調整常數 A 值中的最後第二位之位置值，以調整出在測試溫度下水(如表一)的正確值。假如儀器可顯示比重值，則調整讀值至 1.0000。

11.對於某些分析儀的型式設計只會顯示振盪週期值 (T)，而它們的校正須先求取儀器常數 K 值，再以 K 值來計算密度，其校正方式可下述步驟進行：

(1) 依七、(四) 4.步驟反覆清洗並乾燥樣品管路，直至顯示穩定讀值，記錄空氣的  $T_a$  值。

(2) 參照步驟七、(四) 6.，連續將再蒸餾水導入樣品管測試數次，直至測得穩定讀值，記錄水的  $T_w$  值。

(3) 以下列公式計算儀器常數值 K。

$$K = (d_w - d_a) / (T_w^2 - T_a^2)$$

式中  $T_w$ ：二次蒸餾水測到的振盪週期

$T_a$ ：空氣測到的振盪週期

$d_w$ ：在測試溫度下，二次蒸餾水的密度

$d_a$ ：在測試溫度下，空氣的密度

(五) 樣品檢測步驟：

1.於密封耐壓容器內或置於比實驗室溫度低 10°C 下，充分混合樣品至均勻，過程中應避免氣泡產生，樣品混合方式可參考 ASTM D4177 或 ASTM D4377。

2.以注射器或虹吸方式將 1 至 2 mL 樣品(或依儀器操作說明之指示體積)注入震盪管。

3.打開燈光並檢查盛裝樣品之震盪管，在確定震盪管內沒有氣泡後，立即把照明關掉，否則燈所產生的熱會影響測試溫度。

- 4.當儀器所顯示之 4 位有效位數的密度讀值及 5 位有效位數的 T 值穩定時，即表示溫度已達平衡，記錄此密度和 T 值。
- 5.依步驟七、（四）4.清洗吹乾儀器、管路及震盪管等，再分析下一個樣品。

## 八、結果處理

- (一)若數位密度儀有微電腦處理系統可自行計算，使用者僅需將儀器計算出之常數 A 值、常數 B 值、觀察之 T 值、測試溫度及油品密度值，直接列印及（或）記錄、儲存即可。
- (二)若儀器無自動計算及記錄功能，請依下列算式計算測試溫度下油品樣品之密度：

$$1. d_a (\text{g/mL}) = 0.001293 \times (273.15/T) \times (P/760)$$

$d_a$ ：測試溫度時空氣之密度。

T：測試時絕對溫度（攝氏溫度 + 273.15， K）。

P：檢測時之大氣壓力（torr 或 mmHg）。

$$2. \text{測試溫度下油品樣品密度 (g/mL)} = d_w + K (T_s^2 - T_w^2)$$

$d_w$ ：在測試溫度下，二次蒸餾水的密度

K：儀器常數

$T_s$ ：測試溫度下，樣品之震盪週期。

$T_w$ ：測試溫度下，二次蒸餾水的振盪週期

（1 g/mL = 1000 kg/m<sup>3</sup>，出密度報告時，要寫出測試溫度及單位。）

- (三) 密度值經修整後，以 g/mL 為單位時，應表示至小數點第四位；以 kg/m<sup>3</sup> 為單位時，應表示至小數點第一位。

## 九、品質管制

- (一) 每批樣品檢測前，應依該檢測條件先以新鮮二次蒸餾水之密度值（表二）作檢查，亦可使用儀器或學理認可之試劑密度值（如甲苯（表三）等，密度計至小數以下 4 位）作檢查。若無法達到該密度值，則儀器須重新清洗及調校。
- (二) 溫度計應定期作冰點檢查且誤差估計值小於 0.05 °C。

十、精密度與準確度（略）

十一、參考資料

（一） The American Society for Testing and Materials (ASTM), Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. D4052-11, 2011.

（二） 中華民國國家標準，液態油品密度及比重測定法（數位密度計法），總號：14474，類號：K61065，中華民國 89 年。

註：本方法不適用於不易分辨氣泡是否完全去除之暗色油品，如原油（Crude oil）之檢測。

表一 ASTM D1193 Type II 蒸餾水規範

導電度 (25 °C)	不超過 1.0 $\mu\text{S/cm}$
電阻 (25 °C)	至少 1.0 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上
總有機碳 (TOC)	不超過 50 $\mu\text{g/L}$
鈉離子	不超過 5 $\mu\text{g/L}$
氯離子	不超過 5 $\mu\text{g/L}$
總矽	不超過 3 $\mu\text{g/L}$

表二 不同溫度下二次蒸餾水之密度表

溫度, °C	密度, g/mL	溫度, °C	密度, g/mL	溫度, °C	密度, g/mL
0.0	0.999840	21.0	0.997991	40.0	0.992212
3.0	0.999964	22.0	0.997769	45.0	0.990208
4.0	0.999972	23.0	0.997537	50.0	0.988030
5.0	0.999964	24.0	0.997295	55.0	0.985688
10.0	0.999699	25.0	0.997043	60.0	0.983191
15.0	0.999099	26.0	0.996782	65.0	0.980546
15.56	0.999012	27.0	0.996511	70.0	0.977759
16.0	0.998943	28.0	0.996231	75.0	0.974837
17.0	0.998774	29.0	0.995943	80.0	0.971785
18.0	0.998595	30.0	0.995645	85.0	0.968606
19.0	0.998404	35.0	0.994029	90.0	0.965305
20.0	0.998203	37.78	0.993042	100	0.958345

表三 甲苯之密度 (Density of toluene)

溫度	密度
15.00 °C	0.8713 g/mL
15.56 °C (60 °F)	0.8708 g/mL
20.00 °C	0.8667 g/mL