

中华人民共和国国家标准

GB/T 33648—2017

车用汽油中典型非常规添加物的 识别与测定 红外光谱法

Test method for identification and determination of specific non-regular additives
in motor gasoline—Infrared spectroscopic method

2017-05-12 发布

2017-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
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。

本标准负责起草单位:中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院。

本标准参加起草单位:国家石油产品质量监督检验中心、深圳市计量质量检测研究院、贵州省产品质量监督检验院、太仓出入境检验检疫局、浙江省质量检测科学研究院、中国石油石油化工研究院。

本标准主要起草人:徐广通、杨玉蕊、赵彦、李晓云、宋昌盛、廖上富、孙悦超、季明、安谧。

引 言

为了实施《车用汽油》标准 GB 17930—2013 中规定的“车用汽油中不得人为加入甲缩醛、苯胺类”等添加物的要求,提出本试验方法来检测车用汽油中是否含有一些典型的非常规添加物以适应市场监管的需求。基于近年来车用汽油流通市场发现的非常规添加物使用状况,本标准所指车用汽油中典型的非常规添加物包括苯胺类、二甲氧基甲烷(甲缩醛)和酯类等物质。由于未经系统的环境、行车及排放试验进行确认,这些添加物的使用会对驾驶者的身体健康、汽车的安全运行或汽车尾气中污染物的排放带来不确定的影响。因此快速、有效地识别并测定车用汽油中这些非常规添加物对保护消费者利益和汽车的运行安全及有效控制汽车污染物的排放具有重要意义。本标准所采用的红外光谱技术具有测量速度快、不破坏样品、分析成本低并便于实现现场分析的特点。

车用汽油中典型非常规添加物的 识别与测定 红外光谱法

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

本标准规定了采用红外光谱法快速识别并测定车用汽油中苯胺类、二甲氧基甲烷(甲缩醛)和酯类等典型非常规添加物的试验方法。

本标准适用于测定车用汽油及汽油调合组分中特定的非常规添加物,识别及测定添加物的浓度范围分别为苯胺 3 g/L~35 g/L、N-甲基苯胺 4 g/L~35 g/L、二甲氧基甲烷 3 g/L~35 g/L、乙酸仲丁酯 3 g/L~35 g/L、碳酸二甲酯 1.5 g/L~16 g/L。试样中非常规添加物的含量如低于上述测定范围的下限,则无法有效识别或定量分析。对添加物含量高于上述测定范围上限的样品,可将样品适当稀释后测定;如果样品中含有邻甲基苯胺和对甲基苯胺,则按测量苯胺的试验方法进行识别并定量;如果样品中含有其他酯类化合物,则按乙酸仲丁酯的试验方法进行识别并定量。但此种情况下,本标准的精密度不适用。

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 4756 石油液体手工取样法

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 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

典型非常规添加物 specific non-regular additives

本标准所指的典型非常规添加物包括苯胺类、N-甲基苯胺、二甲氧基甲烷、脂肪酸单酯和碳酸二甲酯。

注:以上添加物未经系统地对环境、行车及排放试验进行安全确认。

3.2

苯胺类化合物 aniline compounds

本标准所指的苯胺类化合物包括苯胺、邻甲基苯胺、对甲基苯胺和间甲基苯胺、N-甲基苯胺。

注:苯胺、邻甲基苯胺、对甲基苯胺和间甲基苯胺具有相似的红外光谱特征,可以同时被识别,在本方法中采用苯胺为模型化合物进行定量测定;N-甲基苯胺因其具有独特的光谱特征,单独对其进行识别和定量测定。

3.3

二甲氧基甲烷 dimethoxymethane

二甲氧基甲烷俗称甲缩醛,又名甲撑二甲醚、二甲醇缩甲醛。

3.4

酯类化合物 ester compounds

本标准中所指的酯类化合物包括脂肪酸单酯类化合物和碳酸二甲酯。

注:脂肪酸单酯类化合物具有相似的光谱特征,可一同被识别、测定。考虑目前在汽油中发现的主要是乙酸仲丁酯,故本标准中以乙酸仲丁酯为模型化合物对脂肪酸单酯类化合物进行计量。碳酸二甲酯具有独特的光谱特征,故单独对其进行识别和定量分析。

4 原理

4.1 车用汽油中烃类组分的红外光谱特征主要是饱和烃、烯烃和芳烃中各种 C—H 基团的伸缩振动和弯曲振动,以及一些特定基团如双键和苯环的光谱特征。烃类化合物中基团的典型光谱特征见表 1。含有甲基叔丁基醚(MTBE)和乙醇的汽油除含烃基团的红外吸收特征外,会增加 C—O 键的光谱特征,乙醇汽油中还含有一 OH 的光谱特征。饱和烃、芳烃、烯烃、MTBE 或乙醇的典型光谱特征见表 1。本标准中拟识别测定的各种典型非常规添加物均可在红外光谱的测量范围内找到与烃类基团不同的特征吸收谱带。由于这些谱带不受车用汽油组分的干扰,因此可借助这些谱带对特定的非常规添加物进行识别和测量,典型非常规添加物的光谱特征见表 2。

注:由于车用汽油基础组分不同会带有一定的溶剂效应,导致特定基团红外吸收峰位置会略有变化,但在一定的峰值窗口范围内不影响对添加物的甄别。

4.2 通过手动或自动进样方式将待测的车用汽油样品注入特定光程的样品池中,以空池为背景测量其红外光谱吸收图,根据非常规添加物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 2.0 AU,可将样品用混合溶剂稀释合理倍数后重新测量。

表 1 车用汽油中典型的物及红外光谱特征

序号	组分类型	吸收特征/cm ⁻¹	基团归属
1	饱和烃	2 800~3 000	—CH ₃ , —CH ₂ —, —CH—, C—H 伸缩振动
		1 350~1 465	—CH ₃ , —CH ₂ —, —CH— C—H 弯曲振动
2	烯烃	3 000~3 100	=C—H 伸缩振动
		910, 970	=C—H 弯曲振动
		1 600~1 650	C=C 伸缩振动
3	芳烃	3 000~3 200	芳环=C—H 伸缩振动
		650~900	芳环=C—H 弯曲振动
		1 500~1 600	芳环骨架振动
4	MTBE	1 075, 1 208	C—O 伸缩振动
5	乙醇	1 050, 1 080	C—O 伸缩振动
		3 100~3 600 宽带吸收	O—H 伸缩振动

表 2 车用汽油中的典型非常规添加物及红外吸收特征

序号	添加物	吸收特征/ cm^{-1}	化学键或基团归属
1	苯胺	3 390, 3 481	$-\text{NH}_2$
		1 276	$\text{C}-\text{N}$
2	N-甲基苯胺	3 434	$-\text{NH}-$
		1 263, 1 320	$\text{C}-\text{N}-\text{C}$
3	二甲氧基甲烷	930, 1 046, 1 141	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$
4	乙酸仲丁酯	1 743	$\text{C}=\text{O}$
		1 243	$\text{C}-\text{O}$
5	碳酸二甲酯	1 760	$\text{C}=\text{O}$
		1 281	$\text{C}-\text{O}$

5 干扰物质

5.1 烃类汽油调合组分不会对本标准中所规定的添加物的识别和测定产生干扰。

5.2 车用汽油样品中采用的醚类化合物如 MTBE 不会对本标准中规定的添加物的识别产生影响。

5.3 当车用汽油中苯胺类、碳酸二甲酯和乙醇或甲醇化合物可能共存时,碳酸二甲酯在 $1\,280\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 吸收特征会影响苯胺类化合物 $1\,276\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{C}-\text{N}$ 吸收谱带的识别。醇中的 $-\text{OH}$ 基团在 $3\,100\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 的宽带吸收会影响胺类添加物 $\text{N}-\text{H}$ 吸收特征的识别并对苯胺类化合物的定量分析产生影响。研究发现,当样品中乙酸仲丁酯与胺类或醇类化合物共存时,不影响乙酸仲丁酯的识别,但会影响乙酸仲丁酯定量的准确性。

6 试剂和材料

6.1 校准用的标准物质:苯胺、N-甲基苯胺、二甲氧基甲烷、乙酸仲丁酯、碳酸二甲酯均为分析纯或分析纯以上级别试剂。

6.2 混合溶剂:稀释用溶剂为石油醚 1(沸点范围 $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$)、石油醚 2(沸点范围 $90\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)和二甲苯三种溶剂的混合溶剂,纯度为分析纯,混合体积比例为 35:35:30。

6.3 样品池冲洗溶剂:正己烷,分析纯。

警告——这些化合物均为易燃或有毒化合物,若摄取、吸入或通过皮肤吸收将对人体产生伤害或致命。

7 仪器

7.1 傅里叶变换红外光谱仪:选用的红外光谱仪应符合 GB/T 21186 要求。光谱的有效波数测量范围不少于 $650\text{ cm}^{-1}\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率优于 2 cm^{-1} (含 2 cm^{-1}),信噪比优于 $10\,000:1$,波长准确性优于 0.01 cm^{-1} ,数据采集间隔优于 0.5 cm^{-1} (含 0.5 cm^{-1})。

7.2 样品池:防干涉透射式样品池,样品池光程 0.1 mm 。为防止样品池窗口材料潮解而影响透过率,样品池可采用的窗口材料为 ZnSe 晶体;为获得良好的信噪比和平稳的光谱基线,样品池不应产生干涉条纹,可采用具有楔形结构的抗干涉样品池。其他材质的窗口材料也可使用,如 KBr、 CaF_2 等,但应注

意窗片材料受潮对透光度的影响。手工或自动进样均可,测量时样品池内不应有气泡存在。

7.3 光谱处理软件:具有基线处理和谱图微分等功能,以量取添加物光谱特征峰峰高,进行定量计算。

7.4 容量瓶:25 mL。

7.5 移液管:10 mL。

8 取样

8.1 采用本试验方法分析样品时,应按 GB/T 4576 的规定取样。

8.2 样品分析前应在室温 $15\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒定。

9 试验步骤

9.1 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 $650\text{ cm}^{-1}\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率 2 cm^{-1} ,光谱采集数据点间隔为 0.5 cm^{-1} ,为获得良好的信噪比,建议光谱的扫描次数不少于 32 次。放入样品池,以空池为参比测量光谱的背景信号,将测量样品或校准样品注入样品池中,并确保充满样品池且无气泡存在。为避免前面样品测量可能产生的记忆效应,样品注入量不应少于 10 mL,测量样品的吸收光谱。

注:背景测量时将样品池中存留的样品或冲洗溶剂吹扫干净非常重要,以免影响背景测量。

9.2 样品的稀释:如典型非常规添加物定量特征峰吸收谱带的吸光度超过 2.0 AU,可将样品用混合溶剂稀释后再测量。典型操作为用移液管移取试样 10 mL 于 25 mL 容量瓶中,用混合溶剂稀释到 25 mL,按 9.1 方法测量光谱。

10 定性与定量分析

10.1 典型非常规添加物的定性识别

图 1~图 5 为苯胺、*N*-甲基苯胺、二甲氧基甲烷、乙酸仲丁酯和碳酸二甲酯等五种典型非常规添加物在车用汽油中不同添加量[以克每升为单位(g/L)]时的红外光谱特征。可以看出这些特征与车用汽油(空白谱线)自身的红外光谱有显著的区别。表 3 为所要识别的这些典型非常规添加物的特征谱带及位移的窗口范围。当测量试样的红外光谱中同时具有某一添加物指定的特征吸收时,即可推断该样品中含有某种或某几种添加物。

注:可能加入车用汽油中的苯胺、邻甲基苯胺和对甲基苯胺均按苯胺进行识别并报告含量。可能加入车用汽油的其他脂肪酸单酯化合物以乙酸仲丁酯的形式进行识别并报告含量。

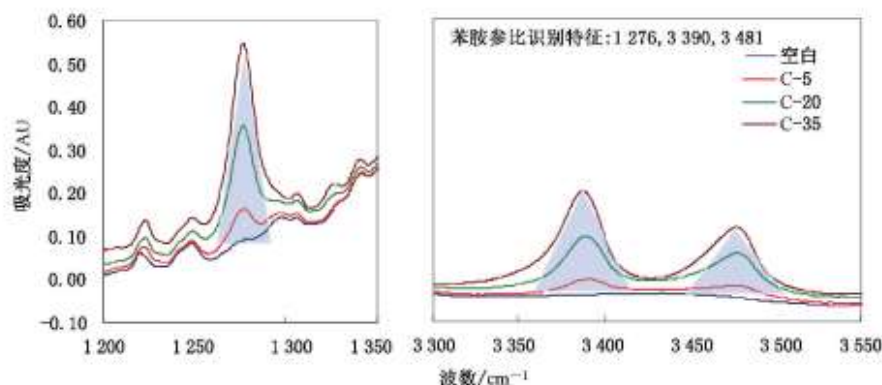


图 1 含苯胺车用汽油的红外光谱特征

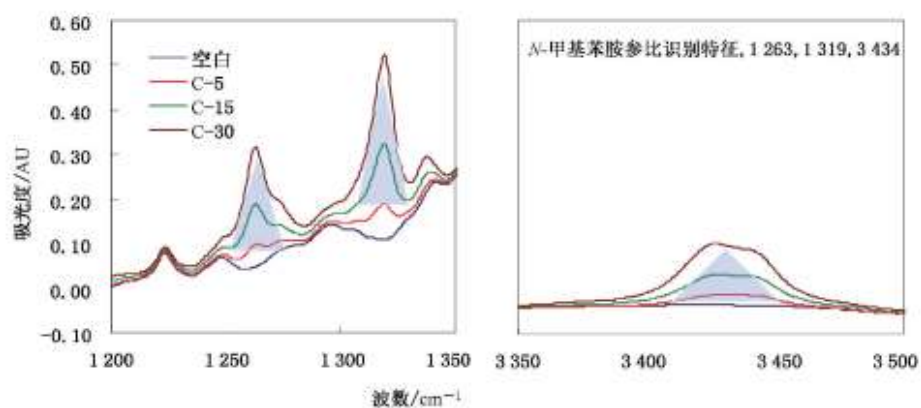


图 2 含 N-甲基苯胺车用汽油的红外光谱特征

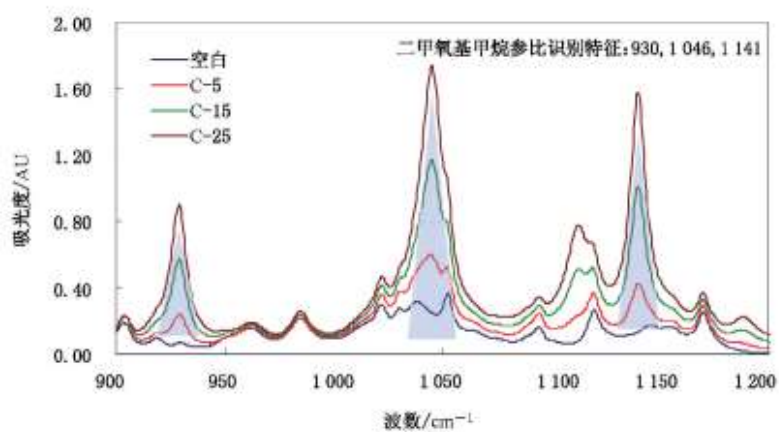


图 3 含二甲氧基甲烷(甲缩醛)车用汽油的红外光谱特征

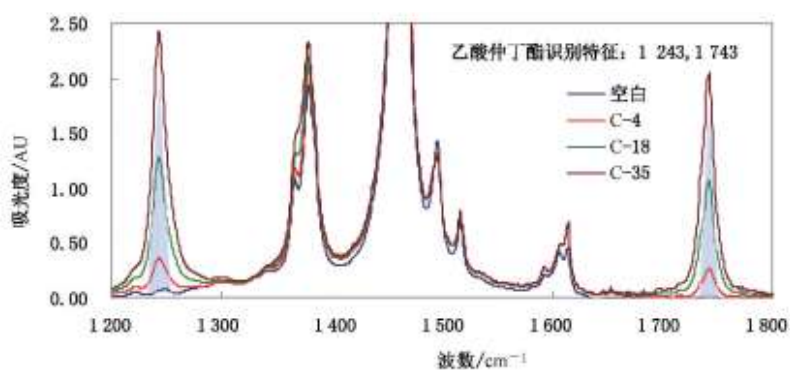


图 4 含乙酸仲丁酯车用汽油的红外光谱特征

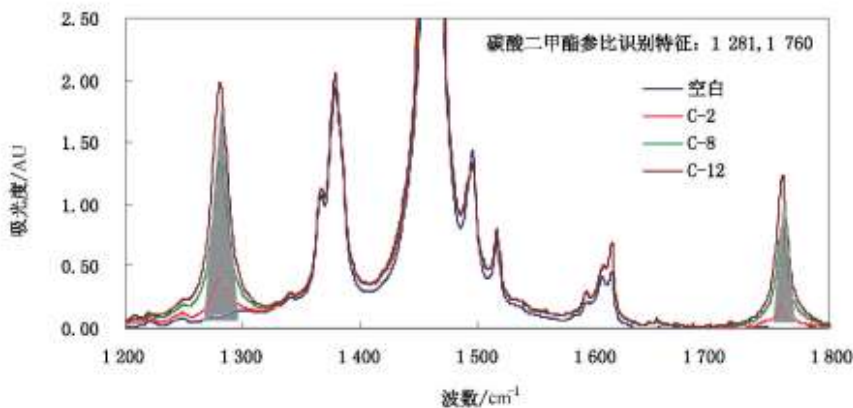


图 5 含碳酸二甲酯车用汽油的红外光谱特征

表 3 车用汽油中的典型非常规添加物识别的特征谱带及定量特征谱带

序号	非常规添加物	定性识别谱带及位移范围/ cm^{-1}	定量谱带位置/ cm^{-1}
1	苯胺类	$1\,276\pm 6, 3\,390\pm 8, 3\,481\pm 8$	$3\,390\pm 8$
2	N-甲基苯胺	$1\,319\pm 4, 3\,434\pm 15$	$1\,319\pm 4$
3	二甲氧基甲烷	$930\pm 4, 1\,046\pm 4, 1\,141\pm 4$	$1\,141\pm 4$
4	脂肪酸单酯类	$1\,243\pm 4, 1\,743\pm 4$	$1\,743\pm 4$
5	碳酸二甲酯	$1\,281\pm 4, 1\,760\pm 4$	$1\,760\pm 4$
当车用汽油中含有邻甲基苯胺或对甲基苯胺时,可以在苯胺的特征谱带范围内予以识别。如含间甲基苯胺,其中 C—N 键的吸收谱带位移到 $1\,293\text{ cm}^{-1}$ 。			

10.2 定量分析

10.2.1 根据郎伯比尔定律,车用汽油中各添加物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,可建立添加物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添加物定量特征谱带的吸光度可计算其含量。

10.2.2 定量谱带及吸光度的测量:车用汽油中 5 种典型非常规添加物的定量谱带及基线位置见表 4。

表 4 车用汽油中的典型非常规添加物的定量特征谱带及基线范围

序号	非常规添加物	定量特征谱带/ cm^{-1}	基线范围/ cm^{-1}
1	苯胺类	3 390	3 320~3 550
2	N-甲基苯胺	1 320	1 285~1 330
3	二甲氧基甲烷	1 141	1 127~1 162
4	脂肪酸单酯类	1 743	1 685~1 770
5	碳酸二甲酯	1 760	1 685~1 810
注:基线点为基线范围附近的峰谷。			

10.2.3 校准样品的配制:在 25 mL 容量瓶中,以混合溶剂(6.2)为稀释溶剂,依照表 5 含量范围,准确

称取各标准物质(6.1),配制表 5 所示的校准试样。

表 5 校准试样配制表

序号	添加物	校正曲线质量浓度/(g/L)
1	苯胺	5,10,20,30,35
2	N-甲基苯胺	5,10,20,30,35
3	二甲氧基甲烷	4,8,18,25,35
4	乙酸仲丁酯	4,8,18,25,35
5	碳酸二甲酯	2,4,8,12,16

10.2.4 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典型非常规添加物,定量谱带的基线测量范围见表 4,其特征吸收峰高值的测量方法见图 6~图 10。

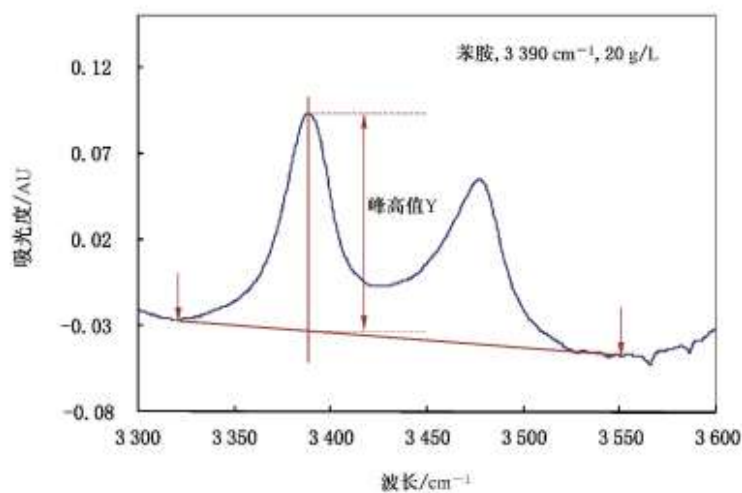


图 6 车用汽油中苯胺定量峰高值的测量

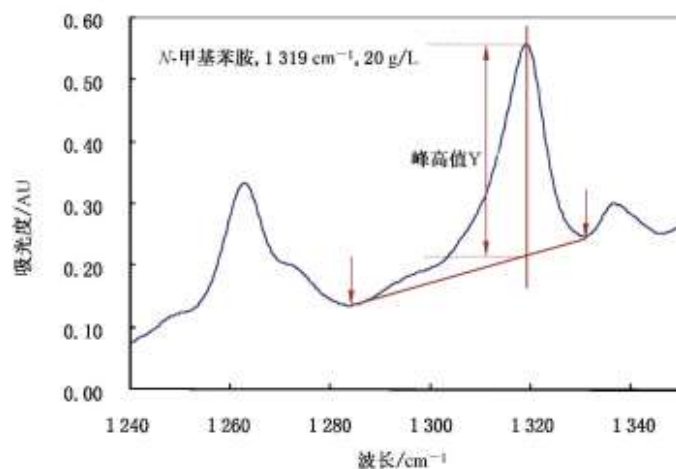


图 7 车用汽油中 N-甲基苯胺定量峰高值的测量

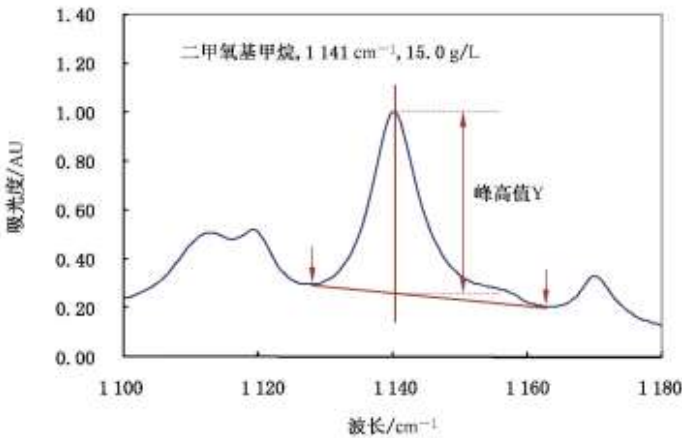


图 8 车用汽油中二甲氧基甲烷(甲缩醛)定量峰高值的测量

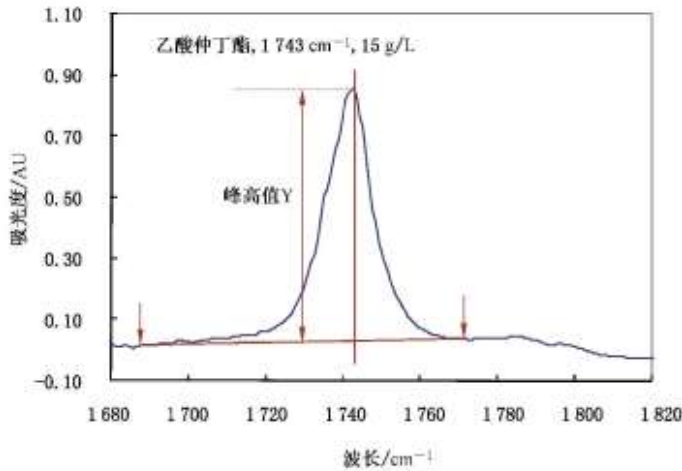


图 9 车用汽油中乙酸仲丁酯定量峰高值的测量

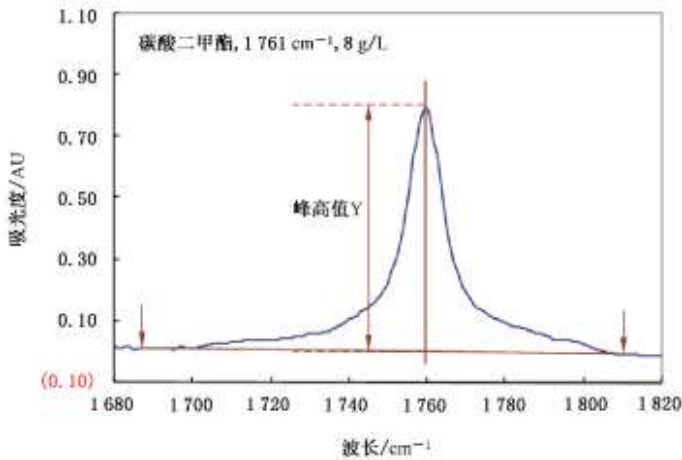


图 10 车用汽油中碳酸二甲酯定量峰高值的测量

10.2.5 定量校准曲线:通过测量不同含量某添加物*i*定量特征谱带的吸光度值 Y ,可以获得该添加物在对应定量特征谱带下吸光度对应添加物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(R^2)不应小于0.99。

$$Y_i = a_i c_i + b_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

Y_i ——所测量的某*i*添加物定量特征谱带的吸光度;

c_i ——*i*添加物的质量浓度,单位为克每升(g/L);

a_i ——*i*添加物回归曲线的斜率;

b_i ——*i*添加物回归曲线截距;

i ——某种添加物*i*。

10.2.6 样品的测量:按9.1步骤测定待测样品的红外吸收光谱图,如发现有本标准规定的添加物存在,按10.2.4方法测量其吸光度值,按式(2)计算其含量。如添加物定量特征峰的谱带强度高于2.0 AU,则按9.2步骤进行稀释后测量其红外光谱。

11 结果计算

依据谱图测量出的添加物定量特征谱带的吸光值,计算出分析试样中添加物*i*的浓度值 c_i ,见式(2)。如样品经过稀释,则样品中添加物的实际浓度应根据式(2)计算得到的浓度值 c_i 乘以样品稀释的倍数 s 。

$$c_i = \frac{Y_i - b_i}{a_i} \times s \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

c_i ——测量试样中*i*添加物的质量浓度,单位为克每升(g/L);

Y_i ——测量试样中*i*添加物光谱测量的吸光度值;

a_i, b_i ——*i*添加物式(1)中校正曲线的参数值;

s ——测量试样的稀释倍数,见9.2试样稀释。

12 试验结果的表示

如非常规添加物在车用汽油中的含量以质量浓度[单位为克每升(g/L)]表示,则添加物在车用汽油中的含量即为第11章中的结果计算值,精确至0.1 g/L。

如要求添加物在车用汽油中的含量以质量分数(%)报告,则质量分数 X 的换算方法见式(3):

$$X_i = \frac{c_i}{10 \times d} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

X_i ——为添加物*i*在测量样品中的质量分数(%),精确至0.01%;

c_i ——为添加物*i*在测量样品中的质量浓度,单位为克每升(g/L);

d ——为所测量车用汽油样品的密度值,单位为克每毫升(g/mL)。

13 精密度

13.1 概述:按照GB/T 6683确定方法的精密度,按下述规定判断试验结果的可靠性(95%的置信水平)。

13.2 重复性:同一操作者,使用同一台仪器,在相同的测试条件下,正确的按照标准操作,对同一试样两次测定结果的差值不能超过表 6 中所列数值。

13.3 再现性:不同实验室的不同操作者,使用不同仪器对同一试样进行试验,所测的两个单一和独立的试验结果之差不应超过表 6 中所列数值。

表 6 重复性和再现性

序号	添加物	重复性/(g/L)	再现性/(g/L)	范围/(g/L)
1	苯胺	$0.11 \times m^{0.28}$	$0.22 \times m^{0.48}$	3~35
2	N-甲基苯胺	$0.14 \times m^{0.45}$	$0.24 \times m^{0.57}$	4~35
3	二甲氧基甲烷	$0.15 \times m^{0.37}$	$0.80 \times m^{0.43}$	3~35
4	乙酸仲丁酯	$0.012 \times m^{0.91}$	$0.45 \times m^{0.43}$	3~35
5	碳酸二甲酯	$0.07 \times m^{0.42}$	$0.28 \times m^{0.76}$	1.5~16
注: m 为两个结果的算术平均值。				

14 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 试样描述;
- b) 使用的标准;
- c) 试验结果(见第 12 章);
- d) 与规定的分析步骤的差异;
- e) 在试验中观察到的异常现象;
- f) 试验日期。