**ICS** XX.XXX.XX

**CCS** X XX

**团 体 标 准**

T/CIQA XX-20XX

柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法

**Analysis method of nitrate type cetane number improver in diesel fuel**

（初稿）

202X-XX-XX 发布 20XX-XX-XX 实施

****中国出入境检验检疫协会 发 布

前 言

本文件按照 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》的规定起草。

本文件分光光度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）》。

本文件皂化显色法使用重新起草法修改采用GB 19147-2016 附录B《柴油中硝酸醋型十六烷值改进剂的检验》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由中国出入境检验检疫协会综合质量服务标准化技术委员会（CIQA/TC12）提出并归口。

本文件由中国检验认证集团福建有限公司牵头起草。

本文件起草单位：中国检验认证集团福建有限公司、中国检验认证集团厦门有限公司、中国检验认证集团广西有限公司、中国检验认证集团湖南有限公司、中石化森美（福建）石油有限公司、中海油销售福建有限公司、中国石油天然气股份有限公司福建销售分公司、中化石油福建有限公司。

本文件主要起草人：高惠国、蔡异灿、陈少鹏、林钦杰、兰淑惠、鲁徐、吴丽蓉、石丹云、李峰、叶霜、周国雄、王玉辉。

本文件版权归中国出入境检验检疫协会所有。任何单位或个人未经许可，不得以营利为目的，印 制、出版、翻译、转发或复制全文或部分文字。

本文件为首次发布。

柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂分析方法

警示一一使用本方法的人员应有正规实验室工作的实践经验。本方法的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作，本方法并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

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 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

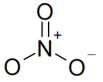
GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法

GB/T 21186 傅里叶变换红外光谱仪

3 试验方法

3.1 红外光谱法

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。

3.1.2 仪器与试剂

3.1.2.1 仪器

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。

3.1.2.1.2 移液管：0.1mL，0.5mL，1mL，10mL。

3.1.2.1.3 容量瓶：25mL，50mL，100mL。

3.1.2.2 试剂

3.1.2.2.1 柴油：不含硝酸酯型十六烷值改进剂。

3.1.2.2.2 硝酸异辛酯：纯度≥99%。

3.1.3 试验步骤

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。

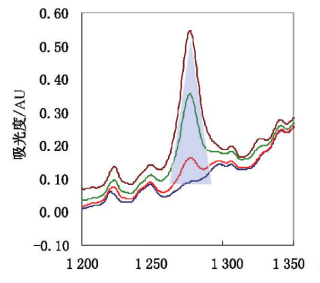
3.1.3.2 样品稀释

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（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（3.1.2.2.1）稀释到50 mL，按3.1.3.1方法测量光谱。

3.1.4 定性与定量分析

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 |

3.1.4.2 硝酸酯型十六烷值改进剂的定量分析

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。

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。 | | | |

3.1.4.2.3 校准样品的配制：在100mL容量瓶中，以柴油（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（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 |

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。

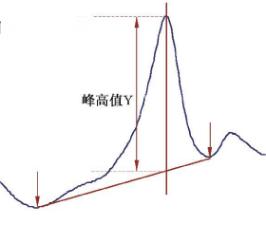


图2 柴油中硝酸酯型十六烷值改进剂在定量峰高值的测量

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。

3.1.4.2.6 样品的测量：按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3.1.3.2步骤进行稀释后测量其红外光谱。

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3.1.3.2样品稀释。

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%。

3.1.7 精密度

3.1.7.1 本方法精密度试验在5个实验室之间进行，使用xx个硝酸酯型十六烷值改进剂体积分数范围为0.02%~0.50%的试样。试验方法的精密度通过5个实验室统计实验结果确定。汇总表见表4和表5。

3.1.7.2 重复性：

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，按照相同的方法，对同一试样重复两次测定结果的差值，不应超过式（3）的计算值：

重复性=aX+b……………………………………………………（3）

表4 重复性典型值

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸酯型十六烷值改进剂体积分数，% | 重复性，% |
| 0.02 |  |
| 0.05 |  |
| 0.10 |  |
| 0.20 |  |
| 0.50 |  |

3.1.7.3 再现性：

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差，不应超过式（4）的计算值：

再现性=aX+b……………………………………………………（4）

表5 再现性典型值

|  |  |
| --- | --- |
| 硝酸酯型十六烷值改进剂体积分数，% | 再现性，% |
| 0.02 |  |
| 0.05 |  |
| 0.10 |  |
| 0.20 |  |
| 0.50 |  |

3.2 分光光度法

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）]。

3.2.2 仪器与材料

3.2.2.1 仪器

3.2.2.1.1 分光光度计：岛津UV-2600型或类似的分光光度计。

3.2.2.1.2 比色皿：光径为1cm。

3.2.2.1.3 康氏震荡机：每分钟震荡275次。

3.2.2.1.4 分液漏斗：带聚四氟乙烯活塞，容量为125mL。

3.2.2.1.5 容量瓶：10个100mL。

3.2.2.1.6 移液管：1mL，5mL，10mL。

3.2.2.1.7 微量滴定管：10mL。

3.2.2.2 材料

3.2.2.2.1 柴油：无添加剂。

3.2.3 试剂

3.2.3.1 乙醇：分析纯。

3.2.3.2 异丙醇：分析纯。

3.2.3.3 2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷）：分析纯。

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。

3.2.3.5 氢氧化钠：分析纯。

3.2.3.6 硫酸：优级纯。

3.2.3.7 水：符合GB/T 6682 中的二级水的规格。

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。

3.2.4 准备工作

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。

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。

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。

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。

3.2.5 绘制工作曲线

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（3.2.4.4）分别加入5个100mL容量瓶中，用柴油稀释到刻线。

3.2.5.2 从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。

3.2.5.3 从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）。

3.2.5.4 分别吸取1.0mL间二甲基苯酚溶液（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。

3.2.5.5 向上述漏斗各分液漏斗中分别加入40ml硫酸溶液（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。

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。

3.2.5.7 向每个分液漏斗中加入25mL异辛烷。

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。

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。

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（5）计算：

K=C0/A0………………………………………………………………（5）

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。

3.2.6 试样步骤

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。

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。

3.2.6.3 按3.2.5.4-3.2.5.9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。

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（6）计算：

X=K\*A………………………………………………………………（6）

式中：A-------扣除空白的试样的吸光度；

K-------工作曲线的斜率。

3.2.7 精密度

按下述规定判断实验结果的可靠性（95%置信水平）

3.2.7.1 重复性：同一操作者重复测定的两个结果只差不应大于0.017%（V/V）。

3.2.7.2 再现性：不同实验室各自测定的两个结果只差不应大于0.036%（V/V）。

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。

3.3 皂化显色法

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。

3.3.2 仪器设备

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。

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。

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。

3.3.2.4 玻璃烧结过滤器：容量60mL，也可使用容量300mL。

3.3.2.5 移液管：容量10mL，带吸球。

3.3.2.6 量筒：10mL和25mL。

3.3.2.7 烘箱：适用于在110℃恒温下干燥玻璃纤维滤纸。

3.3.2.8 玻璃表面皿或蒸发皿：直径为50mm。

3.3.2.9 玻璃棒。

3.3.3 试剂

3.3.3.1 氢氧化钾，分析纯。

3.3.3.2 正丁醇，分析纯。

3.3.3.3 硫酸，分析纯。

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（3.3.3.3）中。

3.3.3.5 甲苯，分析纯。

3.3.4 试验步骤

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。

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。

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。

3.3.4.4 从烘箱中取出的反应瓶冷却到25℃±3℃。

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。

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。

3.3.4.7 小心取出玻璃纤维滤纸，放在110℃烘箱中干燥15min。

3.3.4.8 取出玻璃纤维滤纸，冷却到 25℃±3℃。

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。

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7）。

3.3.5 结果报告

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；

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）；

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）；

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）；

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）；

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）；

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6。

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7。

表6 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7 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% |  |

