

柴油能力验证计划设计与检测技术探讨

侯 伟¹ 白伟东²

北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司 北京 100081

摘要: 柴油质量不仅对节能减排产生影响, 对产品安全和生活经济也产生重要作用, 因此良好的柴油检测能力对于客观分析柴油质量, 对社会出具可信数据成为关键。为分析能力验证对实验室检测能力提升的促进方式, 对实验室检测能力的提升能效, 分析了从2018-2021年间160家次实验室参加柴油检测能力验证的评价结果和z值变化趋势, 对能力验证中影响试验结果准确性的因素进行总结, 对柴油质量检测关键环节给与提示。结果表明: 考核样品均匀性和稳定性满足要求; 随着参加能力验证次数增加, 实验室检测技术逐年提升; 大分部参加柴油检测能力验证实验室检测能力符合要求。

关键词: 柴油; 能力验证; 检测能力; 技术探讨

引言

柴油中硫含量和闪点(闭口)是车用柴油重要技术质量指标。含硫量对发动机的工作寿命影响很大。另外, 含有硫化物的废气会严重地污染环境。闪点可以判断其馏分组成的轻重, 通过测定闪点的变化判断是否存在油品挥发或混入汽油。从2017年起全国实施第五阶段国家机动车排放标准, 对产品指标有新的规定, 特别是硫含量限制从50mg/kg降低到10mg/kg, 对于实验室检测低硫含量柴油样品也提出了更高的要求。

组织柴油能力验证计划可以考察实验室对于柴油参数的检测能力, 有效识别柴油产品的质量, 肩负起提升国内柴油使用安全的质量。同时对于参加能力验证实验室而言, 获得检测结果的偏移信息, 发现检测技术的改进机会, 证实持续检测能力, 保障实验室质量提升^[1]。参加柴油能力验证的实验室涉及石油化工、质量监督、海关技术中心、轨道交通、检测认证等多个行业和政府部门。

1 能力验证试验方案

将减压线柴油装入不锈钢铁桶内混合均匀后, 封装至钢瓶样品瓶, 每瓶约300mL, 共150瓶。将样品避光保存在室内阴凉处。从试样中随机抽取10瓶, 硫含量采用SH/T 0689-2000《轻质烃及发动机燃料和其他油品的总含量测定法(紫外荧光法)》, 闪点(闭口)采用GB/T 261-2008《闪点的测定宾斯基-马丁闭口杯法》做均匀性检验, 依据CNAS-GL003:2018《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》中单因子方差分析法对均匀性评价^[2]。样品发出后随机选取3-6瓶样品按照与均检相同条件对样品进行稳定性检验, 并用“t检验法”或“0.3σ准则”

评价其稳定性。实验室结果回收后采用 $S_s \leq 0.3\sigma$ (S_s 为不均匀性标准偏差, σ 为本轮能力验证能力评定标准差)再次验证样品均匀性符合要求。样品均匀性和稳定性都满足能力验证的要求, 确保后续能力验证过程中出现有问题和不满意结果是由于实验室的能力不足而非试样之间的差异性造成。

2 统计和评价方法

依据CNAS-GL002:2018《能力验证结果的统计处理与评价指南》, 能力验证计划的测试结果采用稳健统计处理, 以稳健平均值作为指定值, 稳健标准差作为能力评定标准差计算各实验室结果的z比分数, 同时给出稳健平均值的标准不确定度。

能力验证计划实验室的检测结果, 按(1)计算z比分数;

$$z = (x - X) / \sigma \quad (1)$$

式中; x为参加者结果; X为指定值; σ 为能力评定标准差。

针对柴油检测, 中实国金于2018-2021年间组织8轮次能力验证计划, 涉及2个参数, 涉及参加实验室160家次。4年间能力验证组织情况见表1。

表1 能力验证计划组织及实验室参加情况

检测项目	年份				合计
	2018	2019	2020	2021	
硫含量	19	19	22	25	85
闪点(闭口)	18	21	19	18	76

2018-2021年间, 参加硫含量能力验证实验室家次共85家次, 满意率从78.9%增长到92.0%; 参加闪点(闭口)能力验证实验室家次共76家次, 满意率从88.8%

增长到100%。历年柴油中硫含量、闪点(闭口)测定能力验证统计量及相关信息汇总于表2-表3。

表2 历年柴油中硫含量结果统计及相关信息

实施时间/年	稳健平均值/mg/kg	稳健标准差/mg/kg	标准不确定度/mg/kg	参加实验室数	有问题结果实验室数	不满意结果实验室数	满意率/%
2018	1.6	0.15	0.1	19	3	1	78.9
2019	20.0	1.1	0.7	19	1	1	89.5
2020	2.2	0.26	0.1	22	0	2	90.0
2021	20.6	1.3	0.3	25	1	1	92.0

表3 历年柴油中闪点(闭口)结果统计及相关信息

实施时间/年	稳健平均值/°C	稳健标准差/°C	标准不确定度/°C	参加实验室数	有问题结果实验室数	不满意结果实验室数	满意率/%
2018	68.5	1.7	0.5	18	0	2	88.8
2019	94.6	3.8	1.1	21	2	1	85.7
2020	85.0	2.2	0.5	18	1	0	94.7
2021	74.0	1.9	0.5	18	0	0	100

3 试验影响因素分析

3.1 硫含量因素分析

历年柴油检测中,硫含量检测实验室多采用SH/T 0689-2000紫外荧光法,部分实验室采用SH/T 0253-1992电量法和SH/T 0742-2004能量散射X射线荧光光谱法。在85个参加者中,有83个参加者及97.6%的实验室采用紫外荧光法,说明对于硫含量检测紫外荧光法对于国内实验室适用性更普遍。采用紫外荧光法,实验室应注意以下两点:

(1) 建立和选择合适测定范围的校准曲线;

(2) 校准曲线会随着时间、环境条件的变化发生漂移。应通过使用质量控制样品来验证校准曲线是否有漂移,从而保证数据的准确性。

目前国内除了紫外荧光法,单波长色散X射线荧光光谱法也具有普遍适用性。经过前期试验验证两种方法得出的结果具有一致性,但这4年没有实验室采用单波长散射法。1家实验室采用SH/T 0742-2004能量色散X射线荧光光谱法,测试结果为不满意结果。能量色散法虽然测定时间短,操作简单且测定准确度佳,但较高的测定下限不符合低硫含量测定要求^[3-4]。此标准检测对象为汽油中硫含量,且测定范围为48-1000mg/kg,与提供的能力验证样品类型和含量范围均不适用。因此实验室在参加能力验证时应仔细阅读指导书中含量范围和检测方

法的要求,从而选择更合适的检测标准。

3.2 闪点(闭口)因素分析

对于柴油闪点(闭口)检测,目前实验室采用方法相对统一,基本采用GB/T 261-2008。在检测过程中应该注意以下几点:

(1) 试样的装入量

试样在闭口闪点测定器内按照规定装到环形刻线处,装入量过多或过少都会改变液面以上的空间体积,从而影响油蒸汽和空气的混合浓度。

(2) 加热速度

加热速度过快,单位时间内给予油品的热量过多,试样蒸发快,使空气中油蒸汽浓度提前到达爆炸下限;加热速度过慢,测定时间延长,点火次数增多,损耗了部分油蒸汽,使空气中油蒸汽到达爆炸下限时间推迟。

(3) 点火控制

测定时点火用的火焰大小要求直径为3-4mm,火焰离试样液面高低及停留时间都与闪点有关。球形火焰直径越大,离试样液面距离越近,停留时间越长,测定的结果较正常结果偏低,反之则较正常时偏高。

4 能力验证对实验室能力提升作用的探讨

连续能力验证结果可以帮助实验室监测工作质量随着时间的变化,识别出与精密度、系统误差或者人为错误等相关的潜在问题^[5]。以柴油中硫含量检测为例,经汇总,连续4年均参加柴油中硫含量检测能力验证实验室有3家,将这3家实验室历年结果z值做曲线见图1。从图中可以看出实验室A检测能力逐渐提升,2018年由于选择的检测标准不适合低硫柴油样品,出现了不满意结果,之后几年根据指导书中含量范围选择更合适的检测标准,检测能力逐年提升。实验室B历年检测结果均比指定值偏高,说明实验室存在系统误差偏大的情况,应该查找原因。2018年和2020年选择的能力验证样品硫含量较低,实验室B出现有问题和不满意结果,说明对低硫含量的样品检测能力有待提高,实验室应该针对每年不同含量选择最合适的方法检测,而不是选择一成不变的检测方式。2020年仪器校准有效期过期,但实验室B没有及时进行校准工作,仪器偏差也是造成不满意结果原因之一,提醒实验室在参加能力验证时试验仪器必须在校准周期内,否则不能保证仪器正常工作,不能提供可信数据。实验室C历年检测结果均为满意结果,说明实验室检测能力持续稳定,在人员培训考核,仪器校准核查,标准物质选用以及日常管理监控的程序比较完善。

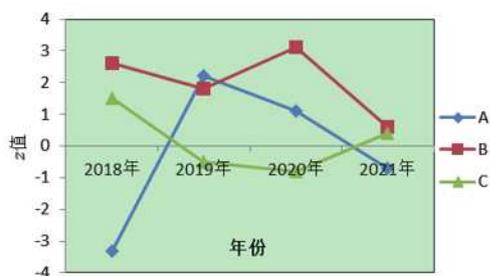


图1 不同实验室历年硫含量z值统计分布

5 结论及建议

柴油能力验证计划客观、真实地反映了国内相关实验室在硫含量和闪点（闭口）测试方面的能力和技术水平。目前对于闪点（闭口）检测方法比较统一，基本采用GB/T 261-2008《闪点的测定宾斯基-马丁闭口杯法》。对于硫含量检测大部分采用紫外荧光光谱法，也有实验室采用能量散射法和其他方法，这些方法具有一致性，但是对于低硫和高硫样品，还是应该依据方法的检测范围选择标准。

能力验证具有随机性，单次结果只能代表某次活动的的能力，但是，多次能力验证的结果可以反映实验室的整体能力。国内认可的柴油检测实验室大致240家，依

然有大部分实验室没有意识到能力验证是一种自我评价的手段，通过持续参加能力验证可以提升技术和管理能力，及时识别实验室监督管理中存在的问题。

参考文献：

- [1]邓可, 刘黎, 郭兵.能力验证提升实验室检测水平的实证研究.冶金分析, 2017, 37(9): 39-45.
- [2]中国合格评定国家认可委员会.CNAS-GL003.能力验证样品均匀性和稳定性评价指南.2018.
- [3]热孜万古丽·艾拜都拉.汽柴油中硫含量的检测研究.当代化工研究, 2020, (04): 34-35.
- [4]崔立松.以紫外荧光分析为基础的汽柴油硫含量检测方法探究[J].化工管理, 2019, (12): 28-29.
- [5]中国合格评定国家认可委员会秘书处编著.能力验证的本质与作用.2015年4月.

通讯作者：侯伟，男，汉族，1988年4月4日出生于内蒙古，毕业于北京化工大学，硕士学历，工程师，就职于北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司，职务：项目一部主任，主要从事：能力验证，邮箱:364916435@qq.com。