

中华人民共和国国家标准

GB/T 38234—2019

航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯含量的测定 气相色谱-质谱法

Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in aviation turbine fuel—
Gas chromatography-mass spectrometry

2019-10-18 发布

2020-05-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会(SAC/TC 280)提出并归口。

本标准起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院、中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本标准主要起草人:王威、李诚炜、史得军。



航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯含量的测定

气相色谱-质谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准的使用可能涉及某些有危险的材料、设备和操作，本标准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

本标准规定了采用气相色谱-质谱法定性和定量测定航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯的试验方法。

本标准适用于测定航空涡轮燃料中来源于生物柴油的多种脂肪酸甲酯(见表1)，总脂肪酸甲酯的含量测定范围为4.5 mg/kg～140 mg/kg。

注1：航空涡轮燃料(以及受柴油或生物柴油污染的航空涡轮燃料)中可能含有一些相对分子质量较高的烃类组分，这些组分会掩盖微量脂肪酸甲酯的出峰。低碳数的脂肪酸甲酯，例如椰子油中得到的脂肪酸甲酯，会受到航空涡轮燃料中部分重组分的干扰，在含量较低时无法进行定量测定。

注2：本标准主要考察了表1所列的几种脂肪酸甲酯，这几种脂肪酸甲酯在常见生物柴油中的质量分数一般在95%以上。此外，十七酸甲酯可能存在于乳品、蛋黄卵磷脂等动物性油脂中，因此也将其包含在内。

表1 本标准所考察的脂肪酸甲酯

脂肪酸甲酯	CAS号	分子式	代表符号
十六酸甲酯(棕榈酸甲酯)	112-39-0	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	C16:0
十七酸甲酯(珠光脂酸甲酯)	1731-92-6	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C17:0
十八酸甲酯(硬脂酸甲酯)	112-61-8	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	C18:0
十八碳烯酸甲酯(油酸甲酯)	112-62-9	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	C18:1
十八碳二烯酸甲酯(亚油酸甲酯)	112-63-0	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	C18:2
十八碳三烯酸甲酯(亚麻酸甲酯)	301-00-8	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	C18:3

2 规范性引用文件

SAC 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。凡是不注日期的引用文件，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 27867 石油液体管线自动取样法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

3 方法概要

将航空涡轮燃料试样与内标混合后，导入气相色谱-质谱仪(GC-MS)中，然后通过一根极性毛细管柱进行分离，将少量的脂肪酸甲酯极性化合物与航空涡轮燃料中占主要成分的非极性烃类化合物分开。

为了去除样品中重质组分产生的背景干扰,需要采用选择离子检测法(SIM)。在选择离子检测法中,所检测的离子均为脂肪酸甲酯组分的特征离子,同时又不是烃类化合物背景峰的特征离子。配制一系列不同浓度的脂肪酸甲酯标准溶液,标准溶液的溶剂为正十二烷,并使用GC-MS得到标准溶液的工作曲线。结合标准溶液的工作曲线和实际样品的测试结果,最终得到航空涡轮燃料中待测脂肪酸甲酯的含量。

4 仪器

4.1 气相色谱-质谱仪:配备电子轰击(EI)电离源,优选能够同时进行选择离子检测(SIM)和全扫描(SCAN)的数据采集模式,配备分流/不分流或冷柱头进样器。全扫描所得到的总离子流谱图(TIC)可以用来对每个脂肪酸甲酯样品进行定性指认。

注1: 使用带有填充玻璃毛的进样衬管是更为合适的。

注2: 如果仪器不能同时运行选择离子检测和全扫描模式,但又需要通过谱图匹配来定性指认每种脂肪酸甲酯单体,则建议每个样品测试两次,一次使用选择离子检测模式,另一次使用全扫描模式。仪器灵敏度需保证能够在正十二烷溶液中检测出0.5 mg/kg的每种脂肪酸甲酯单体,且信噪比至少为10:1。仪器还需要配备数据采集和分析软件,并能够准确测出各个峰的积分面积。

注3: 选择离子检测模式用于定量测试,而全扫描模式得到的总离子流谱图数据则用来定性识别各脂肪酸甲酯单体。

4.2 色谱柱:本标准推荐以下两种强极性色谱柱,固定相为键合/交联型聚乙二醇(PEG-20M)。色谱柱1:30 m(柱长)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚);色谱柱2:50 m~60 m(柱长)×0.2 mm(内径)×0.4 μm(膜厚)。

注: HP INNOWAX型色谱柱可满足本标准的使用要求。

4.3 分析天平:感量为0.000 1 g。

4.4 具塞玻璃锥形瓶:容量为250 mL。

4.5 容量瓶:10 mL,100 mL。

4.6 滴管。

4.7 移液枪:可调节刻度范围为10 μL~100 μL和100 μL~1 000 μL。

4.8 色谱瓶:1.5 mL~2 mL,压盖或旋盖。

4.9 移液管:1 mL。

4.10 玻璃注射器:10 μL。

5 试剂和材料

5.1 表1所述的各种脂肪酸甲酯,纯度为99%以上,用于制备脂肪酸甲酯的校正溶液。

注: 这些脂肪酸甲酯可以是分别独立包装的试剂,也可以是多种脂肪酸甲酯的混合标准试剂。

5.2 氮气:色谱柱载气均为氮气,纯度大于99.99%。

5.3 正十二烷:纯度大于99%。

5.4 二氯甲烷:分析纯。

警示——有毒,若摄取或通过皮肤吸收将对人体产生伤害。

5.5 氚代十七酸甲酯-d₃₃:98%(原子个数比)以上的氢原子被氘代。

6 取样

6.1 除非另有规定,取样应按照GB/T 4756或GB/T 27867进行。

6.2 使用深色玻璃瓶或环氧树脂衬里、带惰性密封盖的金属容器存放航空涡轮燃料。可以使用用过的容器,但是应确保这些容器曾只接触过脂肪酸甲酯含量低于 5 mg/kg 的航空涡轮燃料。用待取样的样品清洗取样容器和密封盖至少 3 次。每次清洗都要使用相当于容器体积 10%~20% 的样品。每次清洗都要将容器密闭,并摇晃至少 5 min,然后倒出样品。

注 1：ASTM D4306 的第 6 章提供了测试样品容器是否合适的检查流程，该流程可用来检测微量杂质对容器的影响。

注 2：使用新的取样容器会更为方便，因为清除以前样品中残留的微量脂肪酸甲酯极为困难。

7 准备工作

7.1 内标溶液和标准溶液的配制

7.1.1 1 000 mg/L 氟代十七酸甲酯-d₃₃ 内标溶液的配制

7.1.1.1 将 100 mL 的容量瓶置于分析天平上, 使用滴管加入 $100 \text{ mg} \pm 0.5 \text{ mg}$ 的氘代十七酸甲酯- d_{33} (5.5), 然后加入 100 mL 正十二烷(5.3)得到 1 000 mg/L 的溶液。

7.1.1.2 不使用时,将 1 000 mg/L 的内标溶液转移至密封的玻璃容器内,置于冰箱中保持在 4 ℃±2 ℃ 的条件下,内标溶液需在三个月内使用。在使用前,需要检查是否有相分离或变色现象,剧烈摇晃然后静置,以除去空气气泡。如果发现内标溶液有沉淀、相分离或变色等现象,则弃去该标样。

7.1.2 1 000 mg/kg 脂肪酸甲酯母液的配制

7.1.2.1 将 250 mL 的锥形瓶(4.4)置于分析天平上, 移取一定量的脂肪酸甲酯(5.1), 溶于正十二烷中, 得到脂肪酸甲酯母液, 其中每种脂肪酸甲酯单体的浓度均为 1 000 mg/kg。

7.1.2.2 不使用时,将 1 000 mg/kg 的脂肪酸甲酯母液转移至密封的玻璃容器内,置于冰箱中保持在 4 ℃±2 ℃ 的条件下,脂肪酸甲酯母液需在三个月内使用。在使用前,需要检查是否有相分离或变色现象,剧烈摇晃然后静置,以除去空气气泡。如果发现脂肪酸甲酯母液有沉淀、相分离或变色等现象,则弃去该标样。

7.1.3 1 000 mg/kg 脂肪酸甲酯母液中脂肪酸甲酯含量的计算

按照式(1)计算脂肪酸甲酯母液中各种脂肪酸甲酯(Y)的含量:

式中：

$C_{Y,1000}$ —— 1 000 mg/kg 脂肪酸甲酯母液中各脂肪酸甲酯(Y)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

m_Y ——各脂肪酸甲酯(Y)的质量,单位为克(g);

m_T ——脂肪酸甲酯母液的总质量,单位为克(g)。

7.1.4 100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液的配制

取 1 000 μ L 的脂肪酸甲酯母液(7.1.2)至 10 mL 的容量瓶中, 使用正十二烷稀释至 10 mL 后得到 100 mg/kg 的脂肪酸甲酯母液。按照式(2)计算母液中各脂肪酸甲酯(Y)的含量:

式中：

C_{Y,100}——100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液中各脂肪酸甲酯(Y)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

7.1.5 脂肪酸甲酯标准溶液的配制

使用正十二烷为溶剂,配制含有 C16:0、C17:0、C18:0、C18:1、C18:2、C18:3 六种脂肪酸甲酯的标准溶液,其中每种脂肪酸甲酯的含量均为 0 mg/kg、2 mg/kg、4 mg/kg、6 mg/kg、8 mg/kg、10 mg/kg、20 mg/kg、40 mg/kg、60 mg/kg、80 mg/kg、100 mg/kg。配制过程可以直接在色谱瓶中进行,将 100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液(7.1.4)按体积稀释,得到如表 2 所示的各溶液。配制完成后,使用玻璃注射器加入 10 μ L 内标溶液(7.1.1)至各色谱瓶中,密封色谱瓶并充分摇匀。

表 2 体积稀释法从 100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液制备 0 mg/kg~100 mg/kg 的标准溶液

标准溶液中每种脂肪酸甲酯的含量/(mg/kg)	100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液体积/ μ L	正十二烷体积/ μ L	内标体积/ μ L
100	1 000	0	10
80	800	200	10
60	600	400	10
40	400	600	10
20	200	800	10
10	100	900	10
8	80	920	10
6	60	940	10
4	40	960	10
2	20	980	10
0	0	1 000	10

按照式(3)计算各脂肪酸甲酯(Y)在最终标准溶液中的精确含量:

式中：

C_Y ——标准溶液中各脂肪酸甲酯(Y)的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

$V_{Y,100}$ ——加入的 100 mg/kg 脂肪酸甲酯母液的体积数值(见表 2), 单位为微升(μL)。

注：制备标样的计算过程适合使用电子数据表，建议生成一个合适的电子数据表。

7.2 仪器设置

7.2.1 气相色谱-质谱仪设置：色谱柱载气氦气的流速为 0.6 mL/min。对于色谱柱 1，气相色谱的柱温箱升温程序为初始温度 120 °C，保持 3 min；以 3 °C/min 的速率升温至 240 °C，并保持 5 min；运行时间共计 48 min。对于色谱柱 2，气相色谱的柱温箱升温程序为初始温度 150 °C，保持 5 min；以 12 °C/min 的速率升温至 200 °C，并保持 17 min；以 3 °C/min 的速率升温至 252 °C，并保持 6.5 min；运行时间共计 50 min。样品进样量为 1 μL，采用不分流进样器，进样口温度为 260 °C。离子源为电子轰击离子源 (EI)，电离能量为 70 eV，离子源温度为 220 °C，四极杆温度为 150 °C，GC-MS 接口温度为 260 °C，采用全扫描和选择离子检测同时采集模式，全扫描的质量扫描范围为 50 u~350 u。自动进样注射器清洗溶剂为二氯甲烷(5.4)。溶剂延迟时间为 20 min。在测试序列中高含量的标准溶液样品与空白正十二烷溶剂交替进行，以消除高含量样品的残留。

注 1：大部分情况下，以上设置能够给出满意的结果。如有必要，可以对色谱柱升温程序或色谱柱型号进行优化，使各种脂肪酸甲酯及氘代内标物能够达到完全分离。

注 2：在某些脂肪酸甲酯原料中，C₁₈：1 有两个峰，且彼此相隔不到 0.5 min。这两个峰被归属为顺式和反式异构体，这两个峰的峰面积加在一起视为一个样品的峰。

7.2.2 选择离子检测的设置:在使用色谱柱 1 及相应的柱温箱升温程序时,脂肪酸甲酯标样的保留时间和特征离子如表 3 所示,典型的选择离子检测(SIM)色谱图参见附录 A。

表 3 各脂肪酸甲酯标样及内标的保留时间及特征离子

脂肪酸甲酯	代表符号	保留时间/min	特征离子
十六酸甲酯	C16:0	22.4	227, 239, 270, 271
氘代十七酸甲酯	C17:0 (d ₃₃)	24.4	317
十七酸甲酯	C17:0	25.4	241, 253, 284
十八酸甲酯	C18:0	28.2	255, 267, 298
十八碳烯酸甲酯	C18:1	28.7	264, 265, 296
十八碳二烯酸甲酯	C18:2	30.0	262, 263, 264, 294, 295
十八碳三烯酸甲酯	C18:3	31.8	236, 263, 292, 293

8 校正

8.1 标准溶液中各脂肪酸甲酯的定性

使用 1 000 mg/kg 的脂肪酸甲酯标样(7.1.2)在全扫描模式下测试得到总离子流谱图,根据各峰的保留时间和质谱图可以对标准溶液中的各种脂肪酸甲酯进行定性。

8.2 定量校准曲线

8.2.1 按 7.2.2 确定的选择离子扫描条件分析标准溶液中的各个脂肪酸甲酯, 得到这几种脂肪酸甲酯和内标物的峰面积, 按照式(4)计算每个脂肪酸甲酯组分相对内标峰面积的比值(A):

式中：

A_{FAME} ——所测脂肪酸甲酯组分的峰面积；

A_{IS} ——所测内标的峰面积。

注：许多仪器自带的软件中都包括使用内标校正和计算含量的功能。使用该功能可以自动计算校正曲线和结果，来代替式(4)。

8.2.2 本标准使用两段校准曲线,其中每种脂肪酸甲酯的校准曲线范围分别为0 mg/kg~10 mg/kg(标样含量为0 mg/kg、2 mg/kg、4 mg/kg、6 mg/kg、8 mg/kg、10 mg/kg)和0 mg/kg~100 mg/kg(标样含量为0 mg/kg、20 mg/kg、40 mg/kg、60 mg/kg、80 mg/kg、100 mg/kg)。分别为两段范围绘制校准曲线,校准曲线的纵坐标为峰面积的比值(A)[见式(4)],横坐标为每种脂肪酸甲酯组分的含量。校准曲线要求过零点,并保证每个组分均为线性。每种脂肪酸甲酯校准曲线的相关系数都应大于0.985。如果未达到该要求,则需要重新测试整个标准溶液系列。在测试试样时,也要同时测试脂肪酸甲酯的标准溶液来校正仪器的漂移。

注：在实践中，相关系数可以达到 0.995 以上。

8.2.3 每个脂肪酸甲酯组分的定量校准曲线都应满足式(5):

式中：

k ——定量校准曲线的斜率；

C_{FAME} ——标准溶液中每种脂肪酸甲酯组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg)。

9 试验步骤

9.1 使用移液枪向色谱瓶中加入 1 mL 待测航空涡轮燃料试样, 使用玻璃注射器加入 10 μ L 内标溶液, 加盖密封并摇匀。

9.2 将标准溶液、加入内标的待测试样、正十二烷空白样放入自动进样器中，按照 7.2.1 和 7.2.2 中的设置进样测试。在测试完标准溶液后可以直接测试待测试样。如果每批待测试样超过 5 个，则需要在每测试 5 个试样后运行一次 2 mg/kg 的标准溶液作为质量控制样品，来检查检测器的稳定性。

9.3 在分析 25 个样品后,需要重新运行整个标准溶液系列;如果质量控制样品中 C18 : 0(8.2.1)的峰面积相对内标物峰面积的比值与最初标准溶液测试结果之间的偏差超过 5%,则需要弃去之前所测 5 个试样的数据,并重新进行整个标准溶液系列的测试。

10 计算和结果表示

10.1 每种脂肪酸甲酯含量的计算：对脂肪酸甲酯各谱峰定性后，根据选择离子色谱图确定各化合物的峰面积和内标峰面积。根据式(6)以及标准溶液的定量校准曲线来计算不同含量下各脂肪酸甲酯组分的含量($C_{FAME,S}$)：

式中：

$C_{FAME,S}$ ——试样中每种脂肪酸甲酯组分的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);

ρ_{sol} ——正十二烷溶剂的密度(采用 SH/T 0604 方法测得), 单位为克每立方厘米(g/cm^3);

ρ_s ——航空涡轮燃料试样的密度(采用 SH/T 0604 方法测得), 单位为克每立方厘米(g/cm^3)。

注:在计算最终结果时,需要考虑航空涡轮燃料与正十二烷的密度差异。气相色谱进样器每次注射进入的均为体积固定的试样,而航空涡轮燃料试样的密度与标准溶液的溶剂正十二烷有一定差别,因此在根据标准溶液的定量校准曲线来计算样品含量时,需要考虑二者的密度差异。

式中：

10.3 结果表示:试验结果为试样中总脂肪酸甲酯的含量(10.2),精确到 0.1 mg/kg。如果需要确定脂肪酸甲酯的含量,应将试验结果乘以相应的系数。

1.1 什么是一元

11.1 概述:11.2 和 11.3 中给出的精密度数据是依据 IP 367 得到的。所有的数据均来自 2009 年进行的实验室间协作试验。测试仪器和测试人员的数量各为 12 个。航空涡轮燃料试样为 16 个。按下述规定

判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

注 1：在实验室间协作试验中，两个不含脂肪酸甲酯的样品也包含在测试样品中。在协作试验所测试的氧化脱硫醇处理和加氢处理燃料样品中均未出现偏差。

注 2：数据分析时标称值为 0 mg/kg 和 1 mg/kg 的 3 个样品的数据及其他离群数据均被舍去，最终舍去了 20% 以上的数据。

注 3：在实验室间协作试验中，还包括 3 个氧化脱硫醇处理后的样品，其标称值分别为 0 mg/kg、30 mg/kg 和 100 mg/kg。在氧化脱硫醇处理和加氢处理燃料样品测试中均未出现偏差。

11.2 重复性(r):同一操作者,使用同一仪器,对同一样品,测得的两个重复试验结果之差,不应超过式(8)数值。

式中：

X_1 ——两个重复测定结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

11.3 再现性(R):在不同实验室的不同操作者,使用不同仪器,对同一样品测得的两个单一、独立的试验结果之差,不应超过式(9)数值。

式中：

X_2 ——两个单一、独立测定结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

11.4 精密度典型值详见表 4。

表 4 重复性(r)和再现性(R)典型值表

含量/(mg/kg)	r/(mg/kg)	R/(mg/kg)
5.0	1.3	2.1
10.0	2.1	3.4
20.0	3.8	5.9
30.0	5.4	8.5
40.0	7.0	11.1
50.0	8.7	13.7
60.0	10.3	16.3
75.0	12.7	20.1
100.0	16.8	26.6
140.0	23.3	36.9

12 报告

测试报告至少需要包括以下信息：

- a) 注明本标准;
 - b) 待测样品的类型和编号;
 - c) 测试结果(见 10.3);
 - d) 任何与试验步骤的偏离;
 - e) 测试日期。

附录 A (资料性附录)

不同脂肪酸甲酯含量的航空涡轮燃料选择离子色谱图

A.1 含量为 0 mg/kg 时典型样品中脂肪酸甲酯的选择离子色谱图

来源于棕榈油的航空涡轮燃料中加入 0 mg/kg 脂肪酸甲酯的选择离子色谱图见图 A.1。

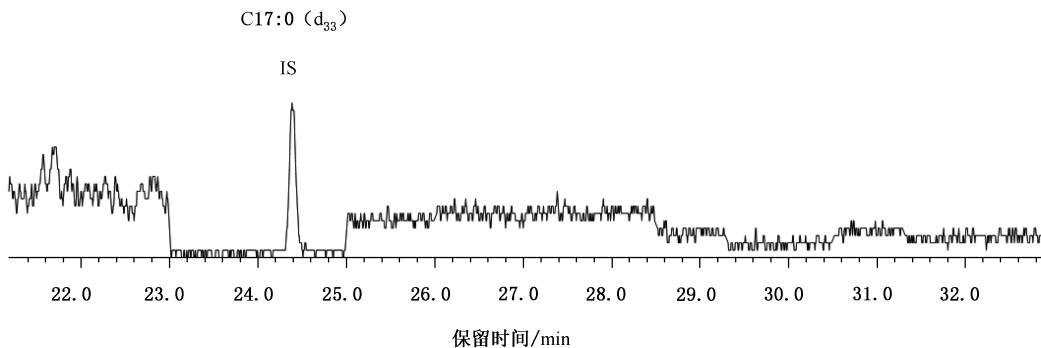


图 A.1 棕榈油航空涡轮燃料的选择离子色谱图(每种脂肪酸甲酯的含量为 0 mg/kg)

A.2 含量为 1 mg/kg 时典型样品中脂肪酸甲酯的选择离子色谱图

来源于棕榈油的航空涡轮燃料中加入 1 mg/kg 脂肪酸甲酯的选择离子色谱图见图 A.2。

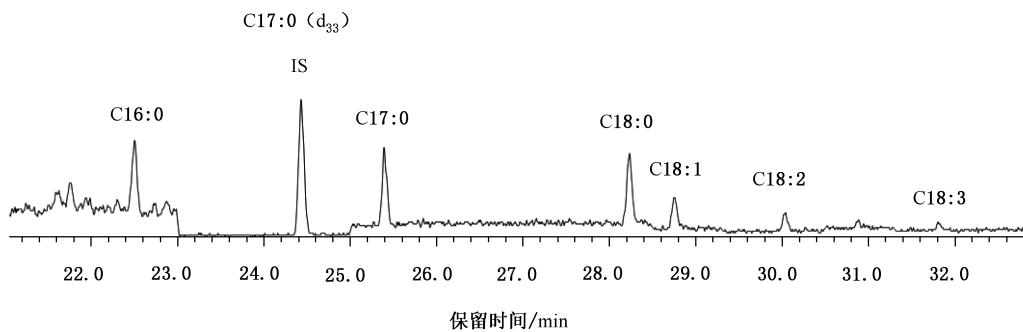


图 A.2 棕榈油航空涡轮燃料的选择离子色谱图(每种脂肪酸甲酯的含量为 1 mg/kg)



A.3 含量为 5 mg/kg 时典型样品中脂肪酸甲酯的选择离子色谱图

来源于棕榈油的航空涡轮燃料中加入 5 mg/kg 脂肪酸甲酯的选择离子色谱图见图 A.3。

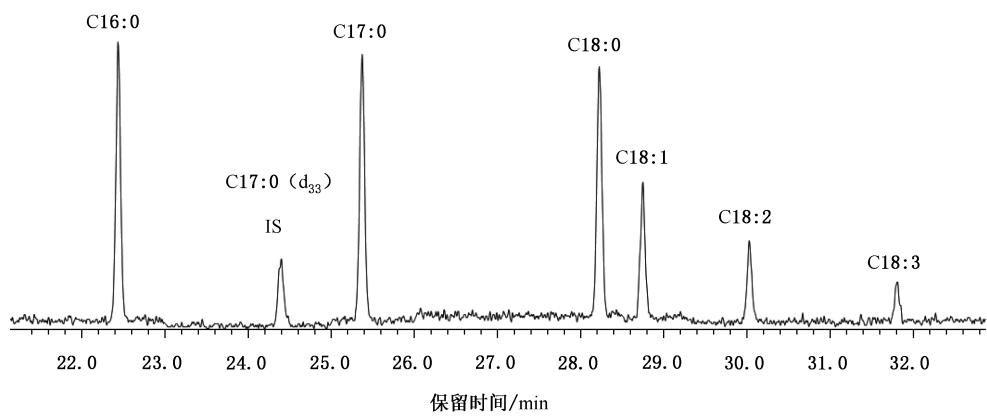


图 A.3 棕榈油航空涡轮燃料的选择离子色谱图(每种脂肪酸甲酯的含量为 5 mg/kg)

参 考 文 献

- [1] ASTM D4306, Standard practice for aviation fuel sample containers for tests affected by trace contamination.
 - [2] IP 367, Petroleum products—Determination and application of precision data in relation to methods of test.
-

