

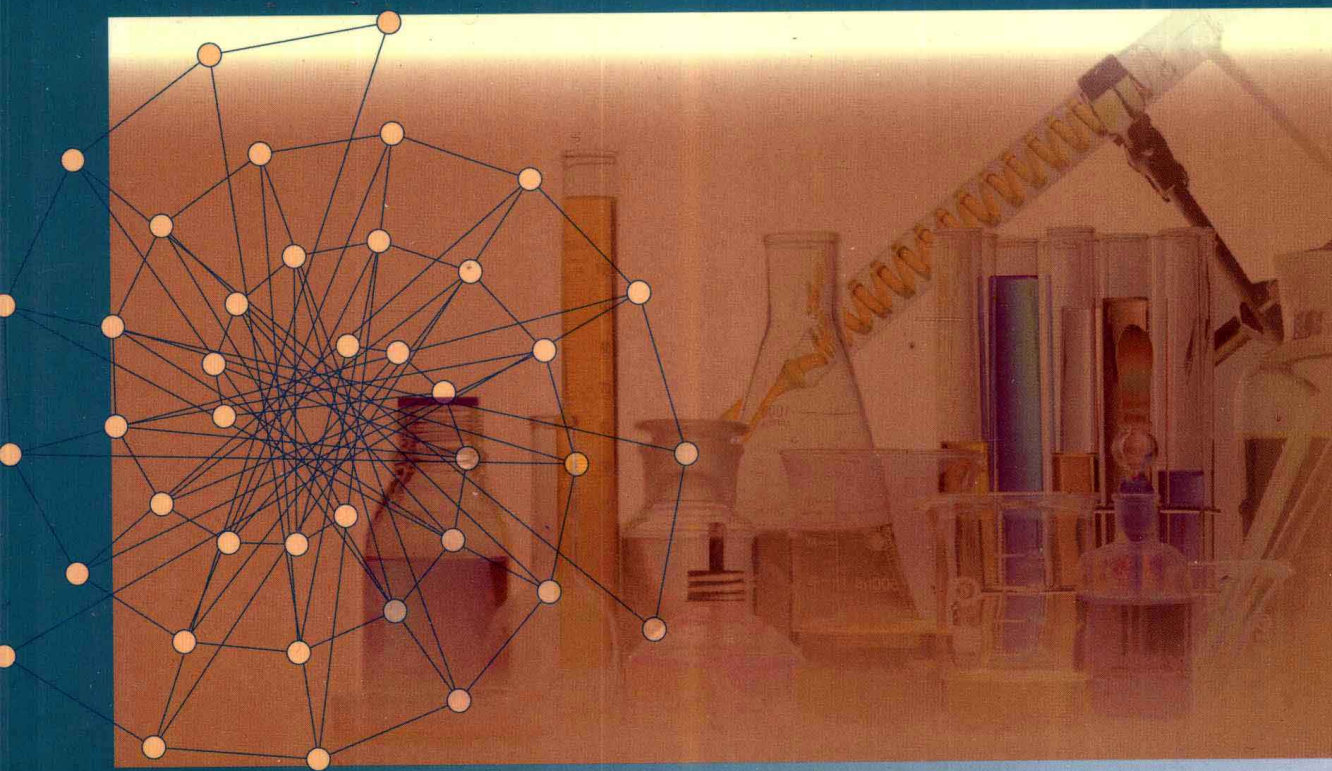


XIANDAI FENXI JISHU YINGYONG CONGSHU

现代分析技术应用丛书

油品分析技术

田松柏 主编



YOU PIN
FEN XI JI SHU



化学工业出版社

现代分析技术应用丛书

油品分析技术

田松柏 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书结合中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院多年的油品分析经验，在遵循各项油品分析标准的原则下，按照石油产品的特性分章，介绍了油品的一般性质、挥发性、低温流动性、安全性、燃烧性、腐蚀性、安定性、元素及组成分析中重要的、常用的分析方法。在每种方法中重点强调了方法的原理、意义以及注意事项等内容，对操作步骤进行了细化的描述，便于分析工作者在实际工作中参考。

本书可供炼油厂从事过程分析、产品检验的人员使用，也可供从事油品分析质量的管理人员、海关与商检局的检测工程师参考。此外，本书也可作为高校、职高等相关专业学生的教学参考书，特别适用于作为分析人员的培训教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

油品分析技术/田松伯主编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 6
(现代分析技术应用丛书)
ISBN 978-7-122-11046-6

I. 油… II. 田… III. 石油产品-分析 IV. TE626

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 068920 号

责任编辑: 傅聪智

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 15 字数 300 千字 2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前言

石油和石油产品与人类生活密切相关,石油产品的性质对石油产品的研发、生产、储存、销售、使用等各个环节影响很大,因此,保证石油产品的质量是从事油品分析的技术人员义不容辞的责任。每一种石油产品的质量指标以及采用的分析方法都有严格的规定,因此,相关人员必须遵守这些规范,并提供准确可靠的数据。

目前,已有多种出版物介绍油品分析方法,其中包括中国标准出版社出版的《石油和石油产品试验方法国家标准汇编》、中国石化出版社出版的《石油和石油产品试验方法行业标准汇编》。这两套著作全面收集了我国油品分析的国家标准和行业标准,为从事油品分析的技术人员提供了方法指南。在长期的分析实践中,人们发现,要得到准确数据,不仅需要选用正确的方法,而且还需要娴熟的技术和丰富的经验。即使按照标准规定的方法对同一样品进行分析,不同的人得到的结果也不一定相同,有时差别较大。而且,有些标准本身也存在的问题,如采用 GB/T 7304 测定原油的酸值时,如果按标准规定的数量取样,则会因原油的大量极性组分在电极表面的吸附、聚集而得不到滴定终点。因此,原油以及重燃料油的酸值取样量要比标准规定的少,这样才能得到合理的结果。另外,不同原料、不同加工工艺生产出来的产品以及它们的调和和产品组成会有较大差别,经常会在分析中出现一些异常现象。如何处理这些问题,对分析技术人员是严峻考验。

中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院自从 1956 年成立之日起,长期致力于石油加工的基础研究和应用研究,在油品分析标准试验方法的建立和实施方面打下了很好的基础,培养了不少人才,积累了丰富的经验。化学工业出版社组织石油化工科学研究院从事分析测试的人员编写了本书,这些编者均具有长期的油品分析工作经验,对油品分析中的关键点、难点了解得比较清楚。通过对操作步骤的细化以及对实验要点的阐述,力图使书中的每一种方法能得到很好的实施。

本书由田松柏担任主编,包括拟定提纲、统稿、审定,并负责第 1 章、第 2 章 2.6~2.8 节、第 5 章 5.3、5.4 节、第 10 章以及每一章引言的编写,另外,对每章的方法原理、项目意义等内容进行了修改和补充;杨德凤担任副主编并负责第 8 章的编写;蔺玉贵和顾洁负责第 2 章(除 2.5~2.8 节外)、第 3 章(除 3.3 节外)、第 4 章、第 5 章(除 5.3、5.4 节外)、第 7 章(除 7.4 节外)及 9.2 节的编写;魏宇彤负责 2.5 节及第 6 章的编写;李长秀负责 9.1、9.5 节的编写;金柯负责 3.3、9.4 节的编写;刘泽龙负责 9.3 节的编写;曹谊华负责 7.4 节的编写。

为了突出本书“实用”、“简洁”、“科学”的特点,在内容的安排上,重点强调了方法的原理、意义以及注意事项等内容,另外,对操作步骤进行了细化,也省去了标准方法中一些不重要的叙述和附录。本书按照石油产品的特性而不是方法建立

了书中各章节，并且在附录中列出了油品特性和分析方法的对应关系，这些特性包括油品的一般性质、挥发性、低温流动性、安全性燃烧性、腐蚀性、安定性、元素组成以及烃类组成，目的是为了加深读者对方法的意义和重要性的认识。希望本书的出版为油品分析技术的发展做出贡献。

需要指出的是，本书介绍的内容不是用来替换国家标准和行业标准，而是为了更好地贯彻和执行这些标准而做出的补充，请读者在阅读时予以注意。

本书可供炼油厂从事过程分析、产品检验的人员使用，也可供从事油品分析的质量管理人员、海关与商检局的检测工程师参考，另外，本书也可作为高校、职高等相关专业的学生的教学参考书，特别适用于作为分析人员的培训教材。由于编者水平有限，加上时间仓促，书中不当之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编者

2011年3月于北京

目 录

1 绪论

1

2 一般性质

4

- 2.1 密度 5
 - 2.1.1 原油和液体石油产品密度测定法（密度计法） 5
 - 2.1.2 石油产品密度测定法（密度瓶法） 9
 - 2.1.3 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法） 12
- 2.2 运动黏度 14
- 2.3 石油产品水分测定法（蒸馏法） 20
- 2.4 石油产品残炭测定法（微量法） 23
- 2.5 颜色 27
 - 2.5.1 石油产品颜色测定法（赛波特比色计法） 27
 - 2.5.2 石油产品颜色测定法（ASTM法） 29
- 2.6 石油产品和添加剂机械杂质测定法（重量法） 31
- 2.7 石油产品灰分测定法 33
- 2.8 石油产品水溶性酸及碱测定法 35

3 挥发性

38

- 3.1 石油产品蒸气压测定法（雷德法） 38
- 3.2 石油产品馏程 42
 - 3.2.1 石油产品常压馏程测定法 42
 - 3.2.2 石油产品减压馏程测定法 52
- 3.3 石油产品的模拟蒸馏（气相色谱法） 59

4 低温流动性

63

- 4.1 石油产品倾点测定法 63
- 4.2 石油产品凝点测定法 67
- 4.3 馏分燃料冷滤点测定法 69
- 4.4 喷气燃料冰点测定法 75

5 安全性及燃烧性

78

- 5.1 闪点 78
 - 5.1.1 石油产品开口闪点测定法（克利夫兰开口杯法） 78
 - 5.1.2 石油产品闭口闪点测定法（宾斯基-马丁闭口杯法） 80
- 5.2 煤油烟点测定法 84
- 5.3 喷气燃料中萘系烃含量测定法（紫外分光光度法） 87
- 5.4 喷气燃料辉光值测定法 91

6 腐蚀性

96

- 6.1 石油产品和润滑剂酸值测定法（电位滴定法） 96
- 6.2 喷气燃料总酸值测定法 103
- 6.3 馏分燃料中硫醇硫测定法（电位滴定法） 105
- 6.4 芳烃和轻质石油产品硫醇定性试验法（博士试验法） 110
- 6.5 石油产品铜片腐蚀试验法 111

7 安定性

118

- 7.1 燃料胶质含量的测定（喷射蒸发法） 118
- 7.2 汽油氧化安定性测定法（诱导期法） 122
- 7.3 馏分燃料油氧化安定性测定法（加速法） 126
- 7.4 润滑油氧化安定性测定法（旋转氧弹法） 129

8 元素分析

134

- 8.1 硫含量 134
 - 8.1.1 石油及石油产品中总硫含量测定法（能量色散 X 射线荧光光谱法） 134
 - 8.1.2 轻质石油产品中总硫含量测定法（紫外荧光法） 139
- 8.2 氮含量 143
 - 8.2.1 轻质石油产品中总氮含量测定法（化学发光法） 143
 - 8.2.2 原油及重油中总氮含量测定法（舟进样-化学发光法） 147
- 8.3 原油及渣油中镍、钒、铁含量测定法（ICP-AES 法） 152
 - 8.3.1 方法 A——有机溶液直接进样/ICP 分析法 152
 - 8.3.2 方法 B——硫酸消解/ICP 分析法 155

9 组成分析

161

- 9.1 石脑油中单体烃组成测定法（毛细管气相色谱法） 161

9.2	液体石油产品烃类测定法（荧光指示剂吸附法）	174
9.3	柴油烃类组成测定法（质谱法）	181
9.4	汽油中某些醇类和醚类测定法（气相色谱法）	187
9.5	成品汽油中芳烃含量测定法（气相色谱法）	196
9.6	柴油中脂肪酸甲酯含量测定法（红外光谱法）	203

10 石油液体手工取样法

207

10.1	意义和范围	207
10.2	相关技术术语	208
10.3	取样原则	210
10.4	仪器	210
10.5	安全注意事项	216
10.6	操作方法	218
10.7	原油和其他非均匀石油液体的取样方法	226
10.8	样品处理	227

附录 石油及石油产品分析方法对照表

230

参考文献

232

1 绪 论

随着社会的不断发展,石油产品(简称油品)在人类的生活中扮演着越来越重要的角色。人们不仅对油品的种类、数量要求越来越多,而且对油品的质量要求也越来越高。尽管本书涉及的仅是汽油、喷气燃料、柴油等少数几种产品,但是这些油品生产、消耗的数量大,牵涉面广,一旦出现质量问题,将会对社会造成巨大影响。在保证油品质量方面,油品分析技术发挥着重要作用。

油品的质量主要体现在它们的燃烧性、安全性、挥发性、低温流动性、腐蚀性、安定性方面。此外,油品的元素含量和烃类组成也会影响油品的质量。油品分析的目的就是通过对一些具体物性和组成的分析,了解油品在生产、储存、运输、使用等各个环节是否符合产品质量要求。

随着环境、车辆、用户对产品质量的要求越来越高,油品的质量也处在不断的升级变化之中,油品分析的方法也必须相应变化,以适应新的产品标准的要求。在油品分析技术发展的过程中,出现了对同一种性质有多种分析方法的情况。在选择方法时,技术人员首先要考虑这些数据的用途。一般在产品投入市场时,分析方法的选择要按照产品标准规定的标准试验方法进行。如果是用在催化剂和工艺的研究、炼油过程监控,则可挑选样品用量少、分析速度快的方法。本书介绍的方法主要是石油产品标准规定的试验方法,限于篇幅以及某些仪器设备的特殊性,有一些油品分析方法未列在本书中。

石油及石油产品的分子量主要用于工程计算和基础研究,一般不涉及石油产品的质量。道路沥青产品最重要的性质是延度、软化点和针入度,未收录在本书中主要是产品的应用范围窄,一般实验室不进行这些分析。

在油品的挥发性方面,除了已介绍的蒸气压、馏程、模拟蒸馏外,还有一种非常重要的试验方法——实沸点蒸馏。实沸点蒸馏主要用于描述原油中的不同沸点的馏分在原油中所占的比例,反映的是馏分的温度范围与收率的关系,分为常压蒸馏和减压蒸馏两部分。常压蒸馏是将沸点低于 400°C 的馏分从原油中蒸馏出来的过程,使用的是具有14~17块理论塔板的蒸馏柱,以及5:1的回流比。蒸馏时的压力分成四段:第一段为765mmHg($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$),蒸出沸点低于 200°C 的馏分;第二段为100mmHg,蒸出 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的馏分;第三段为10mmHg,蒸出 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的馏分;第四段为2mmHg,蒸出 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 的馏分。常压蒸馏剩下的部分称为常压渣油。在更低的压力下,采用不带填料的蒸馏柱,将常压渣油中沸点低于 565°C 的馏分蒸馏出来,剩下部分称为减压渣油。将蒸出的窄馏分收率与中沸点作图,可以得到反映原油挥发性的实沸点蒸馏曲线。实沸点蒸馏需要大型仪器设



备，同时，石油产品在质量指标方面没有这方面的要求，因此，本书省略了这部分内容。

除本书提到的倾点、凝点、冷滤点、冰点外，石油产品的低温流动性还包括喷气燃料的结晶点、柴油的浊点等。结晶点是 1、2 号喷气燃料的质量指标，但我国普遍使用的 3 号喷气燃料没有结晶点要求，而是用冰点描述喷气燃料的低温流动性。另外，柴油的低温流动性可以通过倾点、凝点、冷滤点很好地反映出来，产品指标也没有对柴油的浊点提出限制。

在油品的燃烧性方面，汽油用辛烷值表示，喷气燃料通过净热值大小体现，柴油用十六烷值衡量。喷气燃料净热值的测定比较烦琐，另外，炼厂生产的喷气燃料一般不会对净热值方面出问题，因此本书没有列出净热值的实验室测定方法，确实需要时，也可以根据国家标准 GB/T 2429 进行计算，这也是产品标准允许的。而辛烷值、十六烷值需用昂贵的发动机台架做试验，一般实验室配备有困难，因此，本书未予以介绍，但它们是汽油和柴油非常重要的指标。

对汽油而言，辛烷值越高，汽油在发动机中燃烧越完全，汽车运行越平稳，汽油的质量越好。辛烷值又分研究法辛烷值（RON）和马达法辛烷值（MON），它们分别描述的是汽油在较好的或复杂的路况下燃烧的情况。汽油的牌号就是根据研究法辛烷值来确定的。在辛烷值测定的试验中，是将燃烧性能好的异辛烷的辛烷值定为 100，燃烧性能差的正庚烷的辛烷值定为 0，将两者按不同的比例混合，辛烷值的大小就是混合燃料中异辛烷所占的百分数。将混合燃料送入辛烷值机进行燃烧，得到不同辛烷值混合燃料的燃烧情况，然后将炼厂生产的汽油在辛烷值机中的燃烧情况与混合燃料进行对比，从而确定汽油的辛烷值。汽油的辛烷值取决于汽油的组成，当相对平均分子量相近时，一般芳香烃辛烷值 > 异构烷烃、异构烯烃 > 正构烯烃、环烷烃 > 正构烷烃。

十六烷值用来描述柴油的燃烧性能。十六烷值较高时，柴油在发动机中容易被压燃，燃烧较平稳。在确定柴油的十六烷值时，采用的方法与辛烷值的确定方法类似，即将燃烧性能好的正庚烷的十六烷值定为 100，将燃烧性能差的 α -甲基萘的十六烷值定为 0。将两者按不同的比例混合，十六烷值就是混合燃料中正庚烷所占的百分数。将混合燃料送入辛烷值机进行燃烧，得到不同十六烷值混合燃料的燃烧情况，然后将炼厂生产的柴油在十六烷值机中的燃烧情况与混合燃料进行对比，从而确定柴油的十六烷值。柴油的十六烷值与柴油组成密切相关，当相对分子量相近时，一般正构烷烃十六烷值 > 正构烯烃 > 异构烷烃、异构烯烃 > 环烷烃 > 芳香烃。

在元素分析方面，本书列出了最重要的硫、氮、金属元素的分析方法。实际上，对石油加工、产品质量以及环境产生影响的元素远不止这些。例如，石脑油中氯、铅、砷、汞、硒、铜、锌等元素超过一定量就会对催化重整工艺中使用的铂催化剂产生毒害作用；油品中含有氯可能对加工装置和汽车发动机产生腐蚀作用；氧、锰、铁等元素是为了改善油品的燃烧或环保性能引入的，过量反而会影响发动



机的寿命和环境的清净性。由于这些元素分析需要浓缩、分离等复杂的分析过程,有时要采用大型仪器设备,一般产品指标也没有明确要求,因此,仅介绍了硫、氮、金属的分析方法。

最后是油品的组成分析。在油品的产品指标中,对烯烃、苯、多环芳烃的含量作出了限制,主要考虑的是这些特殊化合物在燃烧时对环境的负面影响。书中介绍的几种方法基本上可以满足产品质量指标检测的需求。

广义的油品分析技术应该包括更复杂的现代仪器分析技术,例如,质谱、核磁共振、红外、气相色谱、高效液相色谱等,这些仪器分析方法以及由这些方法得到的分析数据,在石油加工催化剂和工艺的研究中发挥着重要作用。在石油资源日益紧张的现在和将来,为了从分子水平上加工和使用好石油,就必须从分子水平上认识石油。因此复杂的分析技术的存在和发展是必要的。

但是,作为反映石油产品质量的油品分析技术,由于其广泛性、方便性、规范化等方面的要求,发展方向应该有自己的特殊性。

首先随着人类生活水平的提高,对石油产品质量提出了更高的要求,同时也对分析技术提出了挑战。例如,各种油品中对硫的限制越来越严格。汽油中的硫由过去不允许超过 0.15% (GB 484—1989) 到现在不允许超过 0.015% (GB 484—2009),将来还会进一步降低到 0.001%,甚至 0.0001%,这无疑将会对技术人员的操作水平和仪器技术提出严峻挑战。另外,为了保证燃料的高质量,将来可能出现一些新的指标对产品的质量进行控制。

随行计算机水平和制造水平的提高,分析仪器的小型化、快速化、智能化、自动化程度将会进一步加强。尽管这些变化可以减少分析数据对人的依赖程度,但是掌握这些仪器也需要技术人员较高的科学素养。

油品的分析方法并不是一成不变的,随着人们对油品的各种性能认识的进一步深入,分析方法将朝着快速化、科学化、微量化、规范化的方向发展。从事油品分析的技术人员必须不断学习,了解分析方法的进展,并尽快掌握这些分析方法。

目前,人们对油品的需求与油品的供应形成一对尖锐的矛盾。一方面,人们对油品的数量和质量要求越来越高,另一方面,原油资源越来越少,可加工性能也越来越差。为了满足社会的需求,出现了一定数量的补充燃料或替代燃料,如来自于生物质的汽油(乙醇汽油)、柴油(生物柴油);来自于煤的煤基燃料(甲醇汽油、二甲醚汽油、煤直接液化燃料、煤间接液化燃料等);来自于非常规原油资源(油砂、天然沥青、油页岩)的燃料。这些燃料有各自物性和组成上的特点,无论是它们直接用于汽车燃料,还是与常规油品混合后用于汽车燃料,都会对油品质量的控制带来一定的影响,同时,也会给油品分析技术带来很大的挑战。从事油品分析的技术人员必须了解这些油品的特性和组成分布的规律,及时制定相应的应对措施。

2 一般性质

无论是汽油的点火式发动机、喷气燃料的涡轮式发动机，还是柴油的压燃式发动机都对燃料有严格的要求。好的运输燃料应该有合适的挥发性、较好的低温流动性、高度的安全性、优良的燃烧性、稳定的安定性，而且还要保证较好的洁净性、环境友好性以及无腐蚀性。除此之外，燃料的一些基本性质也不能忽视。密度是液体燃料最基本的特性。例如，喷气燃料的标准要求 20°C 的密度应在 $775\sim 830\text{kg}/\text{m}^3$ 之间，过低密度的喷气燃料将会占据飞机的有限空间，而且同等体积的燃料，密度低的燃料飞行距离短；过高的密度又会使燃烧不完全，容易形成积炭，影响飞机的安全飞行。另外，对柴油的密度也有要求， -20°C 、 -35°C 、 -50°C 的低凝柴油，密度应在 $790\sim 840\text{kg}/\text{m}^3$ 之间， 5°C 、 0°C 、 -10°C 的普通柴油密度应在 $810\sim 850\text{kg}/\text{m}^3$ 之间。测定密度的方法很多，但最重要的方法是本章介绍的三种方法：密度计法主要用于流动性好的液体油品；密度瓶法主要用于黏稠的重质油品；U形振动管法由于其样品用量少、分析速度快、自动化程度高，而广泛用于炼厂生产过程的监控和实验室的科学研究。

运动黏度与油品的流动性和黏温性能有关。3号喷气燃料规定 20°C 运动黏度和 -20°C 运动黏度分别不小于 $1.25\text{mm}^2/\text{s}$ 和 $8.0\text{mm}^2/\text{s}$ 。当油品在发动机内传输和雾化时，其分子作相对运动可能产生内部阻力，对燃烧的均匀性和完全性产生影响。

水分、残炭、机械杂质、灰分和水溶性酸碱反映的是油品的洁净性能。燃料中的水分在燃料燃烧时，不仅不能提供能量，反而会吸收热量汽化，影响燃料燃烧的效率；另外，在寒冷的大气环境下，尤其是在万米高空飞行的飞机中，燃料中的水分结冰后，会堵塞油路，从而影响燃料的正常供油。而且，水还可能溶解油品添加剂，降低其作用效果，从而对油品的安全性、稳定性、可靠性和腐蚀性带来影响。残炭的大小反映了油品中杂质和多环芳烃的含量。这些杂质在高温下容易形成积炭，堵塞喷嘴、油路，甚至对发动机活塞的密封盒寿命带来不利影响。燃料中不允许有机械杂质和明显的灰分存在，否则，微量的机械杂质和灰分就会对发动机的运动部件造成磨损。水溶性酸碱会带来腐蚀等问题，在出厂和使用时都应避免。

以下几种情况可能使油品有颜色：一是油品本身的颜色，它是由油品中所含的有色化合物引起的，颜色深浅往往可以反映产品精制的深度以及产品的稳定程度；二是人为染色，例如为了区别不同飞机使用的不同类型的喷气燃料，经常将不同类型的喷气燃料染成不同的颜色；三是由外部杂质污染，或者由其他深色油品引入的颜色。尽管引起油品颜色的原因较多，但是，油品颜色太深，还是在一定程度上反



映了油品的质量问题。因此，油品的供需双方经常要对油品的颜色进行约定。对于汽油类的轻质油品，一般采用赛氏比色法确定颜色，而比汽油重的柴油类的油品的颜色，则采用 ASTM 法测定。

2.1 密度

2.1.1 原油和液体石油产品密度测定法（密度计法）

（1）方法原理

密度计法的基础是阿基米德原理，当被密度计排开的油品的重量等于密度计本身的重量时，密度计将稳定地悬浮在油品中，根据密度计浸在油品中的深度变化即体积变化，就可以从密度计上的刻度处读出油品的密度。实验时，使试样处于规定温度，将其倒入温度大致相同的密度计量筒中，将合适的密度计放入已调好温度的试样中，让它静止。当温度达到平衡后，读取密度计刻度读数和试样温度。用石油计量表将观察到的密度计读数换算成 20℃ 时的标准密度。

（2）项目意义

密度是指单位体积的液体的质量，它是石油和石油产品最重要的特性之一，同时也是各种场合计量的基础。例如，原油和石油产品在生产、储存和运输过程中经常涉及计量问题，需要通过密度进行体积和重量的计算，甚至原油和石油产品的买卖也是根据密度来进行体积和重量换算的。

另外，密度还可能用来评价产品的质量。例如，原油的质量可以根据原油的密度进行评价，密度越小，质量越好；密度越大，质量越差。在原油的贸易市场上，密度是最重要的定价指标，一般地，原油越轻，价格越高。

密度也可反映某些石油产品的纯度和组成特点，对于相同沸点范围的石油馏分，或者相同分子量的烃类化合物，密度大小依次为芳烃>环烷烃>链烷烃。

在石油化工领域的科研、生产过程中，密度在指导生产、优化工艺条件，甚至炼油和化工装置的设计等方面都具有重要意义。此外，油品的密度与其化学组成和其他物性有密切的内在联系，可由其关联出很多物性和重要的性质参数。

油品密度的大小与油品所处的温度密切相关，为了计量方便，不同国家对密度的测量温度都有规定，例如，美国一般将 15℃ 密度或 15.6℃ 密度作为标准密度。我国将 20℃ 密度作为标准密度，我们经常说的油品的密度指的是 20℃ 时的密度。与密度相关的术语还有相对密度、API 度等。国外的相对密度是以 15.6℃ 的水的密度作为比较基础的，记为 $d_{15.6}^{15.6}$ ，不仅无量纲，而且数值上与密度也不相同；我国的相对密度是与 4℃ 的水的密度比较得来的，数值上与密度相同，只是无量纲，记为 d_4^{20} ；国外更多地用 API 度代替密度，它们之间的关系可用式(2-1)表示：



$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \quad (2-1)$$

(3) 分析对象和范围

密度计法测定通常为液体的原油、石油产品以及石油产品和非石油产品混合物的 20℃ 的密度。这些液体的雷德蒸汽压 (RVP) 一般小于 100kPa。

本方法适用于测定易流动、透明液体的密度,也可使用合适的恒温浴,在高于室温的情况下测定黏稠液体;还能用于不透明液体,读取液体弯月面上缘与密度计干管相切处读数,并用表 2-1 加以修正。

由于密度计的准确读数是在规定的温度下标定的,在其他温度下的刻度读数仅是密度计的读数(称视密度),而不是在该温度下的密度。

(4) 主要仪器和试剂

密度计:玻璃制,应符合 SH/T 0316 和表 2-1 中给出的技术要求。

密度计量筒:由透明玻璃或金属制成,其内径至少比密度计外径大 25mm,其高度应使密度计在试样中漂浮时,密度计底部与量筒底部的间距至少有 25mm。

恒温浴:其尺寸大小应能容纳密度计量筒,使试样完全浸没在恒温浴液体表面以下,在试验期间,能保持试验温度在 ±0.25℃ 以内。

温度计:范围、刻度间隔和最大刻度误差见表 2-2。

表 2-1 密度计技术要求

型号	单位	密度范围	每支单位	刻度间隔	最大刻度误差	弯月面修正值
SY-02	kg/m ³ (20℃)	600~1100	20	0.2	±0.2	+0.3
SY-05		600~1100	50	0.5	±0.3	+0.7
SY-10		600~1100	50	1.0	±0.6	+1.4
SY-02	g/m ³ (20℃)	0.600~1.100	0.02	0.0002	±0.0002	+0.0003
SY-05		0.600~1.100	0.05	0.0005	±0.0003	+0.0007
SY-10		0.600~1.100	0.05	0.0010	±0.0006	+0.0014

表 2-2 温度计技术要求

范围/℃	刻度间隔/℃	最大误差范围/℃
-1~38	0.1	±0.1
-20~102	0.2	±0.15

注:可以使用电阻温度计,只要它的准确度不低于上述温度计的不确定度。

(5) 操作步骤

在试验温度下将试样转移到温度稳定、清洁的密度计量筒中,避免试样飞溅和生成空气泡,并要减少轻组分的挥发。用一片清洁的滤纸除去试样表面上形成的所有气泡。将装有试样的量筒垂直地放在没有空气流动的地方。在整个试验期间,环境温度变化应不大于 2℃。当环境温度变化大于 ±2℃ 时,应使用恒温浴,以免温度变化太大。



用合适的温度计或搅拌棒作垂直旋转运动搅拌试样（如使用电阻温度计，要用搅拌棒），使整个量筒中试样的密度和温度达到均匀，记录温度精确到 0.1°C 。

从密度计量筒中取出温度计或搅拌棒，将合适密度范围的密度计放入液体中，达到平衡位置时放开，让密度计自由地漂浮，要注意避免弄湿液面以上的干管。对于不透明黏稠液体，要等待密度计慢慢地沉入液体中。对透明低黏度液体，将密度计压入液体中约两个刻度，再放开。由于干管上多余的液体会影响读数，在密度计干管液面以上部分应尽量减少残留液。在放开时，要轻轻地转动一下密度计，使它能在离开量筒壁的地方静止下来自由漂浮。要有充分的时间让密度计静止，并让所有气泡升到表面，读数前要除去所有气泡。

当密度计离开量筒壁自由漂浮并静止时，按如下要求读取密度计刻度值，读到最接近刻度间隔的 $1/5$ 。

测定透明液体，先使眼睛稍低于液面的位置，慢慢地升到表面，先看到一个不正的椭圆，然后变成一条与密度计刻度相切的直线（见图 2-1）。密度计读数为液体主液面与密度计刻度相切的那一点。

测定不透明液体，使眼睛稍高于液面的位置观察（见图 2-2）。密度计读数为液体弯月面上缘与密度计刻度相切的那一点。

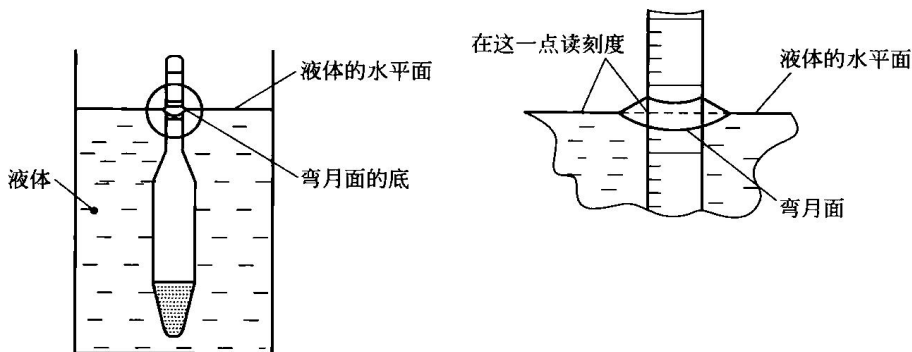


图 2-1 透明液体的密度计刻度读数

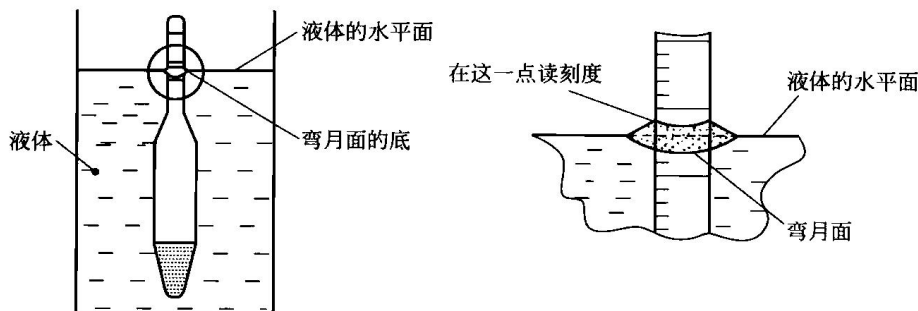


图 2-2 不透明液体的密度计刻度读数

记录密度计读数后，立即小心地取出密度计，并用温度计垂直地搅拌试样。记

录温度，精确到 0.1°C 。如这个温度与开始试验温度相差大于 0.5°C ，应重新读取密度计和温度计读数，直到温度变化稳定在 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内。如果试验温度较高，很难得到稳定的温度，则应将密度计量筒及其内容物放在恒温浴内恒温，待温度稳定后再进行测量操作。

(6) 结果报告和精密度

① 结果报告 温度计读数作有关修正后，记录精确到 0.1°C 。

密度计读数作有关修正后，记录精确到 $0.1\text{kg}/\text{m}^3$ ($0.0001\text{g}/\text{cm}^3$)。由于密度计读数是按液体主液面检定的，对不透明液体，应按表 2-1 中给出的弯月面修正值对观察到的密度计读数作弯月面修正。

按不同的试验油品，用 GB/T 1885 中的表 59A（原油）、表 59B（石油产品）或表 59D（润滑油）将修正后的密度计读数换算到 20°C 下标准密度。

密度 (20°C) 最终结果报告到 $0.1\text{kg}/\text{m}^3$ ($0.0001\text{g}/\text{cm}^3$)。

② 重复性 (95%置信水平) 同一操作者用同一仪器在恒定的操作条件下对同一种测定试样，按试验方法正确地操作所得连续测定结果之间的差，不能超过表 2-3 的数值。

表 2-3 重复性

石油产品	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	密度单位	重复性
透明 低黏度	$-2\sim 24.5$	kg/m^3	0.5
		g/cm^3	0.0005
不透明	$-2\sim 24.5$	kg/m^3	0.6
		g/cm^3	0.0006

③ 再现性 (95%置信水平) 不同操作者，在不同实验室对同一测定试样，按试验方法正确地操作得到的两个独立的结果之间的差，不能超过表 2-4 的数值。

表 2-4 再现性

石油产品	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	密度单位	重复性
透明 低黏度	$-2\sim 24.5$	kg/m^3	1.2
		g/cm^3	0.0012
不透明	$-2\sim 24.5$	kg/m^3	1.5
		g/cm^3	0.0015

(7) 注意事项

在我国，通常以 20°C 的密度作为标准密度，而有些石油产品需要在高（低）于此温度下进行测量。由于密度计的准确读数是在规定的温度下（一般为 20°C ）标定的，在其他温度下的刻度读数仅是密度计的读数（称视密度），而不是在该温度下的真实密度，因而必须使用石油计量表将测定得到的视密度换算到标准温度下



的密度。要注意，石油计量表分为表 59A（原油）、表 59B（石油产品）或表 59D（润滑油）三个专用表，需根据所测样品的种类选用正确的石油计量表。

如何避免在整个分析过程中轻组分的损失，是保证测定挥发性样品密度准确性的关键，从采样过程到转移容器，样品的储存时间和温度以及测定过程中的转移等，都会造成轻组分的挥发损失，因而要有相应的措施尽量减少这些损失。

测定密度的温度应尽可能地接近标准温度，这样可以将由于使用通用表而带来的不确定度减少到最小值。对于含蜡样品（如含蜡原油、蜡油等）和高凝点样品（如重燃料油、渣油等），既要保证测定温度下样品中的蜡完全熔解，也要避免温度过高而使换算成标准温度下的密度时偏差的增大。通常选择测定温度在高于试样浊点以上 3℃或高于倾点以上 20℃的附近。同时，这类试样的取样也很重要，一定要预先充分混匀后再取。

如使用原先的 SY-I 型或 SY-II 型石油密度计，读数方法为读取液体弯月面上缘与密度计干管相切处的刻度，因而测定不透明样品时不需要用表 2-1 加以修正。

使用金属密度计量筒测定完全不透明试样时，要确保试样液面装满到距离量筒顶端 5mm 以内，这样才能准确读取密度计读数。测定含游离水或悬浮水和沉淀物的挥发性样品或含蜡原油的密度时，其准确性可能低于方法给出的精密度。

2.1.2 石油产品密度测定法（密度瓶法）

（1）方法原理

密度瓶的原理比较简单，根据密度瓶的体积以及密度瓶中油品的重量，就可以根据密度的定义计算出油品的密度。实验时，将试样装入密度瓶，恒温至测定温度，称出试样的质量。由这一质量除以在相同温度下预先测得的密度瓶中水的质量（水值）与其密度之比值，即可计算出试样的密度。

（2）项目意义

与 2.1.1（2）相同。

（3）分析对象和范围

适用于测定液体或固体石油产品的密度，但不适宜测定高挥发性液体（如液化石油气等）的密度。

（4）主要仪器和试剂

密度瓶：瓶颈上带有标线或毛细管磨口塞子、体积为 25mL 的密度瓶，如有需要也可以减小密度瓶的体积（如 10mL 等）。密度瓶有三种型号，如图 2-3 所示。

① 磨口塞型：上部带有一磨口塞，中部为一毛细管。除黏性产品外，它对各种试样都适用，通常多用于较易挥发的产品（如汽油、溶剂油等），它能防止试样的挥发。有膨胀室，可用于室温高于测定温度的情况。

② 毛细管塞型：上部为一带有毛细管的锥形塞。它适用于不易挥发的液体，如润滑油，但不适用黏度太高的试样。