

中华人民共和国民用航空行业标准

MH/T 6117—2018

航空燃料中微量元素检测方法

Test method for determination of trace elements in aviation fuels

2018-02-08 发布

2018-05-01 实施

中国民用航空局 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国民用航空局航空器适航审定司提出。

本标准由中国民用航空科学技术研究院归口。

本标准起草单位：中国民用航空局第二研究所。

本标准主要起草人：胡晓佳、刘晓杰、周宁、仇义霞、肖勇、向海、邓川。

MH

航空燃料中微量元素检测方法

1 范围

本标准规定了航空燃料中微量元素的检测方法，包括仪器设备、取样方法、操作程序和报告。

本标准适用于检测馏程范围在150℃～390℃的航空燃料（包括含合成烃的航空燃料）中浓度范围为0.01 mg/kg～2.0 mg/kg之间的微量元素含量。

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。

GB/T 4756 石油液体手工取样法

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

检出限 detection limit

特定的分析步骤下，某种物质在一定置信度条件下能被准确检出的最低浓度。

3.2

电感耦合等离子体 inductively coupled plasma

通过射频线圈产生的耦合磁场电离气体产生的高温激发源。

4 方法概要

4.1 本标准采用内标法和电感耦合等离子体发射光谱（ICP-AES）仪测定航空燃料中微量元素含量。

4.2 各元素检测波长见表1，内标物检测波长和浓度见表2。

4.3 ICP-AES 仪器操作可参考 ASTM D7260 要求及附录A。

4.4 消除 ICP-AES 光谱干扰可参考 ASTM D5185 第6.1条。

5 仪器设备

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

满足表1检测波长要求的 ICP-AES 仪器。

表1 各元素检测波长

元素	波长 nm
铝 (Al)	308.215, 396.153
钡 (Ba)	455.403, 493.408
钙 (Ca)	393.366
铬 (Cr)	267.716, 283.563
钴 (Co)	228.615, 236.375, 238.892
铜 (Cu)	324.752
铁 (Fe)	259.939
锂 (Li)	670.784
铅 (Pb)	220.353, 224.688, 283.306
镁 (Mg)	279.553
锰 (Mn)	257.610
钼 (Mo)	202.030, 204.597, 281.616
镍 (Ni)	221.648, 341.476
磷 (P)	177.495, 178.287, 185.944, 214.914, 213.618
钯 (Pd)	340.458, 342.124
铂 (Pt)	214.423
钾 (K)	766.490
钠 (Na)	588.995
硅 (Si)	251.611
银 (Ag)	328.068
锶 (Sr)	407.771
锡 (Sn)	283.999, 189.991
钛 (Ti)	334.940
钒 (V)	310.230
锌 (Zn)	213.857

表2 内标物检测波长和浓度

内标	波长 nm	浓度 mg/kg
钪 (Sc)	361.383	1-2
钇 (Y)	371.029	1-5

5.2 雾化器

无悬浮颗粒的样品采用同心雾化器检测，不能确定的样品采用巴宾顿雾化器。

5.3 雾室

适用于有机样品的雾室。

5.4 蠕动泵及管路

可连续进样的蠕动泵和适用于有机样品的氟橡胶泵管。

5.5 滤膜抽滤装置

孔径0.8 μm 或1.0 μm 的滤膜。

5.6 移液器

最大量程为1 000 μL 的微量移液器。

5.7 玻璃容量瓶

体积为25 mL或者50 mL的容量瓶。

5.8 样品瓶

玻璃或高密度聚乙烯（HDPE）材质，圆柱形，体积为125 mL。

5.9 分析天平

精度为0.000 1 g。

6 试剂与材料

6.1 有机金属元素标准物

浓度不低于100 mg/kg的单元素或多元素混合标准物的有机溶液。

6.2 内标物

选用钇（Y）、钴（Co）或钪（Sc）元素作为内标物，浓度不低于5 000 mg/kg。

6.3 溶剂

采用空白煤油作为溶剂，任何待测元素浓度都应低于仪器检出限。

6.4 氩气

纯度不低于99.995%。

6.5 氮气

纯度不低于99.999%。

6.6 硝酸

10%体积浓度的硝酸水溶液。

6.7 质控（QC）样品

使用性状稳定且能代表样品浓度的煤油组分作为质控样品，应使用HDPE样品瓶盛装含有钠元素的样品。

7 取样

7.1 取样应与 GB/T 4756 操作程序一致，使用符合 ASTM D4306 要求的航空燃料采样容器，测试钠元素应使用 HDPE 瓶。

7.2 测试前应将样品在容器中充分混合，对于样品中明显可见的固体颗粒物，采用 5.5 规定的抽滤装置提前过滤，可选用尼龙、四氟乙烯-氟碳材料、醋酸纤维素、硝酸纤维素或其它兼容材质的过滤薄膜。

8 检测准备

8.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

8.1.1 开机前用高纯氩气吹扫光路系统，同时预热仪器，点炬前确保炬管的清洁。

8.1.2 进样前确保蠕动泵泵管无变形或裂纹，点炬后泵入空白煤油，观察仪器工作状态，确保无任何异常情况。

8.2 实验用具

用 10%硝酸清洗实验器皿，再用去离子水反复冲洗。

9 制备溶液

9.1 内标储备液

称量约 0.5 g 浓度为 5 000 mg/kg 的内标物至 HDPE 瓶中，加入空白煤油至溶液质量约为 50 g，密闭瓶盖并混匀，作为内标储备液，有效期为 7 d。

9.2 标准溶液

称量约 1.0 g 浓度为 100 mg/kg 的元素标准物至玻璃或 HDPE 瓶中（检测钠元素应使用 HDPE 瓶），加入空白煤油至溶液质量约为 50 g，密闭瓶盖并混匀，按公式 (1) 计算浓度，每次使用时配制。

$$C_{cs} = (M_{100}/M_{cs}) C_{100} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_{cs} ——元素在校准标准溶液中的浓度，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

C_{100} ——元素在有机标准物质中的浓度，单位为毫克每千克 (mg/kg)；

M_{100} ——有机金属元素标准物质的质量，单位为克 (g)；

M_{cs} ——有机金属元素标准物质和空白煤油的总质量，单位为克 (g)。

9.3 工作溶液

移取 1 mL 内标储备液至 50 mL 容量瓶，用标准溶液定容后作为工作溶液，每次使用时配制。

9.4 核查溶液

宜用和工作溶液不同来源的有证标准物质，按 9.3 配制核查溶液。

9.5 样品溶液

移取 1 mL 内标储备液至 50 mL 容量瓶，用待测样品定容，混匀后进样检测。

注：可按比例减少或者增加配制样品溶液。

10 背景校正

按照图1对所有待测元素进行背景校正，校正点应靠近谱峰附近，用核查溶液来确认系统的响应值，并按第11章进行校正。

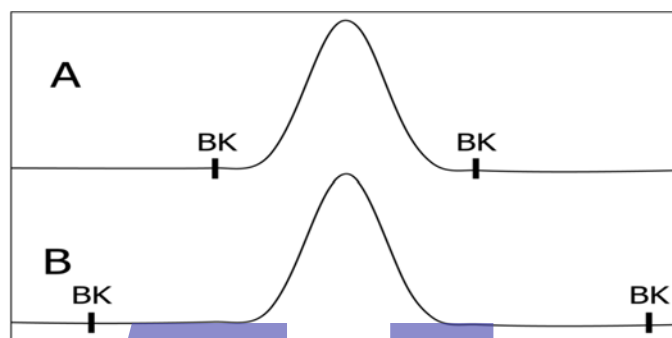


图1 正确的（A）和不正确的（B）的背景校正选择对比图

11 校准

- 11.1 每批次样品测试前采用空白煤油和工作溶液做校准曲线。
- 11.2 检测核查溶液，确认每个待测元素结果偏差不超过5%。
- 11.3 每次进样之后，应运行一次空白煤油除去残留样品。

12 检测

12.1 确认仪器检出限

移取1 mL内标储备液至50 mL容量瓶，用空白煤油定容配制成空白溶液，作为工作溶液连续进样10次，计算10个结果的标准偏差，该数值的3倍即为该元素的仪器检出限，每次校准后均应确认检出限。

注：使用具有自动计算标准偏差功能的仪器，可直接得出标准偏差。如果仪器本身不具备此功能，则可用贝塞尔公式求出标准偏差。

12.2 检测样品

校准后在相同条件下检测样品，每次进样之间运行一次空白煤油。

12.3 核查

每检测5个样品后运行一次核查溶液，如果结果偏差超过5%，重新校准仪器并再次检测上一次核查之后已做过的样品。

13 报告

根据公式(2)计算样品溶液中元素浓度,其报告值单位为mg/kg,保留两位小数,如果浓度低于仪器的检出限,应注明低于检出限,并附上检出限值。

$$C_f = (R_f \times C_{cs}) / R_{ws} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- C_f ——元素在样品中的浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);
- C_{cs} ——元素在标准溶液中的浓度,单位为毫克每千克(mg/kg);
- R_f ——元素在样品中的发射强度比;
- R_{ws} ——元素在工作溶液中发射强度比。

14 质量控制

采用质控(QC)样品确认仪器性能或测试过程有效性,可按第9章配制样品作为QC样并参考附录B建立QC/QA体系。

15 精密度

15.1 重复性

同一操作者用同一仪器重复测定两次结果之差不应大于表3所列数值。

表3 重复性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
铝(Al)	0.13~1.77	0.09692 $X^{0.5202}$
钡(Ba)	0.11~1.92	0.05896 $X^{0.7520}$
钙(Ca)	0.10~1.77	0.0887 $X^{0.7391}$
铬(Cr)	0.11~1.73	0.05839 $X^{1.0350}$
钴(Co)	0.15~1.60	0.2007 ($X+0.0001$) $^{0.4577}$
铜(Cu)	0.11~1.85	0.03470 ($X+0.6579$)
铁(Fe)	0.11~1.71	0.05312 $X^{0.9114}$
锂(Li)	0.10~1.83	0.06941 ($X-0.02484$)
铅(Pb)	0.08~1.73	0.1166 $X^{0.6934}$
镁(Mg)	0.10~1.76	0.04820 $X^{0.6570}$
锰(Mn)	0.10~1.75	0.04522 $X^{0.9759}$
钼(Mo)	0.11~1.74	0.08204 $X^{0.9591}$
镍(Ni)	0.10~1.72	0.05274 ($X+0.3444$)
磷(P)	0.20~1.80	0.1396 $X^{0.522}$
钯(Pd)	0.12~1.88	0.1530 $X^{0.9144}$
铂(Pt)	0.49~1.52	0.2288 $X^{0.7489}$
钾(K)	0.19~1.80	0.1191 $X^{0.3661}$
钠(Na)	0.21~2.03	0.02916 ($X+1.8414$)
硅(Si)	0.17~1.95	0.07106 $X^{0.3976}$

表 3 (续)

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
银 (Ag)	0.08~2.02	0.07236 $X^{0.5626}$
锶 (Sr)	0.08~1.78	0.1557 $(X+0.0125)^{0.6319}$
锡 (Sn)	0.38~1.43	0.1099 $(X+0.0241)^{0.2606}$
钛 (Ti)	0.11~1.73	0.04993 $X^{0.6002}$
钒 (V)	0.10~1.72	0.06637 $X^{0.5841}$
锌 (Zn)	0.09~1.65	0.05507 $X^{0.7402}$

X: 两次测量结果的平均浓度, 单位为毫克每千克 (mg/kg)

15.2 再现性

由不同实验室各自提出的两个结果之差不应大于表4所列数值。

表4 再现性

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
铝 (Al)	0.13~1.77	0.3689 $X^{0.5202}$
钡 (Ba)	0.11~1.92	0.2353 $X^{0.7520}$
钙 (Ca)	0.10~1.77	0.3097 $X^{0.7391}$
铬 (Cr)	0.11~1.73	0.2869 $X^{1.0350}$
钴 (Co)	0.15~1.60	0.8508 $(X + 0.0001)^{0.4577}$
铜 (Cu)	0.11~1.85	0.2495 $(X-0.09548)$
铁 (Fe)	0.11~1.71	0.2717 $X^{0.9114}$
锂 (Li)	0.10~1.83	0.09703 $(X+0.4716)$
铅 (Pb)	0.08~1.73	0.6039 $X^{0.6934}$
镁 (Mg)	0.10~1.76	0.2200 $X^{0.6570}$
锰 (Mn)	0.10~1.75	0.2517 $X^{0.9759}$
钼 (Mo)	0.11~1.74	0.3725 $X^{0.9591}$
镍 (Ni)	0.10~1.72	0.2811 $(X - 0.01824)$
磷 (P)	0.20~1.80	1.3089 $X^{0.522}$
钯 (Pd)	0.12~1.88	1.1924 $X^{0.9144}$
铂 (Pt)	0.49~1.52	1.3488 $X^{0.7489}$
钾 (K)	0.19~1.80	0.5212 $X^{0.3661}$
钠 (Na)	0.21~2.03	0.2433 $(X+1.8414)$
硅 (Si)	0.17~1.95	0.2399 $X^{0.3976}$
银 (Ag)	0.08~2.02	0.3025 $X^{0.5626}$
锶 (Sr)	0.08~1.78	0.7512 $(X + 0.0125)^{0.6319}$
锡 (Sn)	0.38~1.43	0.9926 $(X + 0.0241)^{0.5275}$
钛 (Ti)	0.11~1.73	0.2175 $X^{0.6002}$

表 4（续）

单位为毫克每千克

元素	浓度范围	重复性
钒（V）	0.10~1.72	0.3359 $\bar{X}^{0.5841}$
锌（Zn）	0.09~1.65	0.3593 $\bar{X}^{0.7402}$
X: 两次测量结果的平均浓度，单位为毫克每千克（mg/kg）		

15.3 1.0 mg/kg 浓度水平的结果重复性和再现性数据应在表 5 所列数值范围内。

表5 1.0mg/kg 浓度水平的重复性和再现性

单位为毫克每千克

元素	重复性	再现性
铝（Al）	0.097	0.369
钡（Ba）	0.059	0.235
钙（Ca）	0.089	0.310
铬（Cr）	0.058	0.287
钴（Co）	0.201	0.851
铜（Cu）	0.035	0.226
铁（Fe）	0.053	0.272
锂（Li）	0.069	0.143
铅（Pb）	0.117	0.604
镁（Mg）	0.048	0.220
锰（Mn）	0.045	0.252
钼（Mo）	0.082	0.373
镍（Ni）	0.071	0.276
磷（P）	0.1369	1.309
钯（Pd）	0.153	1.192
铂（Pt）	0.229	1.349
钾（K）	0.119	0.521
钠（Na）	0.083	0.691
硅（Si）	0.071	0.240
银（Ag）	0.072	0.303
锶（Sr）	0.157	0.757
锡（Sn）	0.111	1.005
钛（Ti）	0.050	0.218
钒（V）	0.066	0.336
锌（Zn）	0.055	0.359

附 录 A
(资料性附录)
操作建议

操作建议如下：

- a) 遵照良好实验室操作规范处理样品以避免污染（特别是低浓度样品），分样前应做好测试准备；
- b) 实验时做好充分的防护措施，应在通风罩下进行实验操作；
- c) 使用 ICP-AES 仪器期间要检查实验室的温度、相对湿度控制情况，确认仪器有足够的准确性和精密度，并保证稳定的实验环境；
- d) 所有溶剂和试剂均不能检出待测元素；
- e) 分样前应充分混匀样品，可以采用人工剧烈摇动容器 30 s，也可采用超声均质机或涡旋振荡器进行混匀；
- d) 测试应在实验室正常条件下进行，测试人员应掌握良好的 ICP-AES 仪器操作规范；
- e) 当炬管积碳时，可通过以下措施消除该问题：减少进样量，增加辅助气（氩气）流量，使用带挡板制冷雾室，改变线圈与炬管的相对位置，稀释样品或使用仪器手册中其它措施；
- f) 使用可变流速的蠕动泵，常见的进样流速为 0.05 mL/min 到 0.1 mL/min 之间；
- g) 稀释高粘度样品及标准溶液，以减少雾化器传输效应和光谱干扰；
- h) 及时更换空白本底有明显升高的试剂；
- i) 每次点炬后都要对仪器进行初始化操作，进样前和仪器状态发生变化后都要重新使用标准溶液进行校正；
- j) 配制多元素标准溶液时，要确保试剂之间的相溶性，不能产生不溶性物质；
- k) 对可能含有干扰的已知样品，可以采用标准加入法；
- l) 为获得最佳结果，可采用插入法进行校正，包括在进样前后都测试标准溶液发射强度；
- m) 按照仪器手册核实每个分析物浓度与发射强度的线性关系，配制浓度在线性范围内的标准溶液，尽量保证样品和标准溶液的基质相似或一致；
- n) 使用标准物之前，可采用其它的基准物质核查其浓度；
- o) 采用多点法(至少包括三个标准溶液和一个空白溶液)校正仪器时，线性相关性应不低于 0.995；
- p) 检测时可采用流量控制器调节雾化器气体流速；
- q) 每测试 5 个或 10 个样品后分析一个质控样品，并绘制质控图以表明偏离统计范围内的数据。具体可参考标准 ASTM D6792。

附 录 B
(资料性附录)
质量控制

质量控制要求如下：

- a) 在监控检测过程之前应确认 QC 样品的平均值和控制范围，具体可参考标准 ASTM D6299；
- b) 记录 QC 样品结果并采用质控图等统计工具来确保整个检测过程的受控状态，找出偏离数据的根本原因，并再次校准仪器；
- c) 在没有明确要求时，可根据数据的临界值、检测过程的稳定性和客户要求等因素决定检测 QC 样品的频率。对于常规测试，每天都应该运行 QC 样品；如果样品量大，还应增加分析频率；当数据显示都在控制范围内时，也可以减少分析。QC 样品的精密度应和方法要求的一致，以确保数据的可靠性。

参 考 文 献

- [1] ASTM D 2880 燃气轮机燃料油规范(Standard Specification for Gas Turbine Fuel Oils)
- [2] ASTM D 3605 原子吸收和火焰发射光谱法测定燃气轮机燃料中微量金属的标准试验方法 (Standard Test Method for Trace Metals in Gas Turbine Fuels by Atomic Absorption and Flame Emission Spectroscopy)
- [3] ASTM D 5185 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定使用前后润滑油和基础油中多元素的标准试验方法(Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES))
- [4] ASTM D 6299 应用统计质量保证和控制图技术评价分析测试系统性能的标准规程(Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance)
- [5] ASTM D 6792 石油产品和润滑油测试实验室质量体系标准规程(Standard Practice for Quality System in Petroleum Products and Lubricants Testing Laboratories)
- [6] ASTM D 7260 电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 对石油产品和润滑油成分分析的优化、校准和验证的标准规程(Standard Practice for Optimization, Calibration, and Validation of Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for Elemental Analysis of Petroleum Products and Lubricants)