

車用汽柴油之雷氏蒸氣壓檢測方法—迷你法

中華民國 93 年 9 月 15 日環署檢字第 0930067265 號公告

自中華民國 93 年 12 月 15 日起實施

NIEA A202.71B

一、方法概要

將一已知體積經冷卻且含飽和空氣的液體石油樣品，注入一個經抽真空且恆溫控制的儀器測試室中，此測試室的體積為樣品注入量的五倍體積。樣品注入後，使樣品於 37.8°C (100°F) 下，達到溫度平衡狀態，而後以壓力轉換器及偵測器偵測樣品之蒸氣壓，此即為液體石油樣品在空氣飽和下的總壓力。測得之總壓力經計算乾蒸氣壓的當量值 (Dry vapor pressure equivalent, DVPE) 即為蒸氣壓值。

二、適用範圍：

- (一) 使用自動蒸氣壓測試儀在真空下檢測含空氣、揮發性及液態石油產品的總蒸氣壓。本方法適用於沸點 0°C (32°F) 以上，且在 37.8°C (100°F) 時氣液比為 4:1，蒸氣壓介於 7 至 130 kPa (1.0 至 18.6 psi) 之樣品。檢測取用液態樣品量為 1 至 10 毫升。
- (二) 有些樣品在其它氣液比、溫度及壓力時也可測試，但本標準方法的精密度及偏差不適用。
- (三) 雖然有些儀器也能測試絕對壓力，本方法標準僅使用於總蒸氣壓(樣品壓力及溶在樣品的空氣壓力的總和)測試。
- (四) 一些摻配的含氧汽油，當冷藏在 0 至 1°C 時可能會產生霧狀，如果霧狀如六、(十七) 所述，則必須在報告結果中註明。本標準方法的精密度及偏差未進行霧狀樣品的測試。
- (五) 本標準方法適用於以迴歸方程式計算汽油及含氧汽油的乾式蒸氣壓當量值(DVPE)。此計算所得的 DVPE 值與 CNS 14628 汽油與含氧汽油蒸氣壓試驗法(乾式法)所測得值非常接近。

三、干擾

樣品中若含有水層，則放棄此樣品。

四、設備及材料

(一) 蒸氣壓分析儀：

1. 本標準方法的儀器設備，係使用一小的測試室中裝有一壓力轉換器、恆溫控制裝置及樣品導入前使測試室抽真空的裝置。
2. 測試室：應設計可含 5 至 50 毫升的液體及氣體，且可維持氣液比介於 3.95 比 1.00 至 4.05 比 1.00。
3. 本標準方法精密度及偏差測試之儀器測試室所用的材質為不銹鋼或鋁製。
4. 測試室可使用 15 毫升以上的容積，但不適用於本方法之精密度及偏差(參見十、精密度與偏差)。
5. 壓力轉換器：測試壓力範圍至少應為 0 至 177 kPa(0 至 25.7 psi)，解析度至少為 0.1 kPa(或 0.01 psi)，準確度至少為 ± 0.8 kPa(或 ± 0.12 psi)。此儀器應包括相關電子和讀出設計，以顯示測試壓力結果。
6. 恆溫控制器：應可於檢測期間，使測試室維持在 $37.8^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ($100^{\circ}\text{F} \pm 0.2^{\circ}\text{F}$)。
7. 白金電阻溫度計：量測測試室溫度，其最少溫度量測範圍從室溫至 75°C (167°F)，解析度為 0.1°C (0.2°F)，準確度為 0.1°C (0.2°F)。
8. 此蒸氣壓測試儀應有提供進樣至真空測試室，及測試後須吹除樣品，清潔測試室，以利檢測下一個樣品。

(二) 真空泵：可使測試室抽至絕對壓力 0.01 kPa 以下。

(三) 氣密式注射器(選擇性，依每種儀器導入樣品設備決定)：1 至 20 毫升，精密度及準確度為 $\pm 1\%$ 或更好。所選擇的注射器容積不可超過樣品量的 2 倍。

(四) 冰水浴或氣冷浴：可冷卻樣品及注射器至 $0 \sim 1^{\circ}\text{C}$ ($32 \sim 34^{\circ}\text{F}$)。

(五) 大氣壓力計：可量測儀器所在實驗室內相對於海平面高度之當地大氣壓力，準確度為 0.2 kPa(或 0.03 psi)或更好。若使用非水銀壓力計，必須定期校正(可追溯至國家標準)此壓力裝置以確保維持準確度。

(六) McLeod 真空壓力計：至少包含 0 至 0.67 kPa($0 \sim 5$ mmHg)。可依美國國家標準(ASTM)D2892 附註 A6 校正。

(七) 採樣瓶：不小於 100 毫升的玻璃瓶，須為螺旋蓋內含鐵氟龍墊片以確保油樣密封不洩漏。

五、試劑與材料

使用的化學藥品純度至少 99% 以上，作為品質管制樣品(參見九、(一))。除另有規定，所有試劑需符合分析級規定。使用較低等級試劑時，先確定其純度足以符合規定。本方法所提及的化學藥品作為品管程序用，非儀器校正用，下述藥品為易燃性且有害健康：

(一) 環己烷(Cyclohexane)環己烷)。

(二) 環戊烷(Cyclopentane)。

(三) 2,2-二甲基丁烷(2,2-Dimethylbutane)。

(四) 2,3-二甲基丁烷(2,3-Dimethylbutane)。

(五) 2-甲基戊烷(2-Methylpentane)。

(六) 甲苯(Toluene)。

六、採樣及保存

(一) 蒸氣壓測試對揮發損失及所造成的成份改變很敏感，所以，取樣及處理樣品時，要特別小心注意。

(二) 採樣依 ASTM 4057 及 CNS 1217 石油及其產品之採樣法取得樣品，但含氧燃料則不能使用”水置換法採樣”。以一公升容器裝 70% 至 80% 的樣品。

(三) 本標準方法的精密度係由一公升的樣品容器所得，在 ASTM 4057 及 CNS 1217 石油及其產品之採樣法中所提及的其它大小容器，若認為會影響精密度，則使用相同耗損量的容器。如為仲裁(Referee)之樣品，則強制使用一公升容器。

(四) 蒸氣壓測試應為第一個取樣及檢測之項目，不能使用剩餘的樣品進行第二次檢測，若需進行第二次檢測，則應重新取得另一支新樣品。

(五) 測試前避免樣品過熱，可貯存樣品在適當的冰水浴中或冷藏櫃內。

(六) 若發現樣品容器會滲漏，不可拿來檢測，應捨棄該樣品並重新採取一個樣品。

(七) 打開樣品容器前，須在冰水浴或冷藏櫃內冷卻樣品至 0 ~ 1 °C (32

~34°F)。須有足夠的冷卻時間，以確保達到溫度要求。可直接量測一個相似於樣品的液體，置於相同容器中，與樣品冷卻於相同環境下相同時間，以確定測試樣品的溫度達到 0 ~ 1 °C (32~34 °F)。

- (八) 樣品容器充填量之確認：當樣品溫度達 0 ~ 1 °C 時，從冰水浴中或冷藏櫃內取出樣品容器，以吸水物質拭乾容器外部。若容器為非透明，則打開容器以一量器確認樣品量達容器總容積之 70 ~ 80%。若容器為透明玻璃，則直接確認樣品量達容器總容積之 70 ~ 80%。
- (九) 非透明容器確認樣品量達容器總容積之 70 ~ 80% 的一個方法，可使用預先標記達容器總容積之 70 ~ 80% 的量油計，此量油計浸入樣品再抽出時，浸到樣品處會呈潮濕狀。確認樣品量時，量油計垂直伸入樣品容器底部。透明容器則使用一有清楚標記 70 ~ 80% 的量尺，或與樣品容器相似且已標記 70 ~ 80% 的容器比較即可。
- (十) 若樣品之容積已少於容器容積量之 70% 時，則放棄此樣品。
- (十一) 若容器之油樣量超過 80% 時，倒出超量的樣品，使樣品的容積佔容器容量在 70 ~ 80% 之間，但倒出來的樣品在任何情況下，不能倒回容器。
- (十二) 若有需要，將樣品容器密封放回冰水浴中或冷藏櫃內。
- (十三) 使樣品在樣品容器中達空氣飽和
- (十四) 透明容器，因不需要打開容器確認樣品量，因此需要瞬間打開容器瓶蓋再立刻密封回去，如此一來，透明容器樣品與非透明容器之樣品處理程序才會相同。
- (十五) 當樣品再度達到 0 ~ 1 °C 時，從冰水浴中或冷藏櫃內取出樣品容器，以吸水物質拭乾容器外部，啟開封蓋片刻，注意勿使水進入樣品中，再緊密封蓋，激烈搖盪，繼續冷卻樣品於冰水浴中或冷藏櫃內至少 2 分鐘。
- (十六) 重複 (十五) 之動作 2 次，繼續冷卻樣品於冰水浴中或冷藏櫃內至試驗步驟開始。
- (十七) 確認為單相樣品：取得樣品進行分析後，檢查剩餘樣品是否相分離。如果樣品容器為透明，則於樣品分析前即可進行相分離確認；若樣品容器為非透明容器，則將剩餘樣品經激烈搖盪混合

後，迅速倒至透明玻璃容器確認相分離情形。霧狀樣品要小心確認是否分離為二相，霧狀樣品應不能判定為放棄樣品的依據。如果樣品分為二相，則放棄檢測結果與此樣品。霧狀樣品是可分析的。

七、步驟

(一) 儀器設備準備：本標準方法使用少量的樣品(1 至 10 毫升)，且需要約 7 分鐘即可完成測試。

1.依儀器操作手冊準備操作。

2.清洗且乾燥測試室避免污染樣品。導入樣品前，測試室壓力應保持穩定且不可超過 0.1 kPa(或 0.01 psi)。當壓力不穩定，超過 0.1 kPa(或 0.01 psi)時，檢查測試室是否含有清洗前一個樣品殘留的揮發性物質，或檢查是否校正壓力轉換器。

3.若使用注射器導入樣品，導入樣品前先將注射器置於冰水浴中或冷藏櫃內，使冷卻至 0 ~ 4.5°C ((32 ~ 40°F))。避免注射筒含水，冷卻過程中將注射器出口密封。

(二) 儀器校正

1.壓力轉換器：至少每六個月執行一次壓力轉換器的壓力校正，或更短，依品質管制要求執行(參見品質管制)。校正壓力轉換器二個壓力點，零點(<0.1 kPa)及室內大氣壓力。

2.連接 McLeod 真空壓力計至測試室的真空管路，測試室抽真空，當 McLeod 真空壓力計顯示壓力小於 0.1 kPa 時，調整壓力轉換器為零或至其讀值，依儀器設計及儀器操手冊決定。(註：可參考美國國家標準(ASTM)D2892 附註 A6 有關壓力感測器及 McLeod 真空計校正之詳細說明。)

3.打開測試室使通大氣，且可見壓力轉換器的大氣壓力值，確定儀器設定為顯示總壓力值而非計算值或校正值。比較此值與壓力參考標準大氣壓力計。此大氣壓力計應量測當時與放置儀器設備實驗室相同高度的當地大氣壓力。(注意：很多如氣象站或機場使用經校正至海平面值的無液氣壓計，一定不可作為儀器校正用。)

4.使用水銀大氣壓力計時，應修正 0°C 與測試溫度間水銀密度的差異，且轉換為與儀器相同的大氣壓力單位。水銀高度與 kPa

或 psi 的換算如下：於 0 °C 時，1 吋(25 毫米)Hg =3.3865 kPa 或 =0.49116 psia。

5.重覆 1 至 4，直至零點及一大氣壓值正確不需調整為止。

6.溫度計：檢校測試室的白金電阻溫度計，至少每六個月以可追溯至國家標準的溫度計校正。

(三) 操作步驟

1.樣品從冰水浴中或冷藏櫃內取出，以吸水物質拭乾容器外部，啟開封蓋，插入已冷卻的導樣管或氣密式注射器(參見七、(一)、3)。取出無氣泡的樣品後儘速導入測試室內。從打開冷卻的樣品容器至將樣品導入測試室內，時間不可超過一分鐘。

2.依儀器操作手冊導入樣品至測試室，並操作此儀器以取得樣品測試之總蒸氣壓。

3.設定儀器以讀取總蒸氣壓值，若儀器可計算乾式蒸氣壓當量值，確定只依八、(二)之變數計算。

八、結果處理

(一) 記錄儀器讀值的總蒸氣壓至 0.1 kPa(0.01 psi)。若儀器無法自動讀取壓力值時，則以人工方式每一分鐘讀取一次，且記錄至 0.1 kPa。當連續三次的讀值變化在 0.1 kPa 以內時，則記錄此結果至 0.1 kPa。

(二) 利用公式 (1) 計算乾式蒸氣壓當量值(DVPE)，確定使用此公式時，儀器的讀值為總蒸氣壓，未被自動程式修正過。

$$DVPE, \text{ kPa (psi)} = (0.965 X) - A \quad (1)$$

X = 測得總蒸氣壓，kPa (psi)

A = 3.78 kPa (或 0.548 psi)

註：此迴歸方程式由 1988 年的合作活動及在 1991 年的實驗室間研究確認。

(三) 如果儀器有自動計算公式 (1) 的功能，則可不需人工計算。

(四) 乾式蒸氣壓當量值(DVPE)報告至 0.1 kPa(0.01 psi)，不須註明溫度。

(五) 如果樣品如六、(十七)所述呈霧狀，在八、(一)的報告中則

以英文字母 H 字註明。霧狀樣品的精密度及偏差未測得，未在實驗室間研究確認。於報告中註明 H 是為了提示樣品為霧狀。實驗室如以電腦系統出報告無法註明 H，可以八、(一) 方式出報告，再予敘述或註解說明分析樣品為霧狀。

九、品質管制：

(一) 每天使用一支已知確認的液體，作為儀器校正用品管樣品。純物質(參見五、試劑與材料)可重覆自同一容器取出。取出的純物質依六、(十四)至六、(十七)之樣品處理步驟進行空氣飽和，而此取出的純物質不可再使用。記錄此乾式蒸氣壓當量值，並比較實驗室的管制值。若超出管制範圍，則進行儀器校正。

(二) 一些可供使用的純物質及其相對蒸氣壓如下：

1. 環戊烷 68.3 kPa(9.91 psi)
2. 2,2-二甲基丁烷 68.0 kPa(9.86 psi)
3. 2,3-二甲基丁烷 51.1 kPa(7.41 psi)
4. 2-甲基戊烷 46.7 kPa(6.77 psi)
5. 甲苯 7.1 kPa(1.03 psi)

(三) 建議實驗室至少以一種純物質(九、(一)及九、(二))作為例行測試的品管樣品(如每批樣品)。執行此標準方法時，依六、(二)採樣至八、結果處理之步驟來檢測，總蒸氣壓測試過程(含操作員技術)可被定期查核。樣品應被貯存在適當環境中，以確保可長期保存不劣化變質(Degradation)。品管樣品可以品質管制圖技術加以管制。

十、精密度與偏差

(一) 精密度：此精密度係由 1991 年實驗室間合作測試活動所得。參與測試樣品為 14 種碳氫化合物及含氧碳氫化合物盲樣重覆分析。含氧物質(MTBE、乙醇和甲醇)含量範圍從 0 至 15 vol%，蒸氣壓範圍從 14 至 100 kPa(2~15 psi)。共有 60 個實驗室參與，有些實驗室有一種以上的測試方法，使用不同瓶樣品測試。有 26 組樣品以 ASTM D5190(自動法)測試，27 組樣品以本標準方法測試，6 組以修正的 ASTM D5190(自動法)測試，13 組以修正的本方法測試。此標準方法

的精密度係由實驗室間測試結果統計所得，如下：

- 1.重覆性 (Repeatability)：以相同操作者，使用相同儀器設備，在相同試驗條件下，分析相同樣品，經過長時間在正常且正確的本標準方法操作下，在 20 次的測驗中，任何 2 次測試結果的差值，只有 1 次會超過公式 (2) 之計算數值：

$$\text{重覆性} = 0.00807 (DVPE + B) \quad (2)$$

$$B = 124 \text{ kPa (18.0 psi)}$$

- 2.再現性 (Reproducibility)：以不同操作者，使用不同試驗室儀器設備，分析相同的樣品，經過長時間在正常且正確的本標準方法操作下，在 20 次測試中，任何 2 次獨立測試結果的差值，只有 1 次會超過下列公式 (3) 之計算數值：

$$\text{再現性} = 0.0161 (DVPE + B) \quad (3)$$

$$B = 124 \text{ kPa (18.0 psi)}$$

(二) 偏差：未能找到可被接受之參考油料以測得偏差值。

(三) 相對偏差：於 1991 年實驗室間合作測試活動，得到本標準方法的總蒸氣壓與 ASTM D4953、步驟 A 及 CNS 14628 汽油與含氧汽油蒸氣壓試驗法(乾式法)步驟 A 乾式蒸氣壓當量值(DVPE)的相對偏差。此偏差以公式 (1) (參見八、(二)) 由總蒸氣壓計算乾式蒸氣壓當量值 (DVPE)。

十一、參考資料

(一) 美國材料試驗協會，"Test Method for Distillation of Crude Petroleum"，ASTM D-2892，2003

(二) 美國材料試驗協會，"Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products"，ASTM D-4077，1999。

(三) 美國材料試驗協會，"Practice for Automatic Sampling of Petroleum and Petroleum Products"，ASTM D-4177，1999。

(四) 美國材料試驗協會，"Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxygenate Blends(Dry Method)"，ASTM D-4953，1999。

(四) 美國材料試驗協會，"Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)"，ASTM D-5190，2001。

(五) 美國材料試驗協會，” Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method) ”，ASTM D5191 ， 2001。

(六) 行政院環境保護署環境檢驗所，「建立汽、柴油中污染物及物理性質檢測標準方法驗證計畫」，EPA - 89 - 1601 - 03 - 03，中華民國八十九年十二月。

註一：本檢驗相關樣品廢棄物，依油脂類廢液處理原則處理。