**中国出入境检验检疫协会团体标准**

**《柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法》**

**编制说明**

标准编制组

2025年X月

《柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法》

团体标准编制说明

**一、工作简况**

**1.1 任务来源**

按照《中国出入境检验检疫协会团体标准管理法》的规定，经中国出入境检验检疫协会标准化技术委员会审核，同时充分考虑市场及检测需求，中国出入境检验检疫协会(中检协标【2022】8号)文件批准《柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法》团体标准的立项，立项号P/CIQA-103-2022。

**1.2 主要工作过程**

本标准主要起草单位为xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx。

本标准工作小组主要成员有：xxxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx。

本标准主要工作过程：

2022年7月22日，起草单位提交2022年中国出入境检验检疫协会团体标准立项提案申请书；

2022年9月15日，中国出入境检验检疫协会下达的团体标准《柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法》立项通知，并成立标准项目工作小组；

2022年10月～2023年1月，查阅文献资料，形成工作方案；

2023年2月～2023年12月，采购试验用样品、试剂耗材和相关实验准备工作，开展实验研究与验证工作；

2024年1月～2025年5月，同外部单位实验室协作验证和结果的统计；

2025年5月，完成编写标准草案初稿，以及编制说明；

2025年5月～2025年6月，向各参与单位及相关领域专家征求意见并对标准草案逐字逐句讨论修改。

对2025年6月修改后的最终稿作为最后标准征求意见稿上报中国出入境检验检疫协会技术委员会秘书处。

**1.3 标准编写原则与格式**

本标准是根据GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的要求进行编写的。

**1.4 标准编写的目的与意义**

世界各国原油重质化日趋严重，导致石油产品的性质发生变化，直馏柴油产量减少，柴油十六烷值不断下降，稳定性变差。十六烷值是衡量柴油在压燃式发动机中发火性能的重要指标，通过添加十六烷值改进剂可以提高柴油的十六烷值。硝酸酯型十六烷值改进剂是一种常用的柴油添加剂，用来提高柴油的十六烷值。

依据国家标准GB 19147-2016《车用柴油》中的规定，如果柴油中添加硝酸酯型十六烷值改进剂，会导致测定柴油10%蒸余物残炭的结果异常偏高，那么测定柴油10%蒸余物残炭时要求使用不加硝酸酯的基础燃料进行。

所以对柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂含量的监测，是非常有必要且重要的。同时基本上成品油销售公司在对外采购柴油时，一般都会检测该项目。

本项目已有的标准方法（如GB 19147-2016附录B，BS EN ISO 13759:1997，ASTM D4046-14(2019)，SH/T 0559-1993(2004)），同时中石化也起草了内部的作业指导书，但是现行标准方法分析时间长、操作繁琐，使用药剂有毒有害，另外ASTM D4046方法已经作废。

本项目拟通过对现有方法进行研究、对比、整合、优化，在前期对红外光谱分析研究和文献资料的调研基础上研究红外光谱法测试硝酸酯十六烷值改进剂的快速方法，研究定性和定量相结合的快速方法将为填补方法空白，进一步制定出包含目测法、紫外可见分光光度法和红外光谱法三种不同检测方法的团体标准。

**1.5 国内外相关技术、知识产权和标准的现状与发展趋势分析**

柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂已有国内相关的标准：GB 19147-2016附录B，SH/T 0559-1993(2004)；国外相关的标准：BS EN ISO 13759:1997，ASTM D4046-14(2019)，其中ASTM D4046方法已经作废;

现有方法都需要对样品进行反应等一系列前处理，另外过程相对繁琐，设计较多危险物质和操作，需要一种环境友好且操作简便快递的方法，红外光谱法是一种很好的选择。

**1.6 研发技术路线图**

综上所述，在总结前人工作方法的基础上，结合工作实践经验，本标准初步确定了以下研究技术路线，如图1所示。前期通过查阅文献资料，整理形成初步的技术方法规范，根据技术方法规范进行实际的实验验证，包括进行实验室间实验比对，整理分析实验数据，对该方法的可行性、精密度等进行归纳总结，最后形成技术方法。对形成的各个技术方法再进行比对分析，分析归纳各个方法间存在的差异性，以及适用性。并明确存在争议时，以哪个方法为仲裁法。汇总各个技术方法形成技术标准。

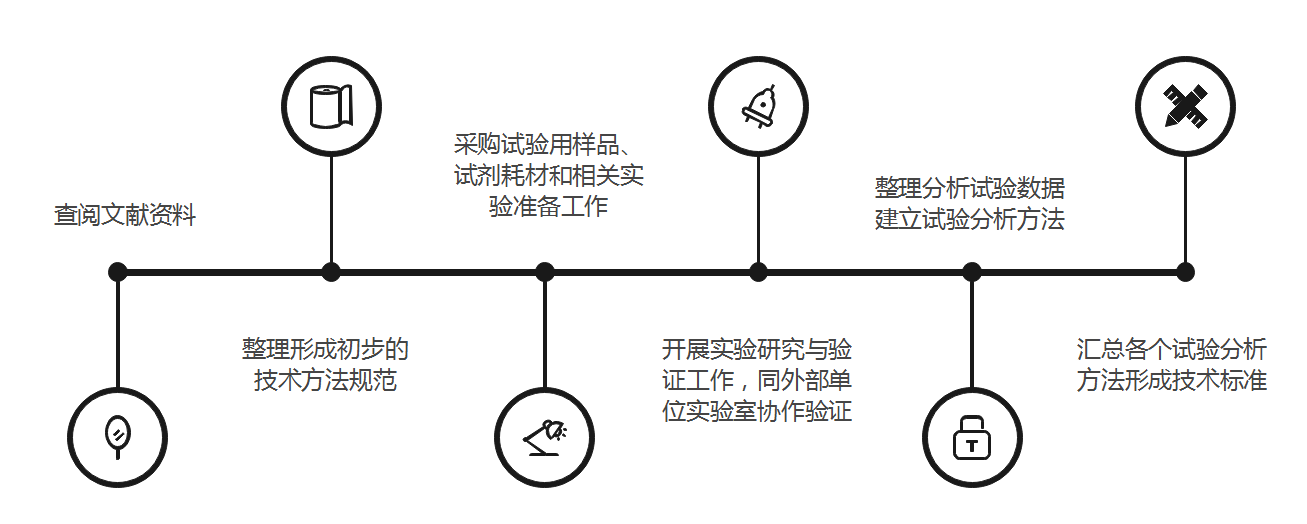


图1 研发技术路线图

1. **主要内容**

**2.1 范围**

本文件规定了用红外光谱法、分光光度法及皂化显色法测定柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的分析方法。

本文件适用于柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂含量的测定，其测定的浓度范围分别为：红外光谱法0.02%~0.50%（体积分数），分光光度法0.03%~0.30%（体积分数），皂化显色法0.00%~0.50%（体积分数）。

**2.2 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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

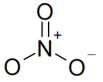
GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法

GB/T 21186 傅里叶变换红外光谱仪

**2.3 试验方法**

**2.3.1 红外光谱法**

2.3.1.1 方法概要

柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的官能团键型为，该官能团在红外光谱的波数1620cm-1~1640cm-1和1270cm-1~1285cm-1两个特征吸收谱带有较强的的吸收峰。根据硝酸酯型十六烷值改进剂的红外光谱特征对其进行定性识别，并根据其特征光谱的吸光度值和建立的校正曲线对其含量进行测定。如特征光谱谱带的吸光度超过6.0AU可将样品用柴油（不含硝酸酯型十六烷值改进剂）稀释合理倍数后重新测量。

2.3.1.2 仪器与试剂

2.3.1.2.1 仪器

2.3.1.2.1.1 红外光谱仪：赛默飞IS5型或类似的红外光谱仪，KBr液体测量池。

2.3.1.2.1.2 移液管：0.1mL,0.5mL,1mL,10mL。

2.3.1.2.1.3 容量瓶：25mL，50mL，100mL。

2.3.1.2.2 试剂

2.3.1.2.2.1 柴油：不含硝酸酯型十六烷值改进剂。

2.3.1.2.2.2 硝酸异辛酯：纯度≥99%。

2.3.1.3 试验步骤

2.3.1.3.1 光谱测量

设置仪器光谱测量的测量模式为吸收光谱,波长范围为650m-1~4000cm-1,光谱分辨率2cm-1,光谱采集数据点间隔为0.5cm-1,为获得良好的信噪比,建议光谱的扫描次数不少于32 次。以空测量池或者空气为参比测量光谱的背景信号,将测量样品或校准样品注入测量池中,并确保充满测量池且无气泡存在，测量样品的吸收光谱。

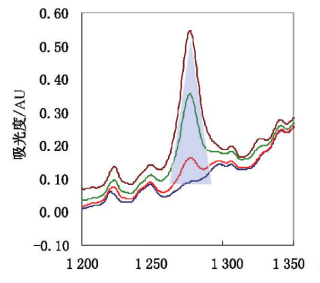
2.3.1.3.2 样品稀释

如样品中硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征峰吸收谱带的吸光度超过6.0AU,可将样品用柴油（2.3.1.2.2.1）稀释后再测量。典型操作为用移液管移取试样10mL于50mL容量瓶中,用柴油（2.3.1.2.2.1）稀释到50 mL,按2.3.1.3.1方法测量光谱。

2.3.1.4 定性与定量分析

2.3.1.4.1 硝酸酯型十六烷值改进剂的定性识别

图1为硝酸酯型十六烷值改进剂在柴油中不同添加量[%(体积分数)]时的红外光谱特征。可以看出这些特征与柴油(空白谱线)自身的红外光谱有显著的区别。表1为所要识别的硝酸酯型十六烷值改进剂的特征谱带及位移的窗口范围。当测量试样的红外光谱中具有该特征吸收时，即可推断该样品中含有硝酸酯型十六烷值改进剂。



**图1 含硝酸酯型十六烷值改进剂柴油的红外光谱特征**

**表1 柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂识别的特征谱带及定量特征谱带**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 组分类型 | 定性识别谱带及位移范围/cm-1 | 定量谱带位置/cm-1 |
| 1 | 硝酸酯型十六烷值改进剂 | 1635±8，1275±8 | 1635±8 |

2.3.1.4.2 硝酸酯型十六烷值改进剂的定量分析

2.3.1.4.2.1 根据郎伯比尔定律,柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂特征吸收谱带的吸光度与其含量在一定范围内成线性关系。因此,可建立硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带吸光度与含量的定量校准曲线。根据试样光谱测量后所识别的硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带的吸光度可计算其含量。

2.3.1.4.2.2 定量谱带及吸光度的测量：柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的定量谱带及基线位置见表2。

**表2 柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的定量特征谱带及基线范围**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 组分类型 | 定量特征谱带/cm-1 | 基线范围/cm-1 |
| 1 | 硝酸酯型十六烷值改进剂 | 1635 | 1620~1640 |
| 注：基线点为基线范围附近的峰谷。 | | | |

2.3.1.4.2.3 校准样品的配制：在100mL容量瓶中,以柴油（2.3.1.2.2.1）为稀释溶剂依照表3含量范围,准确量取硝酸异辛酯(2.3.1.2.2.2),配制表3所示的校准试样。

**表3 校准试样配制表**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 硝酸异辛酯/mL | 校准试样浓度X/%（体积分数） |
| 1 | 0 | 0.0 |
| 2 | 0.02 | 0.02 |
| 3 | 0.05 | 0.05 |
| 4 | 0.10 | 0.10 |
| 5 | 0.20 | 0.20 |
| 6 | 0.50 | 0.50 |

2.3.1.4.2.4 定量特征谱带吸光度的测量:对校正样品或试样中识别出的硝酸酯型十六烷值改进剂,定量谱带的基线测量范围见表2,其特征吸收峰高值的测量方法见图2。

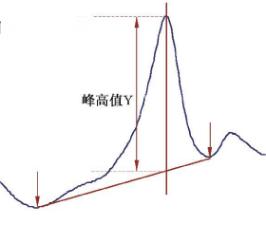


图2 柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂在定量峰高值的测量

2.3.1.4.2.5 定量校准曲线：通过测量不同含量硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带的吸光度值Y,可以获得硝酸酯型十六烷值改进剂在对应定量特征谱带下吸光度对应硝酸酯型十六烷值改进剂含量的定量校准曲线，见式(1)。为保证定量的准确性,定量校正曲线的相关系数(R2)不应小于0.99。

 ………………………………………………（1）

式中:

Y--所测量的硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带的吸光度；

X--硝酸酯型十六烷值改进剂含量,单位为%(体积分数)；

a--回归曲线的斜率；

b--回归曲线截距。

2.3.1.4.2.6 样品的测量：按2.3.1.3.1步骤测定待测样品的红外吸收光谱图,如发现有硝酸酯型十六烷值改进剂存在，按2.3.1.4.2.4方法测量其吸光度值,按式(2)计算其含量。如样品中硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征峰吸收谱带的吸光度超过6.0AU，则按2.3.1.3.2步骤进行稀释后测量其红外光谱。

2.3.1.5 结果计算

依据谱图测量出的硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带的吸光值,计算出分析试样中硝酸酯型十六烷值改进剂的含量X,见式(2)。如样品经过稀释,则样品中硝酸酯型十六烷值改进剂的实际含量应将根据式(2)计算得到的含量乘以样品稀释的倍数s。

 ………………………………………………（2）

式中:

X--硝酸酯型十六烷值改进剂含量,单位为%(体积分数)；

Y--所测量的硝酸酯型十六烷值改进剂定量特征谱带的吸光度；

a--回归曲线的斜率；

b--回归曲线截距；

S--测量试样的稀释倍数，见2.3.1.3.2样品稀释。

2.3.1.6 结果表示

柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的含量以%（体积分数）表示，精确至0.01%。

**2.3.2 分光光度法**

2.3.2.1 方法概要

试样中的硝酸烷基酯在硫酸溶液中水解，生成硝酸。间二甲基苯酚的硝化反应与硝酸的生成同步进行。用异辛烷把生成硝基苯酚从反应混合物中萃取出来，并使其与氢氧化钠作用，得到黄色的酚钠盐。在波长为452nm±5nm下用分光光度计测定吸光度。根据工作曲线的斜率计算硝酸烷基酯含量[%（V/V）]。

2.3.2.2 仪器与材料

2.3.2.2.1 仪器

2.3.2.2.1.1 分光光度计：岛津UV-2600型或类似的分光光度计。

2.3.2.2.1.2 比色皿：光径为1cm。

2.3.2.2.1.3 康氏震荡机：每分钟震荡275次。

2.3.2.2.1.4 分液漏斗：带聚四氟乙烯活塞，容量为125mL。

2.3.2.2.1.5 容量瓶：10个100mL。

2.3.2.2.1.6 移液管：1mL，5mL，10mL。

2.3.2.2.1.7 微量滴定管：10mL。

2.3.2.2.2 材料

2.3.2.2.2.1 柴油：无添加剂。

2.3.2.3 试剂

2.3.2.3.1 乙醇：分析纯。

2.3.2.3.2 异丙醇：分析纯。

2.3.2.3.3 2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷）：分析纯。

2.3.2.3.4 2，4-二甲基苯酚（间二甲基苯酚）：分析纯。

注:有毒，有腐蚀性，避免与皮肤接触。

2.3.2.3.5 氢氧化钠：分析纯。

2.3.2.3.6 硫酸：优级纯。

2.3.2.3.7 水：符合GB/T 6682 中的二级水的规格。

2.3.2.3.8 硝酸烷基酯：纯度大于98%（m/m）。

注：应与被分析试样含有的硝酸烷基酯相同。

2.3.2.4 准备工作

2.3.2.4.1 间二甲基苯酚溶液的配置：量取4mL间二甲基苯酚加入100mL容量瓶中，用乙酸稀释到刻线。

2.3.2.4.2 氢氧化钠溶液的配置：称取50g氢氧化钠溶于1000mL水中。

2.3.2.4.3 硫酸溶液的配置：再玻璃棒搅动下，把500mL硫酸缓慢加入270ml冷水中。

2.3.2.4.4 硝酸烷基酯标准溶液的配置：吸取3.0mL硝酸烷基加入100mL容量瓶中，用柴油稀释到刻线。

2.3.2.5 绘制工作曲线

2.3.2.5.1 用微量滴定管量取1.0，3.0，5.0，8.0及10.0mL硝酸烷基酯标准溶液（2.3.2.4.4）分别加入5个100mL容量瓶中，用柴油稀释到刻线。

2.3.2.5.2 从2.3.2.5.1条所述的每个标样中吸取1.0mL分别加入5个10mL容量瓶中，再吸取1.0mL空白柴油，加入另一个10mL容量瓶中，各瓶均用异丙醇稀释至刻线。

2.3.2.5.3 从2.3.2.5.2条所述的各个标准溶液中吸取1.0mL分别加入五个125mL分液漏斗中，再吸取1.0mL空白溶液，加入另一个分液漏斗中。配置液中硝酸烷基酯的浓度为0.03%~0.30%（V/V）。

2.3.2.5.4 分别吸取1.0mL间二甲基苯酚溶液（2.3.2.4.1），加入上述个分液漏斗中。摇动分液漏斗，使混合均匀。

2.3.2.5.5 向上述漏斗各分液漏斗中分别加入40ml硫酸溶液（2.3.2.4.3）。必须加入间二甲基苯酚再加入硫酸溶液。否则会使测定结果偏低或的负值。

2.3.2.5.6 用橡胶圈把分液漏斗的塞子固定，摇动分液漏斗，使混合均匀。接着将分液漏斗置于康氏震荡机上震荡30min。

注：试样与硫酸溶液充分接触与否，决定了水解反应的程度，因此，试样与标样的震荡时间和速度要相同。

2.3.2.5.7 向每个分液漏斗中加入25mL异辛烷。

2.3.2.5.8 用手摇动分液漏斗1min，静置分层后，弃去酸层。分别加入25mL水，再摇动1min，以便洗去残留用的酸，待分层后，弃去水层。

2.3.2.5.9 吸取10.0mL氢氧化钠加入各个分液漏斗中，摇动分液漏斗1min，然后至少静置10min，待两相分离清晰后，从分液漏斗下部放出几滴试液冲洗排液管，再把试液装入1cm比色皿中，用水作参比，测452nm±5nm波长处的吸光度。

注：加碱后如果试液不呈黄色，可检查PH值，如果溶液不呈碱性，可补加10.0mL氢氧化钠溶液（3.2.4.2），并对增加的碱液的体积作校正计算。

2.3.2.5.10 工作曲线的斜率K，由扣除空白的各标样的吸光度，按式（3）计算：

K=C0/A0………………………………………………………………（3）

式中：C0-------各标样的硝基烷基酯含量的总和，%（V/V）；

A0------扣除空白的各标样吸光度总和。

2.3.2.6 试样步骤

2.3.2.6.1 吸取1.0试样加入10mL容量瓶中，用异丙醇稀释到刻线。

2.3.2.6.2 吸取3.2.6.1条所制备的试样溶液1.0mL加入125mL分液漏斗中，吸取1.0mL异丙醇空白溶液加入另一个分液漏斗中。

注：若用与试样相同的柴油配置空白，则准确度更高。

2.3.2.6.3 按2.3.2.5.4-2.3.2.5.9条实验步骤操作。

注：若吸光度过高，可用空白溶液稀释后测定，并相应地校正计算结果。

2.3.2.6.4 试样中硝酸烷基酯的含量X（%（V/V））由扣除空白的试样的吸光度，根据工作曲线的斜率，按式（4）计算：

X=K\*A………………………………………………………………（4）

式中：A-------扣除空白的试样的吸光度；

K-------工作曲线的斜率。

2.3.2.8 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为测定结果。数字取到小数后第三位。

**2.3.3 皂化显色法**

2.3.3.1 方法概要

柴油试样在氢氧化钾-正丁醇混合物中皂化，用玻璃纤维滤纸过滤，留在滤纸上的物质干燥后用二苯胺试剂处理。二苯胺被硝酸盐氧化成深蓝色醌型化合物。生成的蓝色或蓝黑色斑点显示有硝酸酯型十六烷值改进剂，与参比标样进行比较，确定硝酸酯型十六烷值改进剂含量。无颜色变化可确定没有硝酸酯型十六烷值改进剂。

2.3.3.2 仪器设备

2.3.3.2.1 反应瓶：容量30mL，广口带螺纹帽盖，盖内侧有锡或塑料（熔点120℃以上）衬里。

2.3.3.2.2 玻璃纤维滤纸：直径37mm～40mm（与玻璃烧结过滤器匹配），建议孔径为0.7μm。

2.3.3.2.3 吸滤瓶：适合与60mL玻璃漏斗或过滤器连接，也可使用适合与300mL玻璃漏斗或过滤器连接。

2.3.3.2.4 玻璃烧结过滤器：容量60mL，也可使用容量300mL。

2.3.3.2.5 移液管：容量10mL，带吸球。

2.3.3.2.6 量筒：10mL和25mL。

2.3.3.2.7 烘箱：适用于在110℃恒温下干燥玻璃纤维滤纸。

2.3.3.2.8 玻璃表面皿或蒸发皿：直径为50mm。

2.3.3.2.9 玻璃棒。

2.3.3.3 试剂

2.3.3.3.1 氢氧化钾，分析纯。

2.3.3.3.2 正丁醇，分析纯。

2.3.3.3.3 硫酸，分析纯。

2.3.3.3.4 二苯胺溶液（1g/100mL溶液）：用0.250g二苯胺（分析纯）溶解在25mL硫酸（2.3.3.3.3）中。

2.3.3.3.5 甲苯，分析纯。

2.3.3.4 试验步骤

2.3.3.4.1 用6.5g氢氧化钾与100mL正丁醇混合，加热搅拌使氢氧化钾完全溶解，待溶液冷却后用玻璃纤维滤纸过滤混合物，即得到皂化混合物。

注：皂化混合物贮存时间不宜过长，以免影响试验结果。柴油中若含有生物柴油类物质时，在加热冷却后，可能会产生结晶，难以过滤，无法进行试验，影响试验结果。

2.3.3.4.2 用移液管把10mL试样注入反应瓶，加入5mL甲苯，再加入10mL皂化混合物。

2.3.3.4.3 用螺帽盖牢固地盖在反应瓶上，混合内盛物后，放在110℃烘箱中保持4h。

2.3.3.4.4 从烘箱中取出的反应瓶冷却到25℃±3℃。

2.3.3.4.5 将反应瓶中的内盛物在装有玻璃纤维滤纸的玻璃烧结过滤器内过滤。

2.3.3.4.6 用2.5mL甲苯洗涤反应瓶，并转移到玻璃烧结过滤器内过滤。

2.3.3.4.7 小心取出玻璃纤维滤纸，放在110℃烘箱中干燥15min。

2.3.3.4.8 取出玻璃纤维滤纸，冷却到 25℃±3℃。

2.3.3.4.9 向滤纸中央滴入3滴二苯胺溶液，观察是否形成蓝色或蓝黑色。

注：在向滤纸中央滴入3滴二苯胺溶液时，应注意滴入二苯胺尽量集中在滤纸中心位置，并控制好滴入量。为消除二苯胺溶液渗透过滤纸，与滤纸的衬垫物接触而影响试验检测结果，可用镊子将滤纸夹起，处于水平状态来滴加二苯胺溶液，待二苯胺溶液在滤纸上扩散后，再将滤纸置于玻璃表面皿或蒸发皿上。

2.3.3.4.10 同时进行空白试验和参比试验（用含有硝酸酯型十六烷值改进剂的柴油作为参比试样，具体标样配置浓度可参考表5）。

2.3.3.5 结果报告

2.3.3.5.1 试剂滴定部位无蓝色或者蓝黑色变化，报告无硝酸酯型十六烷值改进剂；

2.3.3.5.2 试剂滴定部位外缘呈现淡蓝色环，报告硝酸酯型十六烷值改进剂含量为0.05%（体积分数）；

2.3.3.5.3 试剂滴定部位外缘呈现蓝色环，报告硝酸酯型十六烷值改进剂含量为为0.10%（体积分数）；

2.3.3.5.4 试剂滴定部位整个区域呈现蓝色，报告硝酸酯型十六烷值改进剂含量为为0.20%（体积分数）；

2.3.3.5.5 试剂滴定部位整个区域呈现深蓝色，报告硝酸酯型十六烷值改进剂含量为为0.30%（体积分数）；

2.3.3.5.4 试剂滴定部位整个区域呈现蓝黑色，报告硝酸酯型十六烷值改进剂含量为为0.50%（体积分数）；

2.3.3.5.5 不同柴油试样含有0.05%（体积分数）的硝酸酯型十六烷值改进剂参考图片见表4。

2.3.3.5.6 同一柴油试样含有不同浓度硝酸酯型十六烷值改进剂参考图片见表5。

表4 不同柴油试样含0.05%（体积分数）硝酸酯型十六烷值改进剂试验参考图片

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  |  |

表5 同一柴油试样含不同浓度硝酸酯型十六烷值改进剂试验参考图片

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 硝酸酯型十六烷值改进剂含量（体积分数） | 参考图片 | 硝酸酯型十六烷值改进剂含量（体积分数） | 参考图片 |
| 0.00% |  | 0.10% |  |
| 0.025% |  | 0.20% |  |
| 0.05% |  | 0.30% |  |
| 0.075% |  | 0.50% |  |

1. **实验结果与方法验证**

**3.1 红外光谱法**

3.1.1 线性范围

按照2.3.1.4.2.3步骤，配制浓度为0%（V/V）、0.02 %（V/V）、0.05%（V/V）、0.10%（V/V）、0.20 %（V/V）和0.50%（V/V）的硝酸酯型十六烷值改进剂校准试样标准溶液，从低浓度到高浓度依次测定。以各校准试样标准溶液中硝酸酯型十六烷值改进剂含量为横坐标，以其对应的定量特征谱带的吸光度值为纵坐标，建立校准曲线。校准曲线方程为y=ax+b，相关系数R2=0.99\*\*。校准曲线图见图\*，校准曲线数据见表\*。

图\* 硝酸酯型十六烷值改进剂标准曲线图

表\* 硝酸酯型十六烷值改进剂标准曲线测试数据表

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 项目名称 | 标准曲线信息 | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 含量（%（V/V）） | 0 | 0.02 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 |
| 吸光度值 |  |  |  |  |  |  |
| 标准曲线方程 |  | | | 相关性 |  | |

3.1.2 精密度和准确度的测定

分别选取5个标液，按2.3.1.4.2.6分析步骤独立测试6次，计算6次测试数据的精密度（RSD）。精密度（RSD）按照6次独立测试数据的相对标准偏差进行计算；

精密度的测试结果见表\*。测定的精密度，即相对标准偏差在0.\*\*％~1.\*\*％的范围内，满足GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录A对精密度的要求。

表\* 精密度试验数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸酯型十六烷值改进剂，%（V/V） | 测定结果（％） | | | | | | 平均值（％） | RSD（％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0.02 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.05 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.10 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.20 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.50 |  |  |  |  |  |  |  |  |

对样品进行加标测试，加标量依次为0.05%（V/V）、0.10%（V/V）、0.20%（V/V），计算每个加标水平的准确度（回收率）。回收率R的测定公式为：

回收率R=（C1-C2）/C3

其中：

C1为加标之后测定的浓度；

C2为加标之前测定的浓度；

C3为理论加标量。

准确度的测试结果见表\*。3组加标样品的加标回收率在9\*.0％~10\*％的范围内，满足GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录B对准确度的要求。

表\* 准确度试验数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品空白结果，%（V/V） | 理论加标量，%（V/V） | 实测值，%（V/V） | 回收率，% |
| 0.00 | 0.05 |  |  |
| 0.10 |  |  |
| 0.20 |  |  |

3.1.3 实验室间的协同验证

为了验证本标准方法的适用性，选取了不同地区，具备相应设备和能力的实验室开展了协同验证。共选取了6家实验室，分别为xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx。各实验室详细方法验证数据见实验室间协同验证报告。表\*提供了每家实验室的汇总数据。

从表\*数据可得，6家实验室所测得数据有较好的一致性，精密度范围在0.\*\*％~1.\*\*％，回收率范围在9\*.0%~10\*%，以上数据均满足GB/T 27417-2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录A及附录B对回收率和精密度的要求，证明本标准所述方法具有较好的一致性和适用性，能够满足柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的检测。

表\* 实验室间的协同验证数据汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室序号 | 精密度，% | 回收率，% |
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |
| 5 |  |  |
| 6 |  |  |

**3.2 分光光度法**

本方法参照采用中华人民共和国石油化工行业标准SH/T 0559-1993（2004）《柴油中硝酸烷基酯含量测定法（分光光度法）》，故未对其进行另外的方法验证。

**3.3 皂化显色法**

3.3.1 精密度和准确度的测定

分别选取5个标液，按2.3.3.4分析步骤独立测试6次，计算6次测试数据的精密度（RSD）。精密度（RSD）按照6次独立测试数据的相对标准偏差进行计算；

精密度的测试结果见表\*。测定的精密度，即相对标准偏差在0.\*\*％~1.\*\*％的范围内，满足GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录A对精密度的要求。

表\* 精密度试验数据表

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 硝酸酯型十六烷值改进剂，%（V/V） | 测定结果（％） | | | | | | 平均值（％） | RSD（％） |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 0.05 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.10 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.20 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.30 |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 0.50 |  |  |  |  |  |  |  |  |

对样品进行加标测试，加标量依次为0.05%（V/V）、0.10%（V/V）、0.20%（V/V），计算每个加标水平的准确度（回收率）。回收率R的测定公式为：

回收率R=（C1-C2）/C3

其中：

C1为加标之后测定的浓度；

C2为加标之前测定的浓度；

C3为理论加标量。

准确度的测试结果见表\*。3组加标样品的加标回收率在9\*.0％~10\*％的范围内，满足GB/T 27417-2017《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录B对准确度的要求。

表\* 准确度试验数据表

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品空白结果，%（V/V） | 理论加标量，%（V/V） | 实测值，%（V/V） | 回收率，% |
| 0.00 | 0.05 |  |  |
| 0.10 |  |  |
| 0.20 |  |  |

3.3.2 实验室间的协同验证

为了验证本标准方法的适用性，选取了不同地区，具备相应设备和能力的实验室开展了协同验证。共选取了6家实验室，分别为xxx、xxx、xxx、xxx、xxx、xxx。各实验室详细方法验证数据见实验室间协同验证报告。表\*提供了每家实验室的汇总数据。

从表\*数据可得，6家实验室所测得数据有较好的一致性，精密度范围在0.\*\*％~1.\*\*％，回收率范围在9\*.0%~10\*%，以上数据均满足GB/T 27417-2017 《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》中附录A及附录B对回收率和精密度的要求，证明本标准所述方法具有较好的一致性和适用性，能够满足柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂的检测。

表\* 实验室间的协同验证数据汇总表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 实验室序号 | 精密度，% | 回收率，% |
| 1 |  |  |
| 2 |  |  |
| 3 |  |  |
| 4 |  |  |
| 5 |  |  |
| 6 |  |  |

四、标准实施建议

希望本标准审批通过后，尽快作为团体标准发布、实施，并进行相应的宣贯培训工作，推动标准的快速推广。

五、标准知识产权说明

无。

六、重大意见分歧处理

无。

七、其他应予说明的事项

无。

八、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

本标准所涉及的引用标准均为本行业现行有效的国家标准及行业标准。与相关法律、法规、规章及相关标准协调一致，没有冲突。