

中华人民共和国石油化工行业标准

NB/SH/T 0916—2015

柴油燃料中生物柴油(脂肪酸甲酯) 含量的测定 红外光谱法

Standard test method for determination of biodiesel (fatty acid methyl esters)
content in diesel fuel oil using mid infrared spectroscopy

2015-10-27 发布

2016-03-01 实施

国家能源局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ASTM D7371-14 《柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定 红外光谱法》。

本标准与 ASTM D7371-14 的技术性差异及其原因如下：

——将部分引用标准修改为我国相应的国家标准或行业标准。

——为了符合标准编写规定，删除了 ASTM D7371-14 中 1.2 条有关单位制的说明。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国石油产品和润滑剂标准化技术委员会石油燃料和润滑剂分技术委员会（SAC/TC280/SC1）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：杨玉蕊、许育鹏。

本标准为首次发布。

柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定

红外光谱法

警告：本标准的应用可能涉及到某些有危险性的材料、操作和设备，但并未对与此有关的所有安全问题都提出建议。用户在使用本标准前有责任制定相应的安全和保护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准规定了测定柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯（FAME））含量的方法。

本标准适用于测定柴油燃料中体积分数为 1%~20%的脂肪酸甲酯含量。

本标准只适用于测定脂肪酸甲酯（FAME）含量，含有脂肪酸乙酯（FAEE）的生物柴油将会产生负偏差。

注：使用适当的衰减全反射（ATR）附件，测量范围可以扩大到体积分数为 1%~100%，但体积分数超过 20%时，本标准的精密度不可用。

2 规范性引用文件

下列标准包括的条文，通过引用而构成本标准的一部分。凡是注日期的引用文件，仅所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。

GB252—2011 普通柴油

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 4756 石油液体手工取样法

GB/T 13377 原油和液体或固体石油产品 密度或相对密度的测定 毛细管塞比重瓶和带刻度双毛细管比重瓶法

GB/T 11139 馏分燃料十六烷指数计算法

GB/T 20828—2014 柴油机燃料调合用生物柴油（BD100）

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）

SH/T 0694 中间馏分燃料十六烷指数计算法（四变量公式法）

NB/SH/T 0843 石化行业分析测试系统的评价 统计技术法

ASTM E1655 红外多元校正分析标准（Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis）

3 术语和定义、缩略语

下列术语和定义、缩略语适用于本文件。

3.1 术语和定义

3.1.1

生物柴油 **biodiesel**

由动植物油脂或废弃油脂与醇（例如甲醇或乙醇）反应制得的脂肪酸单烷基酯，最典型的为脂肪

酸甲酯，以 BD100 表示。

[GB/T 20828—2014 中 3.1 定义]

3.1.2

生物柴油调合燃料 **biodiesel blend Bxx**

用生物柴油和石油柴油按一定比例调合的柴油燃料。

注：在缩写 BXX 中，XX 代表生物柴油调合燃料中生物柴油的体积分数。

3.1.3

柴油燃料 **diesel fuel**

由石油制取的中间馏分燃料。

3.1.4

多元校正 **multivariate calibration**

用一个以上波长或频率，建立一组已知参考试样的浓度或性质与吸收光谱之间关系（模型）的过程。

注 1：利用建立的多元校正模型和未知试样的光谱，得到未知试样的组分浓度或性质的预测值。

注 2：本标准采用偏最小二乘法（PLS）进行多元校正。

3.2 缩略语

ATR：衰减全反射（Attenuated Total Reflectance）

FAEE：脂肪酸乙酯（Fatty Acid Ethyl Esters）

FAME：脂肪酸甲酯（Fatty Acid Methyl Esters）

FTIR：傅里叶变换红外（Fourier Transform Infrared）

Mid-IR：中红外（Mid Infrared）

PLS：偏最小二乘（Partial Least Square）

ULSD：超低硫柴油（Ultra Low Sulfur Diesel）

4 方法概要

4.1 将柴油燃料、生物柴油或生物柴油调合燃料试样加入到液体衰减全反射（ATR）样品池（规格见表 1）中，一束红外光通过试样后在检测器上成像，同时记录检测器响应。选取与生物柴油或干扰物相关的吸收光谱的波长进行分析。再通过多元数学计算，将未知生物柴油试样在所选择光谱区间的检测器响应转换为生物柴油浓度。

4.2 本标准采用傅里叶变换中红外光谱、衰减全反射（ATR）样品池及偏最小二乘法（PLS）计算。

5 方法应用

5.1 生物柴油是一种重要的商品燃料，用于柴油燃料调合的附加组分。

5.2 本标准适用于含有 FAME 的生物柴油调合燃料的生产与销售过程中的质量控制。

6 干扰

6.1 柴油组成对校正模型有很大影响。因此对于稳健的校正模型，柴油燃料在生物柴油调合燃料校正集中具有代表性是非常重要的。

6.2 本标准中，仪器的正确选择，校正模型的设计、多变量校正的应用，以及本标准描述的评价方法

可以最大限度地减少干扰。

表1 衰减全反射（ATR）锥形样品池规格

ATR 晶体材料	ZnSe
光束聚集光学元件	圆锥体，非光学聚焦元件与池体
晶体结构	圆截面与同轴圆锥体尾部交叉
半锥角	60°
晶体长度	36.83 mm~39.37 mm
晶体直径	3.175 mm
试样界面入射角	53.8°
入射角最大范围	±1.5°
标准吸光度 (丙酮 1428 cm ⁻¹ 谱带)	0.38AU±0.02AU
池体材料	316 不锈钢
密封垫	Chemrez or Kalrez 的 O 型圈

6.3 水蒸气干扰：在附录 A.2 中列出的校正和分析区间中，水蒸气在红外光谱中有明显的吸收，因此在低浓度模型校正时应说明水蒸气的存在。

注：最好用干燥的空气或氮气吹扫光谱仪，以便除去水蒸气。吹扫最好在分析前进行，并稳定几个小时，因为在吹扫开始时光谱仪内部空气的水含量迅速变化。在这种情况下，用一次吹扫预防或除去水蒸气是不可能的。操作者应该在采集每一个试样光谱时都应测量相应的参比背景光谱。该操作在现代光谱仪系统中应该是自动的，操作员应向仪器厂商咨询光谱仪自动背景校正程序的详细操作说明。光谱仪应该密封干燥，以尽量减少水蒸气变化的影响。光谱仪的任何配件都应该是密封的。

6.4 脂肪酸乙酯（FAEE）干扰：生物柴油组分中含有 FAEE 将导致生物柴油含量的浓度测量结果整体偏低。对于确定高浓度的 FAEE 含量，离群数据统计结果是很有用的一个方法。

6.5 不溶水：试样中含有不溶水将会导致错误的测定结果。在试样注入光谱仪样品池之前，用干滤纸对浑浊或含水试样过滤。

7 仪器

7.1 中红外光谱仪

7.1.1 傅里叶变换中红外光谱仪：适用于本标准的仪器包括一个红外光源、液体衰减全反射（ATR）样品池、扫描干涉仪、检测器、A/D 转换器、计算机和进样方式，应满足以下规格：

扫描范围	4000 cm ⁻¹ ~650 cm ⁻¹
分辨率	4 cm ⁻¹

7.1.2 采用空气或氮气的单光束光谱确定噪音信号水平。单光束光谱可以通过 FTIR 的多次平均扫描获得，但总的扫描时间不应超过 60 s。如果有水蒸汽和二氧化碳干扰，仪器应该用干燥空气或氮气吹扫。在 1765 cm⁻¹~1725 cm⁻¹ 光谱范围内，100% 透过率的光谱噪音应低于 0.3%。

7.2 液体衰减全反射样品池

7.2.1 衰减全反射（ATR）锥形样品池规格见表 1。该样品池适合低、中和高浓度的 FAME 测量。

7.2.2 水平衰减全反射（ATR）样品池，将 ZnSe 材料的 ATR 安装在水平板上。在 1745 cm⁻¹ 处的吸收强度不得超过 1.2 个吸光度单位，适用于高浓度的 FAME 的校正。应选择合适的晶体的长度和角度，

使得最大吸光度在 1745 cm^{-1} 处不超过 1.2 个吸光度单位。

8 试剂和材料

8.1 本标准应使用光谱级（首选）或分析纯化学试剂。其他级别试剂也可以使用，需先确定该试剂有足够高的纯度，不会降低测量的准确性。

8.2 BD100（纯生物柴油）：用于校正、质量控制的 BD100 生物柴油应符合 GB/T 20828—2014 规格要求。BD100 应是典型脂肪酸甲酯的生物柴油。测定本标准方法精密度的校正试样是大豆甲酯。其他原料的衍生酯，如动物脂肪、芥花油、麻风树油、棕榈油、菜籽油和地沟油也可以使用，但使用地沟油甲酯配制标准试样个数不得超过校正试样的 50%。

8.3 中间馏分燃料：用于校正、验证和质量控制的中间馏分燃料标准试样应符合 GB 252—2011 规格要求，不含生物柴油或生物柴油原料。中间馏分燃料应以预先调合的已知矿物油为代表（不同原油来源、低芳烃含量、高芳烃含量等）。见附录 A.2 中校正集。

注：在 GB 252—2011 的表 1 中十六烷值要求不大于 45，但在表 1 的注 5 中规定由中间基或环烷基原油生产的各牌号轻柴油十六烷值允许小于 40（有特殊要求者由供需双方确定）。为了增加校正模型的适用范围，用于校正、验证和质量控制的标准试样可以使用十六烷值不小于 40 的中间馏分燃料。

8.4 柴油十六烷值检验燃料（DCCF-低）：低十六烷值（见附录 B.2 替代原料）。

8.5 柴油十六烷值检验燃料（DCCF-高）：高十六烷值。

8.6 柴油十六烷值检验燃料（DCCF-超高）：超高十六烷值。

8.7 丙酮：分析纯。

8.8 甲苯：分析纯。

8.9 甲醇：分析纯。

8.10 混合溶剂：甲苯、甲醇和丙酮等体积混合物。

9 取样和试样处理

9.1 一般要求

9.1.1 采用本试验方法对燃料样品进行分析，应按照 GB/T 4756 中的步骤取样。

9.1.2 试验前应避免样品温度过高。

9.1.3 不能将样品储存在渗漏的容器中。如果发现样品有渗漏，应废弃并重新取得新样品。

9.2 分析过程中试样处理

9.2.1 当使用傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）测定试样时，控制试样温度在 $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。所有试样在分析前应在室温（ $15\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）下恒定。

9.2.2 试样分析后，如果试样需保留，应重新密封。

10 仪器的校准和检验

10.1 使用仪器前，按照附录 A 的程序进行校准。校准可以由生产供应商在仪器验收时执行。如果仪器维修后，应重新校准，检验程序也需重新进行。

10.2 仪器使用前，按照附录 A 的程序进行检验。检验只需仪器在最初投入使用、重新校准和维修时进行。

11 质量控制检验

11.1 每天测量至少一个生物柴油的质量控制试样的浓度，确定试验方法的质量控制状态。该质量控制试样在组成和模型适用性上与常规分析的试样是一致的。

11.2 超出统计控制的实验方法，在没有识别和纠正失控原因之前不能使用。

11.3 如果对于失控状态的修正需要修理仪器或对仪器重新校准，那么在用本方法测定试样的生物柴油含量之前，应执行 A.3 描述的仪器性能验证。

12 试验步骤

12.1 分析前应将试样温度恒定在 15 °C ~ 27 °C 内。

12.2 按照仪器的要求清洁样品池中任何残留燃料。用足够的溶剂或待测试样清洗样品池，并确保完全冲洗干净。对于难以清除的物质如 BD100，用 8.10 条中的混合溶剂冲洗。用干燥空气或氮气吹干残余溶剂。

12.3 按照仪器提供的方法采集背景光谱。

12.4 分析未知试样前，通过采集质量控制试样的光谱，比较生物柴油预测浓度和质量控制试样的已知值，确保仪器运行正常。应加入足够量的质量控制试样到样品池中，至少用样品池体积 3 倍的质量控制试样冲洗样品池。

12.5 将足够量的燃料试样注入到样品池中，确保用至少样品池体积 3 倍的燃料试样冲洗样品池。

注：生物柴油和含有高浓度的生物柴油调合燃料从 ATR 晶体表面清除是很困难的，需要在两个试样之间用待测试样或使用溶剂冲洗几次。如有疑问，重复 12.5 条和 12.7 条的步骤并比较结果，确保冲洗完全彻底。

12.6 采集试样的光谱数据：

采集试样在 4000 cm^{-1} ~ 650 cm^{-1} 波数范围的光谱数据（数据格式）。

12.7 根据附录 A 中建立的校正方程测定生物柴油的体积分数。

12.7.1 使用 A.2.3 中建立的校正模型，按照下列步骤测定生物柴油的浓度：

12.7.1.1 采用低浓度校正模型预测燃料试样中的生物柴油浓度（见 A.2.3.1），光谱区间为 1800 cm^{-1} ~ 1692 cm^{-1} 和 1327 cm^{-1} ~ 940 cm^{-1} ，无基线校正。

12.7.1.2 如果在 12.7.1.1 中预测的生物柴油体积分数等于或低于 10.00%，则采用低浓度校正模型（见 A.2.3.1）预测生物柴油浓度。

12.7.1.3 如果在 12.7.1.2 中的预测的生物柴油体积分数大于 10.00%，则采用中浓度校正模型（见 A.2.3.2）预测燃料试样中的生物柴油浓度，光谱区间为 1800 cm^{-1} ~ 1700 cm^{-1} 和 1399 cm^{-1} ~ 931 cm^{-1} ，无基线校正。

12.7.1.4 如果在 12.7.1.3 中用中浓度校正模型预测的生物柴油体积分数值小于或等于 10.50%，则由低浓度校正模型确定报告值。如果 12.7.1.3 中预测的生物柴油的体积分数大于 10.50%，小于或等于 30.00%，则将该值作为报告值。

12.7.1.5 如果在 12.7.1.4 中预测的生物柴油体积分数大于 31.00%，则采用高浓度校正模型（见 A.2.3.3）预测生物柴油浓度，光谱区间为 1851 cm^{-1} ~ 1670 cm^{-1} 和 1371 cm^{-1} ~ 1060 cm^{-1} ，无基线校正。

12.7.1.6 如果在 12.7.1.5 中用高浓度校正模型预测的生物柴油体积分数低于或等于 31.00%，则采用中等校正模型确定报告值。如果预测的生物柴油体积分数大于 31.00%（由 12.7.1.5 测定），则将该值作为报告值。

注：样品池使用后应彻底清洗。先用丙酮清洗样品池中任何水溶性物质。用 30% 的乙醇（或甲醇）水溶液浸泡样品池至少 1 h，然后用丙酮清洗并干燥。不能用酸或碱清洗 ZnSe 晶体。

13 计算

生物柴油（脂肪酸甲酯）体积分数的转换
校正和验证标准试样按照式（1）转换为体积分数。

$$V_b = M_b (D_f / D_b) \dots\dots\dots (1)$$

式中：
V_b——生物柴油（脂肪酸甲酯）体积分数，%；
M_b——生物柴油（脂肪酸甲酯）质量分数，%；
D_f——校正和验证试样在 20 ℃时的相对密度（按 GB/T 1884 方法测定）；
D_b——校正和验证试样的 BD100 生物柴油原料在 20 ℃时的相对密度（GB/T 1884 方法测定）。

14 报告

报告试样中生物柴油（脂肪酸甲酯）体积分数（%），精确到 0.01%。

15 精密度和偏差

15.1 精密度

本方法精密度试验在 5 个实验室之间进行，使用 16 个脂肪酸甲酯体积分数范围为 1%~20% 的试样。试验方法的精密度通过 5 个实验室统计试验结果确定。汇总表见表 2 和表 3。

15.1.1 重复性

对于脂肪酸甲酯体积分数为 1.00%~20.00% 之间的生物柴油，同一操作者使用相同仪器，在同一条件下，对相同试样进行试验，所得两个重复结果之差，不应超过式（2）的计算值：

$$\text{重复性} = 0.01505 (X + 14.905) \dots\dots\dots (2)$$

式中：
X——测定的两个生物柴油体积分数重复结果的平均值，%。

表 2 重复性典型值

生物柴油体积分数	重复性
1.00	0.24
2.00	0.25
5.00	0.30
10.00	0.37
20.00	0.53
50.00	未确定
90.00	未确定
100.00	未确定

15.1.2 再现性

对于脂肪酸甲酯体积分数为 1.00%~20.00% 的生物柴油，不同操作者在不同实验室，对相同试样

进行测定所得两个独立测试结果之差，不应超过式（3）的计算值：

再现性=0.04770（X+14.905） （3）

式中：

X——测定的两个独立的生物柴油体积分数结果的平均值，%。

表 3 再现性典型值 %

生物柴油体积分数	再现性
1.00	0.76
2.00	0.81
5.00	0.95
10.00	1.19
20.00	1.66
50.00	未确定
90.00	未确定
100.00	未确定

15.2 偏差

由于没有合适的参考物质，因此无法确定偏差。

附 录 A
(规范性附录)
仪器的校正和检验

A.1 校正矩阵

按照适当的方法和比例调合制备校正和验证试样。使用已知的符合 GB 252—2011 (柴油燃料组分) 和 GB/T 20828—2014 (BD100 生物柴油组分) 的调合组分, 见附录 B 选取的混合组分。

A.1.1 校正模型:

为了得到校正的最佳精确度和准确度, 使用偏最小二乘法 (PLS) 建立校正模型。准备 1 组或多组列于表 A.1 中的生物柴油校正集。第一组 (A 组) 包括生物柴油体积分数在 0.00%~10.00% 之间的试样; 第二组 (B 组) 包括生物柴油体积分数在 10.00%~30.00% 之间的试样; 第三组 (C 组) 包括生物柴油体积分数在 30.00%~100.00% 之间的试样。测量不同浓度范围样品时, 需要建立不同浓度范围的校正模型。

A.1.2 按照标准 GB/T 1884 测量校正试样调合组分在 20℃ 的密度。

A.1.3 对于每个校正试样, 按照公式 (1) 将生物柴油质量分数转换成体积分数。

A.2 校正

A.2.1 所有试样在分析前需在室温 (15℃~27℃) 下恒定。用校正试样充满样品池。

A.2.2 对于每一个校正试样, 都要获得 4000 cm⁻¹~650 cm⁻¹ 范围的光谱数据。红外光谱是试样的单光束红外光谱与干燥空气 (或氮气) 的单光束傅里叶变换红外光谱比率的负对数。

A.2.3 建立两个独立的偏最小二乘 (PLS) 校正模型和可选的第三个校正模型。

A.2.3.1 建立的第一个校正模型, 称为低浓度 (体积分数为 0.00~10.00%) 校正模型, 使用表 A.1 中校正集 A 的试样获得光谱数据。该校正是将试样的光谱数据和生物柴油浓度 (体积分数) 进行关联。用 1800 cm⁻¹~1692 cm⁻¹ 和 1327 cm⁻¹~940 cm⁻¹ 光谱区间光谱数据建立低浓度校正模型, 无基线校正。用均值中心化和 3 个潜变量 (主因子) 建立模型。

注: 如果对于特殊类型的仪器, 根据 ASTM E1655 标准描述的独立验证结果的分析方法, 基于 4 个潜变量的模型得到的验证标准偏差比基于 3 个潜变量的低, 因此基于 4 个变量的模型也可以使用, 但应记录使用 4 个潜变量的原因。

A.2.3.2 建立第二个校正模型, 称为中浓度 (10.00%~30.00% 体积分数) 校正模型。使用表 A.1 中校正集 B 的试样获得光谱数据。该校正是将试样光谱数据和生物柴油浓度 (体积分数) 进行关联。用 1800 cm⁻¹~1700 cm⁻¹ 和 1399 cm⁻¹~931 cm⁻¹ 区间的光谱数据建立中浓度校正模型, 无基线校正。用均值中心化和 3 个潜变量 (主因子) 建立模型。

注: 如果对于特殊类型的仪器, 根据 ASTM E1655 标准描述的独立验证结果的分析方法, 基于 4 个潜变量的模型得到的验证标准偏差比基于 3 个潜变量的低, 因此基于 4 个变量的模型也可以使用, 但应记录使用 4 个潜变量的原因。

A.2.3.3 建立第三个校正模型 (可选模型, 使用体积分数为 30.00%~100% 范围的试样), 称为高浓度校正模型。使用表 A.1 中校正集 C 的试样获得光谱数据。该校正是将光谱数据和生物柴油浓度 (体积分数) 进行关联。用 1851 cm⁻¹~1670 cm⁻¹ 和 1371 cm⁻¹~1060 cm⁻¹ 区间的光谱数据建立高浓度校正模型, 无基线校正。用均值中心化和 3 个潜变量 (主因子) 建立模型。该校正模型是可选的, 并且可以

通过样品池附件来限制模型的使用。

注：如果对于特殊类型的仪器，根据 ASTM E1655 标准描述的独立验证结果的分析方法，基于 4 个潜变量的模型得到的验证标准偏差比基于 3 个潜变量的低，因此基于 4 个潜变量的模型也可以使用，但应记录使用 4 个潜变量的原因。

表 A.1 仪器校正集 A、B、C

试样	生物柴油体积分数/%	溶剂	校正集 A	校正集 B	校正集 C
1	0.00	DCCF-低	√		
2	0.25	DCCF-低	√		
3	0.50	DCCF-低	√		
4	1.00	DCCF-低	√		
5	2.50	DCCF-低	√		
6	5.00	DCCF-低	√		
7	7.50	DCCF-低	√		
8	10.00	DCCF-低	√	√	
9	12.50	DCCF-低		√	
10	15.00	DCCF-低		√	
11	17.50	DCCF-低		√	
12	20.00	DCCF-低		√	
13	25.00	DCCF-低		√	
14	30.00	DCCF-低		√	√
15	50.00	DCCF-低			√
16	70.00	DCCF-低			√
17	80.00	DCCF-低			√
18	90.00	DCCF-低			√
19	95.00	DCCF-低			√
20	97.00	DCCF-低			√
21	99.00	DCCF-低			√
22	99.80	DCCF-低			√
23	0.00	DCCF-高	√		
24	0.25	DCCF-高	√		
25	0.50	DCCF-高	√		
26	1.00	DCCF-高	√		
27	2.50	DCCF-高	√		
28	5.00	DCCF-高	√		
29	7.50	DCCF-高	√		
30	10.00	DCCF-高	√	√	
31	12.50	DCCF-高		√	

表 A.1 仪器校正集 A、B、C (续)

试样	生物柴油体积分数/%	溶剂	校正集 A	校正集 B	校正集 C
32	15.00	DCCF-高		✓	
33	17.50	DCCF-高		✓	
34	20.00	DCCF-高		✓	
35	25.00	DCCF-高		✓	
36	30.00	DCCF-高		✓	✓
37	50.00	DCCF-高			✓
38	70.00	DCCF-高			✓
39	80.00	DCCF-高			✓
40	90.00	DCCF-高			✓
41	95.00	DCCF-高			✓
42	97.00	DCCF-高			✓
43	99.00	DCCF-高			✓
44	99.80	DCCF-高			✓
45	0.00	DCCF-超高	✓		
46	0.25	DCCF-超高	✓		
47	0.50	DCCF-超高	✓		
48	1.00	DCCF-超高	✓		
49	2.50	DCCF-超高	✓		
50	5.00	DCCF-超高	✓		
51	7.50	DCCF-超高	✓		
52	10.00	DCCF-超高	✓	✓	
53	12.50	DCCF-超高		✓	
54	15.00	DCCF-超高		✓	
55	17.50	DCCF-超高		✓	
56	20.00	DCCF-超高		✓	
57	25.00	DCCF-超高		✓	
58	30.00	DCCF-超高		✓	✓
59	50.00	DCCF-超高			✓
60	70.00	DCCF-超高			✓
61	80.00	DCCF-超高			✓
62	90.00	DCCF-超高			✓
63	95.00	DCCF-超高			✓
64	97.00	DCCF-超高			✓
65	99.00	DCCF-超高			✓
66	99.80	DCCF-超高			✓

表 A.1 仪器校正集 A、B、C (续)

试样	生物柴油体积分数/%	溶剂	校正集 A	校正集 B	校正集 C
67	生物柴油 1 100	-			✓
68	生物柴油 2 100	-			✓
69	生物柴油 3 100	-			✓
70	生物柴油 4 100	-			✓

A.3 仪器性能验证

建立了校正模型后，校正所用的仪器应进行验证，以确保仪器能准确地测定压燃式发动机化合物中生物柴油，并且该化合物中的生物柴油浓度具有光谱响应。仪器性能验证只需当仪器初次使用、重新校正和维修时进行。

A.3.1 验证试样的制备

在适当情况下按比例大规模混合配制生物柴油的多组分验证试样。与建立校正模型配制的校正集试样的混合物应该是相似的，但又不完全一样。制备不同浓度的生物柴油和一定范围内干扰组分的验证试样，至少覆盖校正试样浓度范围的 95%。需要的验证试样数量，一般是校正方程中潜变量的 3 倍。但对于 3 个主成份的 PLS 模型，所需验证的标准试样数至少 20 个。

A.3.2 验证数据的获得

对于每一个验证标准试样，按照第 12 章的操作步骤测定其生物柴油浓度，用体积分数表示。

A.3.3 验证校正过程

A.3.3.1 按 (A.1) 式计算验证试样的验证标准偏差：

$$SEQ = \sqrt{\sum_{i=1}^q (y_i - \hat{y}_i)^2 / q}$$

..... (A.1)

式中：

- q ——验证试样的数量；
- y_i ——第 i 个验证试样组分的浓度；
- $\hat{y}_i$ ——第 i 个验证试样的预测浓度；

A.3.3.2 如果 SEQ 比 PSEQ（循环测定的标准偏差总和）低，那么仪器可以进行试验。

A.3.3.3 如果 SEQ 比 PSEQ 高，由 SEQ 平方除以 PSEQ 平方计算 F 值。用分子中的自由度 q 和分母中的自由度 $DOF(PSEQ)$ 比较 F 值和临界 F 值。PSEQ 和 $DOF(PSEQ)$ 值见表 A.2，F 临界值见表 A.3。

表 A.2 允许的标准偏差总和

项 目	校 正
循环测定的标准偏差总和	0.21
自由度	56

表 A.3 临界 F 值

自由度	F 临界值
20	1.76
21	1.75
22	1.74
23	1.72
24	1.71
25	1.70
30	1.66
35	1.63
40	1.61

A.3.3.4 如果 F 值小于或等于表中的临界 F 值，那么仪器可以进行试验。

A.3.3.5 如果 F 值大于表中的临界 F 值，那么仪器则不可以进行试验。

附 录 B

(规范性附录)

校正试样和验证试样所用的生物柴油和柴油燃料选择

B.1 BD100 生物柴油的校正和验证

实验表明,由不同的基础原料制成的生物柴油(FAME)在本方法的光谱区间有非常相似的吸收光谱。本标准的精密度是采用大豆生物柴油的校正和验证试样建立。研究表明,其他原料(如动物脂肪、菜籽油、麻风果油、棕榈油、油菜籽油和地沟油)甲酯与大豆甲酯(SAM)是非常相似的,但与其中的地沟油甲酯区别最大。实验室间测试试样集中使用了地沟油。因此,如果地沟油甲酯试样的数量不超过校正集中大多数试样,在校正试样中可以使用地沟油甲酯。生物柴油(BD100)应该符合 GB/T 20828—2014 标准要求。校正和验证试样只使用甲酯,而其他类型的酯,如脂肪酸乙酯不能作为校正原料使用。当与甲酯不同酯的校正试样被添加到校正模型中时,需要确定该方法对 FAME 测量的影响。

B.2 柴油燃料的校准和确定

市售的低、高、超高十六烷值检验燃料是配制校正集和验证集柴油燃料的首选原料。柴油燃料用于校正集和验证集应包括以下三类燃料:低、高、超高十六烷值检验燃料或下面的替代品:

B.2.1 低十六烷指数(高芳烃含量)柴油燃料:低或超低硫含量的柴油(ULSD)、芳烃体积分数大于等于 34%(或采用方法 GB/T 11139 测量的十六烷指数小于或等于 42;采用方法 SH/T 0694 测定的十六烷指数小于或等于 41)。

B.2.2 高十六烷指数柴油燃料替代品:低或超低硫的柴油,采用方法 SH/T 0694 测量的十六烷指数为 46~48。

B.2.3 超高十六烷指数(低芳烃含量)柴油燃料

低或超低硫的柴油,芳烃体积分数小于 22%,或采用方法 GB/T 11139、SH/T 0694 测定的十六烷指数大于或等于 51。

注:目的是改变校正集中柴油燃料的芳烃含量。低十六烷值(未添加十六烷值改进剂)的石油基柴油是典型的高芳烃含量的燃料。这也可解释其十六烷值指数高于十六烷值的原因。

附录 C
(规范性附录)
光谱

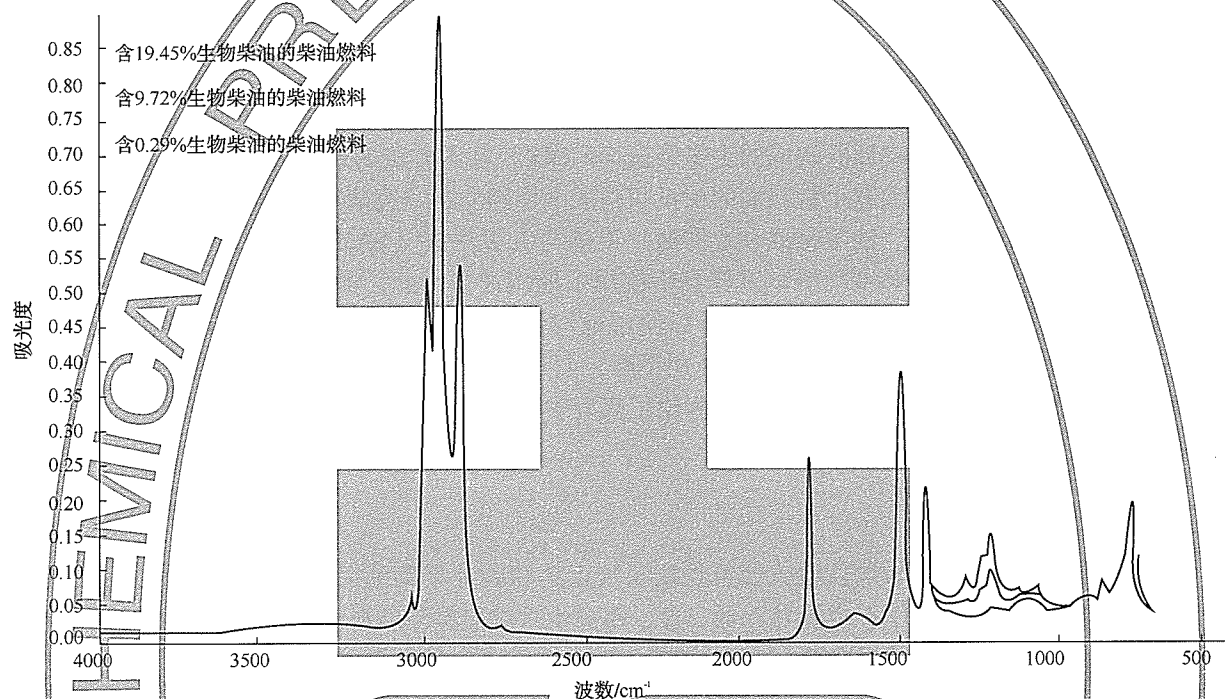


图 C.1 含 0.29%、9.72%和 19.45%生物柴油 (FAME) 的柴油燃料光谱 (全区间)

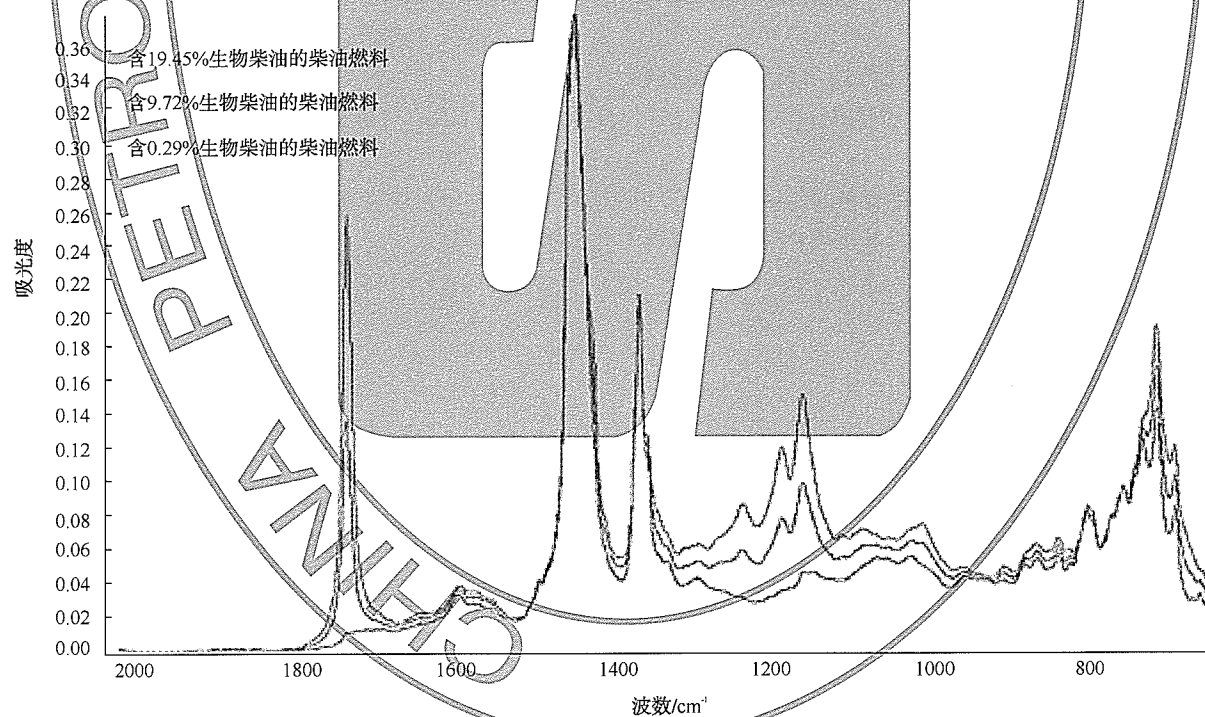


图 C.2 含 0.29%、9.72%和 19.45%生物柴油 (FAME) 的柴油燃料光谱 (区间 1 和区间 2)

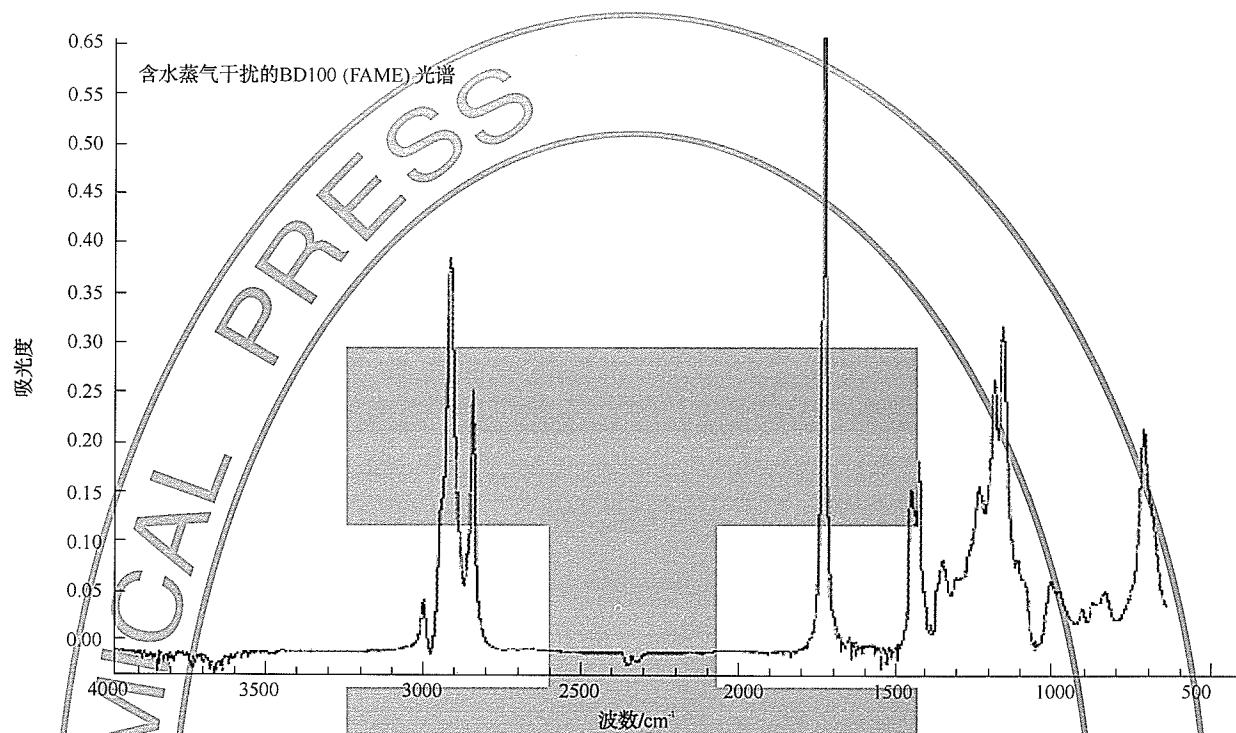


图 C.3 含有过量水蒸气干扰的 BD100 (FAME) 光谱 (全区间)

中 华 人 民 共 和 国 石 油 化 工
行 业 标 准
柴油燃料中生物柴油(脂肪酸甲酯)含量的测定 红外光谱法
NB/SH/T 0916—2015

*

中国石化出版社出版发行
地址：北京市东城区安定门外大街 58 号
邮编：100011 电话：(010) 84271850
石化标准编辑部电话：(010) 84289937
读者服务部电话：(010) 84289974
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京艾普海德印刷有限公司印刷
版权专有 不得翻印

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 32 千字
2016 年 2 月第 1 版 2016 年 2 月第 1 次印刷

*

书号：155114·1148 定价：25.00 元