

车用汽油快速检测方法 近红外光谱法

Rapid detection method of motor vehicle gasoline
near infrared spectrometry

2019 - 08 - 06 发布

2019 - 09 - 06 实施

山东省市场监督管理局

发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省市场监督管理局提出并监督实施。

本标准起草单位：山东省产品质量检验研究院、山东京博石油化工有限公司、济南弗莱德科学仪器有限公司、东营华联石油化工有限公司、山东柏森化工技术检测有限公司、山东海科化工集团有限公司、东营齐润化工有限公司。

本标准主要起草人：邹惠玲、滕江波、杜伯会、夏攀登、王洁、王继芹、仇士磊、陈新建、张瑞华、孙长友、郑金凤。

本标准为首次发布。

车用汽油快速检测方法 近红外光谱法

1 范围

本标准规定了采用近红外光谱法测定车用汽油研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇含量和密度的方法。

本标准适用于车用汽油质量指标的快速检测。

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 1884 原油和液体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/T 5487 汽油辛烷值的测定 研究法
- GB/T 11132 液体石油产品烃类的测定 荧光指示剂吸附法
- GB/T 28768 车用汽油烃类组成和含氧化合物的测定 多维气相色谱法
- GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则
- GB/T 30519 轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法
- NB/SH/T 0663 汽油中醇类和醚类含量的测定 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)
- SH/T 0693 汽油中芳烃含量测定法(气相色谱法)
- SH/T 0713 车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法（气相色谱法）
- SH/T 0720 汽油中含氧化合物测定法（气相色谱及氧选择性火焰离子化检测器法）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品集 **sample set**

具有代表性的、能够覆盖质量指标范围的样品集合。

3.2

标准方法 **standard method**

用来测定样品质量指标的国家标准或行业标准试验方法，其测定结果参与校正模型建立和验证。

3.3

定标模型 calibration model

利用化学计量学方法建立的样品近红外光谱与对应质量指标之间关系的数学模型。

3.4

定标模型验证 calibration model validation

使用验证样品验证定标模型准确性和重复性的过程。

3.5

多元校正 multivariate calibration

用一个以上波长或频率，建立一组样品的质量指标与吸收光谱之间的关系（定标模型）的过程。在本标准中，多元校正通过化学计量学软件来实现。

4 原理

近红外光谱法是利用含有氢基团（X—H，X 为：C，O，N 等）化学键的伸缩振动的倍频或合频，以透射或反射方式获取在近红外区的吸收光谱，通过主成分分析、偏最小二乘法等现代化学计量学方法，建立光谱与质量指标之间的线性或非线性关系（定标模型），从而实现利用光谱信息对待测样品的多种质量指标的快速测定。

5 试剂

样品池冲洗溶剂：石油醚（60 °C~90 °C），分析纯。

6 仪器

6.1 近红外光谱仪：采用傅立叶变换近红外光谱仪。近红外光谱的有效波长区间应包括 12 500 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} ，光谱分辨率优于 2 cm^{-1} ，波数准确度优于 $\pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ ，波数重复性优于 0.05 cm^{-1} ，扫描速度优于 5 次/秒。光谱系统配备具有平面镜电磁驱动干涉功能的动态准直干涉仪，能够满足相应光谱技术指标的其他仪器也可采用。

6.2 化学计量学软件：使用近红外光谱仪配置的化学计量学软件，至少含 PLS（偏最小二乘法）多元校正算法，具有近红外光谱数据的收集、存储分析和计算功能，采用马氏距离判断样品的异常性以保障定标模型预测的可靠性和特异性样品的识别。

7 定标模型的建立和验证**7.1 仪器准备**

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波长范围：12 500 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} ，按选择的波长范围进行设定；

扫描平均次数：32次。

测定定标样品集、验证样品集和待测试样的光谱时，仪器参数应一致。

7.2 定标样品集选择

定标模型的样品应具有代表性，应覆盖不同牌号、不同生产企业具有代表性的车用汽油，能够覆盖使用该模型预测样品中遇到的样品特性，总体定标样品集样品数不少于500个。

7.3 定标样品标准测定值

按照表1规定的标准方法，测定定标样品集的各项质量指标。

表1 标准试验方法

项 目	标准方法
研究法辛烷值	GB/T 5487
苯含量	SH/T 0713、GB/T 30519、SH/T 0693、GB/T 28768
芳烃含量	GB/T 30519、GB/T 11132、GB/T 28768
烯烃含量	GB/T 30519、GB/T 11132、GB/T 28768
氧含量	NB/SH/T 0663、SH/T 0720
甲醇含量	NB/SH/T 0663、SH/T 0720
密度	GB/T 1884、GB/T 1885、SH/T 0604

7.4 光谱数据采集

以空气为参比，采集背景光谱。样品摇匀后，移取样品置入样品池中，样品注入量满足样品池要求，并确保光度有效通过样品池且无气泡存在，测量样品光谱。

7.5 定标模型建立

利用化学计量学软件，以偏最小二乘法（PLS）建立各项质量指标与光谱数据关系的定标模型，应符合GB/T 29858要求。用定标样品集的统计偏差（SEC）评价定标模型的准确性，以SEC是否满足参考标准方法的再现性进行评价，计算公式见式（1）。

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_{i,c})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

y_i ——定标样品集第*i*个样品标准方法测定值；

$\hat{y}_{i,c}$ ——定标样品集第*i*个样品的指标预测值；

n ——定标样品数目。

在定标模型建立过程中需要检测并删除界外点（异常值）。根据F/T分布，计算检验值，进行异常样本的识别与筛除，异常值不得超过定标样品集的10 %。

7.6 定标模型验证

使用定标样品集外的样品验证定标模型的准确性和重复性，验证样品量应不少于20个，应用7.5建立的定标模型进行检测，采用7.3规定方法测定其标准测定值，近红外光谱法与标准方法的测定结果之差应满足表2准确性要求。

7.7 定标模型维护

定标模型应进行定期升级维护,根据待分析样品变化情况及时更新定标模型样品集,可将原来定标模型的验证光谱用于更新定标模型验证,建议每半年一次。

8 样品测定

- 8.1 样品分析前应在室温 $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒定。
- 8.2 按照 7.4 测量待测样品的近红外光谱,利用相应的定标模型分析待测样品的近红外光谱,即可得出各质量指标的分析数据和置信度值。
- 8.3 每个样品平行测定两次,并计算平均值。

9 结果报告

- 9.1 样品检测结果置信度值不小于 80 %,则认为正常,报告测定结果。
- 9.2 样品检测结果置信度值小于 80 %,则认为可疑,必须按照表 1 规定的标准试验方法进行测定。
- 9.3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

10 重复性

由同一操作者,在同一实验室,使用同一台仪器,对同一样品连续测定的两个试验结果之差不应超过表2所列数值。

11 准确性

近红外光谱法的测定结果,与按照表1所列的标准方法的测定结果之差不应超过表2所列数值。

表2 车用汽油各项质量指标重复性和准确性

项 目	重复性	准确性
研究法辛烷值	0.2	0.7
苯含量(体积分数)/%	0.03	0.18
芳烃含量(体积分数)/%	0.8	同 GB/T 30519 再现性
烯烃含量(体积分数)/%	0.5	同 GB/T 30519 再现性
氧含量(质量分数)/%	0.10	同 NB/SH/T 0663 再现性
甲醇含量(质量分数)/%	0.04	同 NB/SH/T 0663 再现性
密度/(kg/m^3)	0.5	1.2