**振荡管法测量物质密度**

江 巍

中国石化股份有限公司润滑油茂名分公司 广东茂名 525011

**摘要**： 该文介绍了利用电磁引发玻璃U型管产生振荡，管内存在不同物质的振动频率各不相同，物质的振动频率与密度有关，通过对被测物质与参考标准物质之间的频率差异推算出物质的实际密度。采用振荡管法，样品消耗量少，测量精度高，可达到0.0001g/cm3 甚至更高。同时也对奥地利Anton Paar公司、瑞士Mettler-Toledo公司和日本KEM公司的自动密度仪作了比较。

**关键词：**物质密度、振荡法、频率

**前言**

在有机化合物的分析测试中，作为被测物质的物理常数之一，密度主要应用于计量、成本核算。密度是在规定温度下,单位体积内所含物质的质量数 [1]，即质量(m)与体积(V)之比。

ρ=**** （kg/m3 或g/cm3）

液体产品的密度的测量方法主要有：密度计法、韦氏天平法、密度瓶法。对极易挥发的油品和有机溶剂只能使用密度瓶法[2]。

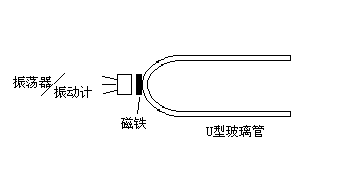
在大多数情况下，液体物质的密度的测量一般都选用密度计法，但用密度计法测量时量筒内样品的温度会发生变化，而且人工目测密度计时容易出现较大的偏差，造成测量结果误差较大。

而密度瓶法是准确测量物质密度的唯一方法，它需要与天平连用，测量某一已知的确切体积的样品的质量，样品的密度只需将其质量除以体积便可得出。但若在空气中测量，由于周围空气造成的质量损失往往会被忽略，而在测量时产生一定的误差。要精确测量就必须要在真空环境下进行，这在实际操作中是无法实现的[3]。

目前一种新的、更为科学的测量方法正被广泛应用于液体物质和气体的密度测量中，即振荡管法。自上个世纪七十、八十年代，它由发现至成熟应用后，它以实用、可靠，准确率高、测量精度高等优点，正广泛应用于饮料食品、石油化工、检验检疫、计量校准等各分析领域里。

1. **工作原理**

振荡管法的原理是：利用基于电磁引发的玻璃U型管的振荡频率（见图1），即利用一块磁铁固定在U型玻璃测量管上，由振荡器使其产生振动，玻璃管的振动周期将被振动传感器测量得到。每一个U型玻璃管都有其特征频率或按固有频率振动。当玻璃管内充满物体后其频率会发生变化，不同的物质频率变化会有所不同，其频率为管内填充物质质量的函数。当物质的质量增加时其频率会降低，即振动周期T增加。测量时选择某些物质作为标准物质，测量频率后通过被测物质与标准物质之间振荡频率的差值计算出被测物质的密度值。



.图 1 振动管简图

在振动中一个完整的来回变化是一个振动周期T（见图2）。每秒振动周期数即为频率f。

 (S-1)

振动周期可由下式得出：

T=2π

式中：ρ：测量管中样品的密度（g/cm3）

VC：样品体积（U型玻璃管容积）（cm3）

mC：U型玻璃测量管的质量（g）

K ：测量管的常数（g/s2）

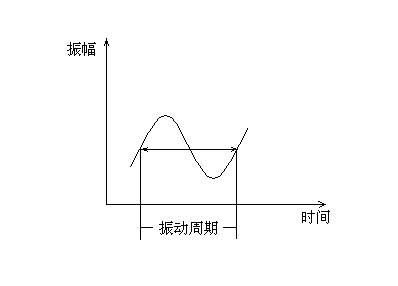


图2 振动曲线图

可得出：

ρ=T2-

即由此可看出密度ρ和振动周期T的关系。

由于玻璃测量管的容积和质量是可以测量出来的。每一个玻璃管的质量不同，所以需要每次测量前进行测定。测量管的系数可由测定两个已知密度的物质的振动周期T来计算得到，如利用干燥空气（ρ20=0.00120g/cm3； P=1013.25hPa）和水（ρ20=0.9982g/cm3）作为标准物质。

F ==

式中：ρA ：空气的密度（g/m3）

ρw ：纯水的密度（g/m3）

TA ： 测得的空气的振动周期（s）

TW： 测得的纯水的振动周期（s）

则：F（TA2-TS2）= ρA-ρS

得到：ρS=ρA- F（TA2-TS2）

**2 温度控制对测量结果的影响**

密度与测量温度有关，所以测量时必须要指定测量温度。由于目前使用U型玻璃管的容积有限(1~3ml)，为了得到准确的结果必须要能够精确测量温度并控制温度。但在测量过程中玻璃管不停的振动，且玻璃管容积过小，是无法直接测量样品温度的，所以现在都采用一种近似法，在三个不同的点来测量温度，这三个点分别测量发热体、U型管和环境温度，见图3：

三种温度值由仪器内部的微处理系统按特殊的计算公式计算出样品的实际温度。发热体温度与输入仪器的设定温度相比较后，由温度控制器根据两者之差控制帕尔贴元件，相应调节恒温槽的温度。

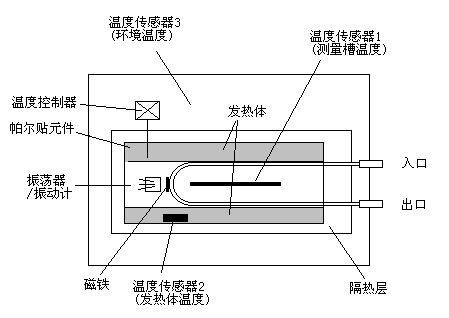


图3 测量U型管温度简图

3 振荡管测定仪的粘度校正

振荡管法技术的应用，大大提高了密度测量的效率。由于U型玻璃测量管的体积较小，在测量一些粘度较大的样品时，样品的大粘度会产生一定的剪切力，阻碍了U型管的振荡，会对测量结果产生影响。

根据Mettler公司所做的对比试验：用精度为0.0001g/cm3仪器测量浓硫酸（υ20=25.4mPa·s），由于粘度误差造成的密度误差仅为0.0001g/cm3，而测量乙二醇（υ20=1490mPa·s）时，密度误差达到0.0007g/cm3。而ANTON PAAR公司和KEM公司则认为测试样品的粘度大于500mPa·s，若不能进行校正，那密度值将大到无法读值。所以必须要对测量值进行修正。目前各家的仪器都能够进行自动粘度校正，仪器通过两、三次测量探测到不同粘度对振动的衰减影响，通过这个影响推算出粘度，再根据粘度造成的测量误差计算出样品的实际密度值。

4 振荡管技术的应用

振荡管法技术发明于上世纪中期，至1967年奥地利Anton Paar公司研制出第一台利用U型振荡管的数值式密度计。使该项技术得到世人的瞩目。至八十年代振荡管技术日趋成熟，并应用于实践当中。它由于实用可靠，精度高（~1×10-4 g/cm3或1×10-5 g/cm3），所以很快得到推广。在实验室分析及过程分析领域都有其举足轻重的地位。

早在上世纪八十年代末九十年代初，日本的清酒酿造企业就成功利用圆筒振动传感器替代了原先的波美比重计，实现了酒类产品密度的在线测定，从而掌握了发酵的过程，为更好的把控产品质量提供了可靠的依据。在欧洲，许多食品加工企业和饮料、酿酒生产企业（包括生产啤酒、葡萄酒及各类软饮料的部门）已经普遍采用U型管振动密度计实现了在线密度连续监测甚至糖度、酒精度等以便控制产品的质量。如可口可乐、百事可乐公司等在全球各生产现均使用了U型振荡管技术对产品进行质量监控。

目前在实验室分析仪器方面，奥地利Anton Paar公司和日本KEM公司、瑞士Mettler-Toledo公司等是将该项技术应用最成功的公司，几家公司均有悠久的仪器设备的制造历史，雄厚的科研技术力量，在仪器设备的领域具有广泛的影响。各家公司的仪器设备简单实用，主要由进样组件、测量组件、恒温组件、微处理系统、输出打印等部分组成。仪器还设有RS232C接口，以便用户连接计算机进行数据交换。对于仪器各项参数及其它设定值的输入和修改，则完全可由仪器面板上的键盘完成。仪器均开发了热平衡及全量程自动粘度修正功能，同时加入视频监控及智能判断功能，全新模块化设计以及可升级等功能。

基于U型管的测量仪器发展已很成熟，适用的范围宽广，在实验室内的高精度检测或是生产过程在线控制方面均能满足需要。近年来，作为生产振荡法测量仪器的龙头老大奥地利Anton Paar公司还积极研究开拓U型管振荡法在其他分析领域的使用，最近已成功推出了一款新型分析仪器，它结合了密度和运动粘度的测量，把 U型管振荡法的应用又推上了一个新的层次。

5 自动密度仪的实际操作与数据的可靠性

自动密度测量仪操作简便，快速准确，都采用振荡管技术并加以自动处理系统，使得测量样品密度的整个过程都在仪器内部进行，加上仪器能够自动进行测量管的清洗、干燥工作，用户只需要将样品注入仪器的测量管中即可，由于仪器外设了自动进样器，这样可以连续不断地进行多量样品的测定，最终结果再通过外接的打印机打印出来，方便用户记录。

仪器的主要测量过程有以下几点：

1. U型玻璃管中先充满干燥的空气，仪器降温并恒定在20℃，再测量U型玻璃管的振动频率，计算出空气的密度值（ρA 20=0.001205 g/cm3； P=1013.25hPa）。

（2）U型玻璃管内再充满二次蒸馏水，并测量水的密度值（ρW 20=0.99820g/cm3）。

（3）玻璃管内再充满需要测量的样品，恒温后测量振动频率并计算出样品的密度值。

（4）仪器完成排放样品、清洗、干燥U型玻璃管的工作。

仪器在进行测量过程中，为了保证测量的准确性，在对同一样品测量时，可由用户选择设定测量次数，一般选两次就足够了。振动管法得出的结果准确度非常高，其优越性是显而易见的，以下是自动密度测定仪（DMA4500）和密度计法进行部分样品测试的比较，比较结果见表.1。

表1：自动仪器与密度计法测量结果的对比

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 振动管法 | | | 密度计法 | | |
| 温度：20℃ | | | 温度：20℃ | | |
| 第一次 | 第二次 | 误差 | 第一次 | 第二次 | 误差 |
| 1# | 0．8696 | 0．8697 | 0．0001 | 0．8694 | 0．8691 | 0．0003 |
| 2# | 0．8834 | 0．8834 | 0 | 0．8834 | 0．8832 | 0．0002 |
| 3# | 0．8735 | 0．8735 | 0 | 0．8729 | 0．8732 | 0．0003 |
| 4# | 0．8838 | 0．8838 | 0 | 0．8836 | 0．8839 | 0．0003 |
| 5# | 0．8778 | 0．8778 | 0 | 0．8774 | 0．8778 | 0．0004 |
| 6# | 0．9098 | 0．9098 | 0 | 0．9092 | 0．9092 | 0 |
| 7# | 0．8945 | 0．8945 | 0 | 0．8948 | 0．8946 | 0．0002 |
| 8# | 0．8769 | 0．8770 | 0．0001 | 0．8769 | 0．8772 | 0．0003 |
| 9# | 0．8848 | 0．8848 | 0 | 0．8843 | 0．8847 | 0．0004 |
| 10# | 0．8828 | 0．8828 | 0 | 0．8824 | 0．8825 | 0．0001 |

注：测量结果单位为：g/cm3

由于仪器内部设有恒温系统，可以将样品温度控制在20℃，测得样品的20℃标准密度，也可将温度控制在5~80℃之间，测量其在任何设定温度时的实际密度，并且依靠相当完善的软件系统，能够把结果直接换算成符合美国API标准（15℃或60 OF）的密度值，并根据要求打印出来。

而相比之下，使用密度计法时，将所得的密度结果换算成其它温度下的密度或相对密度必须要使用密度换算表【4】，密度换算表是根据使用的玻璃密度计测定密度在 修正了玻璃的膨胀系数后建立的。如果不考虑玻璃的膨胀系数，换算处来的密度结果与标准结果会存在偏差。

6 结论与展望

U型振荡管法和传统的密度计法测量相比较，U型管振荡法测量精度更高，收到人为的干扰因数更小，更适合测量液体物质的密度。随着现代化技术的不断发展，广泛利用U型振动管技术测试液体尤其是石油化工产品的密度，实现生产过程的智能控制和提高生产装置的自动化水平以及计量精度具有很高的现实意义。

参考文献：

[1] 石油产品标准化技术归口单位·石油和石油产品试验方法国家标准汇编·北京：中国标准出版社， 1998·375

[2] 刘珍等·化验员读本-化学分析·第三版·北京：化学工业出版社，1998·414

[3] 董彗茹、唐登志·过程化学与过程分析仪器 ·分析仪器，1991，（3）：12~13

[4] GB/T1885-1998, 石油产品密度测定法及计量换算表.北京技术标准出版社