



中华人民共和国国家标准

GB/T 38203—2019

航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯含量的测定 高效液相色谱蒸发光散射检测器法

Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in aviation turbine fuel—
HPLC evaporative light scattering detector method

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。

本标准主要起草人:常春艳、赵丽萍、赵玥、陶志平。



航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯含量的测定

高效液相色谱蒸发光散射检测器法

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

本标准规定了使用高效液相色谱蒸发光散射检测器测定航空涡轮燃料中的脂肪酸甲酯含量的方法。

本标准适用于测定航空涡轮燃料中脂肪酸甲酯含量范围为 3.0 mg/kg~140 mg/kg 的样品。

注:以椰子油为原料得到的脂肪酸甲酯挥发性较强,不宜使用本标准进行测定。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)

GB/T 1885 石油计量表

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB 6537—2018 3 号喷气燃料

GB/T 27867 石油液体管线自动取样法

NB/SH/T 0831 生物柴油中脂肪酸甲酯及亚麻酸甲酯含量的测定 气相色谱法

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

通过使用配置正相硅胶柱的高效液相色谱,将航空涡轮燃料样品中的脂肪酸甲酯与烃类基质进行分离,以蒸发光散射检测器对不同组分进行检测。其中脂肪酸甲酯组分的定性和定量分析通过同标准混标对比进行。如果试样中的脂肪酸甲酯含量超出了标准曲线的范围,则以不含脂肪酸甲酯的喷气燃料进行稀释。

4 仪器

4.1 高效液相色谱仪(HPLC):配置蒸发光散射检测器,样品阀系统最大允许进样量 200 μ L。色谱仪应满足操作条件的要求。

注:高效液相色谱仪可配有柱温箱,控制操作温度为 35 $^{\circ}$ C。

4.2 蒸发光散射检测器(ELSD):检测器的灵敏度应足够高,确保特定操作条件下单组分质量浓度 0.5 mg/L GLC-10 酯类混标物,获得的峰高至少是噪音的三倍。

注:研究表明,一些蒸发光散射检测器有较大噪声影响,这种情况下,宜在检测器前使用分流转换阀,分流转换阀可将烃类吹扫,防止进入检测器,在脂肪酸甲酯流出之前约 2 min 将阀切换连接至检测器。

4.3 色谱数据采集系统。

4.4 高效液相色谱硅胶柱:见表 1。

4.5 容量瓶:容积为 10 mL、50 mL、100 mL、1 000 mL。

4.6 自动移液器:可以转移 100 μ L~1 000 μ L 和 1 000 μ L~5 000 μ L 溶液。

4.7 移液管:10 mL。

4.8 天平:精度为 0.000 1 g。

表 1 推荐的硅胶柱及操作条件

固定相	球型填料硅胶柱	菲罗门硅胶柱	瓦里安柱 microsorb 100-5 硅胶柱	菲罗门 Onyx-硅胶柱
粒径/ μ m	5	5	5	整体柱
柱长/mm	250	250	250	100
色谱柱内径/mm	4.6	4.6	4.6	4.6
流动相(体积比)	1%乙酸乙酯 99% 异己烷(2-甲基戊烷)	1%乙酸乙酯 99%戊烷	1%乙酸乙酯 99% 异己烷(2-甲基戊烷)	0.2%乙酸乙酯 99.8% 异己烷(2-甲基戊烷)

5 试剂和材料

5.1 如无特殊规定,本标准应使用分析纯级别以上的试剂。

5.2 GLC-10 酯类混标物:100 mg 的安瓿瓶装脂肪酸甲酯混标,为 C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3 五种脂肪酸甲酯组分的混合物,每种占总量的 20%(质量分数),单组分通过气相色谱测定的纯度不低于 99%。可以使用最低纯度为 99%的单体酯,棕榈酸甲酯(C16:0)、硬脂酸甲酯(C18:0)、油酸甲酯(C18:1)、亚油酸甲酯(C18:2)和亚麻酸甲酯(C18:3)按照每种 20%(质量分数)混合制备。如果从已经打开的容器中取样,则应采用气相色谱法对每种单体酯的纯度进行重新测定。

5.3 2-甲基戊烷:HPLC 级。

5.4 正十二烷:分析纯。

5.5 戊烷:HPLC 级。

5.6 乙酸乙酯:HPLC 级。

5.7 喷气燃料:从石油馏分获得,符合 GB 6537—2018 中表 1 的要求,不含脂肪酸甲酯。喷气燃料用于制备校准溶液(7.1.5)、质量控制样品(8.3)以及作为空白样品。例如,当使用本标准测定时,在高效液相色谱图中,脂肪酸甲酯区域应不出峰。

注:该喷气燃料,可以选择除酯类和脂肪酸类加氢改质工艺生产的煤油组分。

5.8 脂肪酸甲酯:纯度大于 95%或通过 NB/SH/T 0831 测定浓度。

注:用于制备质量控制样品,可以从除了椰子油以外的其他油籽中提取。

5.9 氮气:纯度不小于 99.999%(体积分数)。

6 取样

- 6.1 除非另有要求,取样应根据 GB/T 4756 或 GB/T 27867 要求进行,取样量至少 60 mL。
- 6.2 使用航空涡轮燃料专用设备进行取样,取样设备禁止与其他油品或添加剂混用。按下述要求以避免样品污染:
- 手套在取样前应保持干净,并不应对样品造成交叉污染;
 - 在取样前冲洗取样管线确保样品不会被前面的样品污染。
- 6.3 使用琥珀色玻璃瓶或具有环氧树脂内衬的金属材质带盖容器。
- 注: ASTM D4306-12b 在第 6 章中提供了关于受痕量污染影响的测试样品所用容器适用性判断的导则。
- 6.4 使用的容器,应确认其仅用于航空涡轮燃料,且其脂肪酸甲酯含量小于 5 mg/kg。
- 注: 考虑到很难彻底去除之前储存样品中的痕量的脂肪酸甲酯,宜使用新容器。
- 6.5 以待测样品润洗容器及瓶塞至少三次。每次清洗时,使用的样品量应为容器容积的 10%~20%。每次清洗应盖紧瓶塞,摇动容器至少 5 s,然后将样品排干净。

7 准备工作

7.1 标准样品的准备

- 7.1.1 先将 GLC-10(5.2)恢复至室温,然后将安瓿瓶的密封打开。
- 注: 依照 NB/SH/T 0831 测定方法,纯度大于 99%的脂肪酸甲酯单体,可以用于制备脂肪酸甲酯校准溶液。
- 7.1.2 将安瓿瓶中 GLC-10 混标物(5.2)全部定量转移至 100 mL 容量瓶(4.5)中制备脂肪酸甲酯的基础标准溶液。用约 10 mL 的正十二烷(5.4)冲洗安瓿瓶,确保将安瓿瓶内部瓶颈处粘附的脂肪酸甲酯全部转移至容量瓶中,添加冲洗液至容量瓶。
- 7.1.3 重复冲洗过程至少五次。
- 7.1.4 充分混匀 GLC-10 混标物,用正十二烷(5.4)定容至刻线。定容后的脂肪酸甲酯混合物质量浓度为 1 000 mg/L,每种组分质量浓度为 200 mg/L。当暂不使用或在三个月内使用时,于 4℃±2℃储存溶液。
- 7.1.5 用自动移液器(4.6)转移校正曲线用基础标准溶液。通过将表 2 所示的基础标准溶液转移至 50 mL 容量瓶中,用不含脂肪酸甲酯的喷气燃料(5.7)进行定容,以制备 0.5 mg/L~5.0 mg/L 校正用系列标准溶液。

表 2 校正标准溶液的制备

标样	基础标准溶液体积/mL	单个脂肪酸甲酯组分质量浓度/(mg/L)
L1	0.125	0.5
L2	0.25	1.0
L3	0.50	2.0
L4	0.75	3.0
L5	1.25	5.0



7.2 仪器的准备

7.2.1 根据厂商指导设置 HPLC 仪器(4.1),包含安装硅胶柱,实现等梯度洗脱(恒组成溶剂洗脱法)。如果配备柱温箱,设置温度为 35℃。

7.2.2 根据仪器说明打开 ELSD 检测器,接通氮气,设置氮气流速(或压力)以及蒸发温度,在检测器未达到设定的操作条件下,不应向检测器中泵入流动相。

7.2.3 准备流动相:用移液管(4.7)准确量取 10 mL 乙酸乙酯(5.6)到 1 000 mL 容量瓶(4.5)中,用 2-甲基戊烷(5.3)或戊烷(5.5)定容,充分混合。

注:除上述流动相外,可以使用性能达到要求(满足 7.2.5)的其他试剂作为流动相。

7.2.4 当 ELSD 检测器达到设定的操作条件(参见仪器说明书),设置泵流速 1.0 mL/min,等待系统稳定。

7.2.5 以 L5 校正溶液(表 2)进样,检测脂肪酸甲酯的所有组分是否逐个与喷气燃料的峰分开(参见图 A.1)。C16:0 的峰面积应至少是 C18:0 峰面积的 50%,降低蒸发器-漂移管的温度来提高 C16:0 相对于 C18:0 的响应,同时保证不会被后出峰的喷气燃料干扰。如果 C16:0 和 C18:0 尚未分开,调整色谱操作条件(如,流动相和色谱柱的长度)或者通过分别单独进脂肪酸甲酯样品,确定 C16:0 和 C18:0 的相对响应因子,以满足测试方法的需要。

注:蒸发光散射检测器漂移管的温度对检测器设置来说是最重要的参数,这个设定温度应尽量低,以得到脂肪酸甲酯最大化的响应值,但是还要足够高,使得喷气燃料样品中大部分组分都能挥发。

7.2.6 以 L1 校正溶液(表 2)进样,检查 ELSD 检测器的灵敏度,脂肪酸甲酯组分(0.5 mg/L)的峰高应至少为本操作条件下噪声水平的三倍。

8 质量控制(QC)样品的制备

8.1 用天平(4.8)称量 50 mg±1 mg 的脂肪酸甲酯(5.8)至 100 mL 的容量瓶(4.5)中,向其中添加正十二烷(5.4),震荡使得样品混合直至所有的脂肪酸甲酯溶解。

8.2 用正十二烷定容至容量瓶刻线,盖上容量瓶,震荡使得混合均匀。

8.3 用自动移液器(4.6)转移 0.4 mL 此溶液至 50 mL 容量瓶(4.5)中,添加喷气燃料(5.7)定容至刻线,通过震荡混合均匀。

8.4 当暂不使用或三个月内使用时在 4℃±2℃以下储存 QC 样品。

9 试验步骤

9.1 如果条件允许,试样应直接注射到色谱柱(见 9.2)。

9.2 如果试样中含有的脂肪酸甲酯组分超出标准曲线的测试范围,用喷气燃料(5.7)对试样进行稀释,直到每种组分的含量都落在校正标准曲线的范围内。用天平准确称量一个 10 mL 的容量瓶,精确至 0.000 1 g,向其中添加一定量的试样并重新进行称重。记录试样质量,精确至 0.000 1 g。添加喷气燃料(5.7)混合定容。

9.3 在色谱操作系统中设置一个序列,先分析标准样品再分析试样。运行序列应包括每六次进一个标准样品确保仪器运行状态正常。每一批的试样都要运行 QC 样品(第 8 章)以及空白样品(5.7)。

9.4 运行序列(9.3),记录标样以及试样中每种脂肪酸甲酯组分的峰面积。检查基线,如果需要,进行手动积分。

9.5 确保在色谱数据处理系统的校正表中输入正确的标准样品的浓度,对脂肪酸甲酯中的每个组分(C16:0、C18:0、C18:1、C18:2 以及 C18:3)建立一个校正曲线。示例参见图 A.2。

9.6 C16:0 与 C18:0 可能会同时出峰,这种情况下可将 C16:0 与 C18:0 浓度相加并建立合并校正曲线,曲线可采用二次或三次数据拟合,强制曲线通过原点,相关系数不小于 0.995。

10 计算

10.1 通过标准曲线计算待测航空涡轮燃料及 QC 样品中每种脂肪酸甲酯组分的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L)。将各组分(C16:0+C18:0+C18:1+C18:2+C18:3)的质量浓度加和,按照式(1) 将结果从毫克每升(mg/L)转化为毫克每千克(mg/kg)。如果密度未知,需要进行测定,测定方法选择 GB/T 1884 (校正时使用 GB/T 1885)或 SH/T 0604。

$$C = x / \rho \dots\dots\dots (1)$$

式中:
C —— 脂肪酸甲酯的含量,单位为毫克每千克(mg/kg);
x —— 脂肪酸甲酯的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);
ρ —— 样品的密度,单位为千克每升(kg/L)。

10.2 如果为满足脂肪酸甲酯组分的浓度在标准曲线的范围内,对试样进行了稀释,需进行相应换算。

11 结果表述

报告试样中总的脂肪酸甲酯的含量,结果精确至 0.1 mg/kg。

12 精密度

12.1 概述

按照下述规定判断试验结果的可靠性(95%置信水平)。

12.2 重复性(r)

同一实验室、同一操作者、使用同一台仪器、按照相同的方法、对同一试样连续测得的两个试验结果之差不应超过式(2)中的计算值。

$$r = 0.125 \ 1(X_1 + 4) \dots\dots\dots (2)$$

式中:
X₁ —— 两个重复测定结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

12.3 再现性(R)

不同实验室、不同操作者、使用不同的仪器,对同一试样测得两个单一、独立的试验结果之差不应超过式(3)的计算值。

$$R = 0.202 \ 2(X_2 + 4) \dots\dots\dots (3)$$

式中:
X₂ —— 两个单一、独立测定结果的平均值,单位为毫克每千克(mg/kg)。

12.4 精密度典型值

精密度典型值详见表 3。

表 3 重复性(r)和再现性(R)的典型值

含量/(mg/kg)	r /(mg/kg)	R /(mg/kg)
5.0	1.1	1.8
10.0	1.8	2.8
20.0	3.0	4.9
30.0	4.3	6.9
40.0	5.5	8.9
50.0	6.8	10.9
60.0	8.0	12.9
75.0	9.9	16.0
100.0	13.0	21.0
140.0	18.1	29.3

13 试验报告

试验报告中应包含以下信息：

- a) 测试产品的类型和标识；
- b) 本标准编号；
- c) 测定结果(第 11 章)；
- d) 任何与本标准所述试验步骤的偏离；
- e) 测试人员；
- f) 测试日期。



附录 A
(资料性附录)
典型的液相色谱图

A.1 单个组分含量为 2 mg/kg 时, GLC-10 酯类混合物的蒸发光散射高效液相色谱图

GLC-10 酯类混合物, 单个组分在喷气燃料中含量为 2 mg/kg 时的蒸发光散射高效液相色谱图见图 A.1, 操作条件见表 A.1。

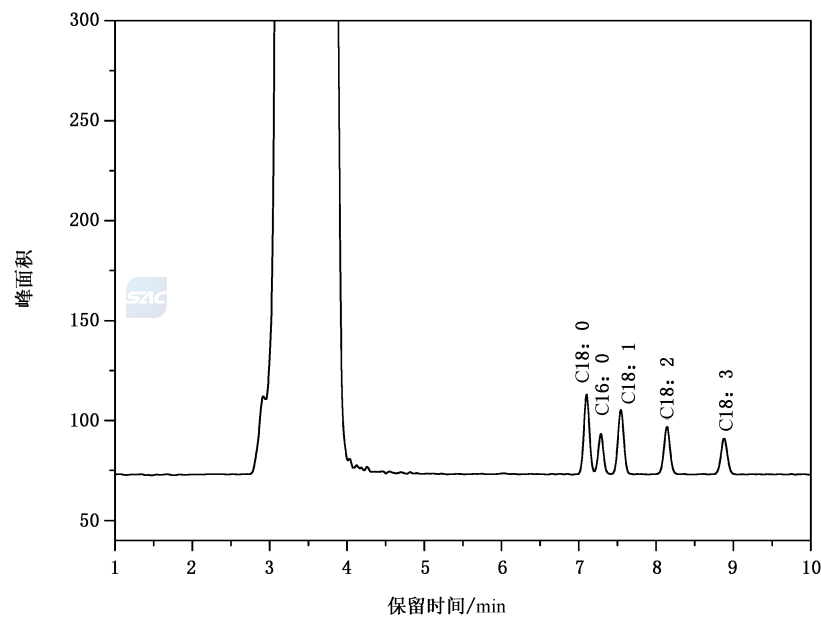


图 A.1 GLC-10 酯类混合物蒸发光散射高效液相色谱图

表 A.1 液相色谱及检测器操作条件

仪器及检测器	参数	设置
高相液相色谱	柱温	35 ℃
	流动相流速	1.0 mL/min
	进样量	80 μL
蒸发光散射检测器	蒸发温度	20 ℃
	漂移温度	30 ℃
	氮气流速	1.2 L/min

A.2 典型的校准曲线

典型的校准曲线见图 A.2, 该校准曲线的组分为 C16:0, 在样品中的含量范围为 0.5 mg/L~5 mg/L。

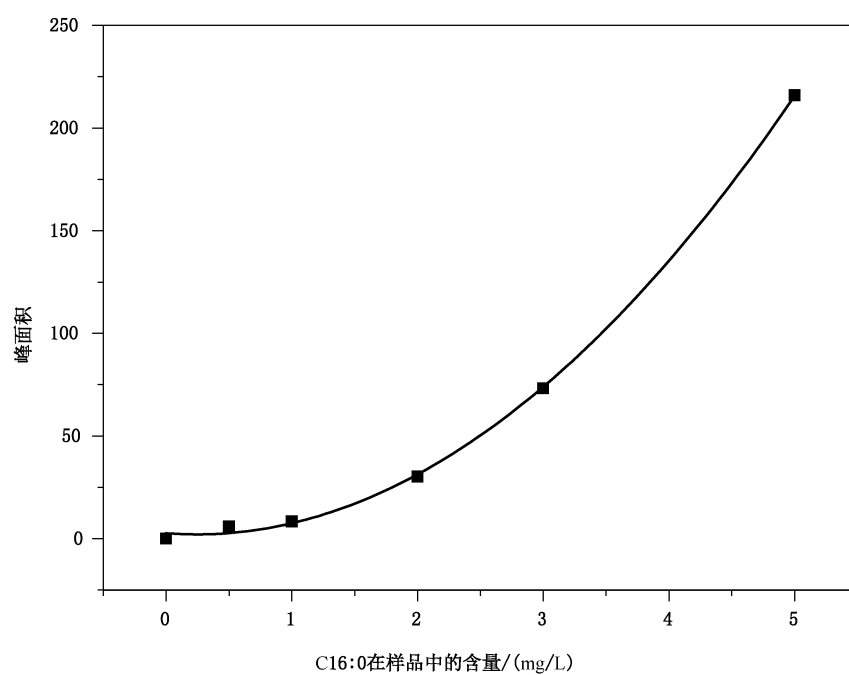


图 A.2 典型的校准曲线

参 考 文 献

- [1] ASTM D4306-12b Standard practice for aviation fuel sample containers for tests affected by trace contamination.
-

