

### 车用柴油快速筛查技术规范

Standard for rapid detection of automobile diesel fuels

2021 - 12 - 31 发布

2022 - 02 - 01 实施

---

## 前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由天津市市场监督管理委员会提出并归口。

本文件起草单位：天津市产品质量监督检测技术研究院[国家市场监管技术创新中心（石油石化产品质量安全）]，中国石化销售股份有限公司天津石油分公司。

本文件主要起草人：张雪丹、金满良、刘威、汪敏、戴锡康、佟德健、高望、刘淑民、邓倩、边晖、佟丽丽、郗骏、王莹、王育红。

# 车用柴油快速筛查技术规范

## 1 范围

本文件规定了车用柴油快速筛查项目、阈值和检测方法，取样，快速筛查方法验证，车辆，快速筛查结果处理和报告等内容。

本文件仅适用于车用柴油产品的快速筛查。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 386 柴油十六烷值测定法
- GB/T 510 石油产品凝点测定法
- 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 17040 石油和石油产品中硫含量的测定 能量色散X射线荧光光谱法
- GB 19147 车用柴油
- GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则
- NB/SH/T 0248 柴油和民用取暖冷滤点测定法
- SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）
- SH/T 0694 中间馏份燃料十六烷指数算法（四变量公式法）
- SH/T 0768 闪点测定法（常闭式闭口杯法）
- SH/T 0806 中间馏分芳烃含量的测定示差折光检测器高效液相色谱法
- NB/SH/T 0842 轻质液体燃料中硫含量的测定 单波长色散X射线荧光光谱法

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

#### **阈值 threshold**

又叫临界值，是指一个效应能够产生的最低值或最高值。

### 3.2

#### **定标 calibration**

建立一组样品的质量指标与样品吸收光谱之间关系（模型）的过程。

### 3.3

#### **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。

## 3.4

**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。

## 3.5

**定标集样品 calibration samples**

用来建立定标模型的一组样品。

## 3.6

**验证集样品 validation samples**

用来验证定标模型分析精度的一组样品。

## 3.7

**预测值 estimate**

用定标模型和吸收光谱来测定试样质量值的结果。

## 3.8

**定标模型验证 calibration model validation**

通过验证集样品来检验定标模型预测结果与参考方法测定结果之间一致性的过程。

## 3.9

**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。在本技术规范中，多元校正通过化学计量学软件来实现的。

## 4 快速筛查项目、阈值和检测方法

车用柴油快速筛查项目、阈值和检测方法见表1。

表1 车用柴油快速筛查项目、阈值和检测方法

项目	阈值						快速检测方法	
	5号	0号	-10号	-20号	-35号	-50号		
硫含量/(mg/kg)	大于	10						GB/T 17040 或 NB/SH/T 0842
多环芳烃含量(质量分数)/%	大于	7						附录 A
凝点/℃	高于	5	0	-10	-20	-35	-50	附录 A
冷滤点/℃	高于	8	4	-5	-14	-29	-44	附录 A
闪点(闭口)/℃	低于	60		50	45		SH/T 0768	
十六烷值	小于	51		49	47		附录 A	
十六烷指数	小于	46		46	43		附录 A	
密度(20℃)/(kg/m <sup>3</sup> )	小于	810		790		SH/T 0604 或附录 A		
	或大于	845		840				

## 5 取样

5.1 加油机油枪取样：从加油枪放出不少于 4L 后，混匀，再抽取 300mL~400mL，用于快速筛查。

5.2 油罐及其他取样地点或有争议时，按照 GB/T 4756 进行。

## 6 快速筛查方法验证

- 6.1 由本市国家级质检中心进行快速筛查方法定期评估。
- 6.2 应定期评估快速筛查方法，快速筛查方法与本市国家级质检中心进行比对试验，如两种方法结果的差值不完全满足 GB 19147 规定的仲裁方法中再现性的要求，则暂停该部门使用本文件，评估时间调整为 3~6 个月一次。
- 6.3 快速筛查方法需与 GB 19147 规定的仲裁方法进行比对试验，两种方法结果的差值应满足 GB 19147 规定的仲裁方法中再现性的要求。

## 7 车辆

需要配置快速检验车进行现场或近现场筛查。快检车应具备电源、通风、消防等设施以满足检验要求，并且具备独立检验空间以保证检测设备稳定性和检测数据的准确性。

## 8 快速筛查结果处理和报告

- 8.1 快速筛查结果未在表 1 阈值范围内，则快速筛查结果合格，出具快速筛查报告单。
- 8.2 快速筛查结果在表 1 阈值范围内，则快速筛查结果为可疑。按取样(见 5)规定抽取至少 4L 样品作为检验和留样用，按 GB 19147 规定进行检验。

## 附录 A (规范性)

### 车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

#### A.1 原理

近红外光谱法利用波数范围为  $4000\text{cm}^{-1}\sim 12500\text{cm}^{-1}$  的近红外光谱,利用待测物质含有氢基团(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(PLS)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。

#### A.2 仪器与设备

##### A.2.1 傅立叶变换近红外光谱仪

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。近红外光谱的有效波长区间应包括  $4000\text{cm}^{-1}\sim 12500\text{cm}^{-1}$ ,光谱分辨率优于  $2\text{cm}^{-1}$ ,波数准确度优于  $\pm 0.03\text{cm}^{-1}$ ,波数重复性优于  $0.05\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度优于5次/秒。

##### A.2.2 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。至少含偏最小二乘法(PLS)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。

#### A.3 试剂

石油醚( $60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ):分析纯,用于样品池冲洗。

#### A.4 定标模型的建立和验证

试验室应具备用GB 19147中相关项目仲裁方法进行试验的能力,以便能够进行试验数据的维护,保证方法准确性。

##### A.4.1 仪器准备

###### A.4.1.1 仪器性能检查

每次测定试样光谱之前,应按照仪器操作手册检查仪器性能,确保仪器正常运行。

###### A.4.1.2 仪器工作参数设置

按照仪器操作手册设定仪器参数。测定定标集样品、验证集样品和待测试样的光谱时,仪器参数应一致。

##### A.4.2 样品选择

定标集样品用于建立定标模型。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柴油,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。

验证集样品用于验证定标模型的分析精度。验证集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柴油。

按照“5 取样”方法采集样品。

#### A. 4.3 标准测定值

按照表A.1规定的标准方法，测定车用柴油（E10）定标集和验证集样品的各项质量指标。

表A.1 车用柴油（E10）标准试验方法

项目	标准方法
多环芳烃含量(质量分数)/%	SH/T 0806
凝点/℃	GB/T 510
冷滤点/℃	NB/SH/T 0248
十六烷值	GB/T 386
十六烷指数	SH/T 0694
密度(20℃)/(kg/m <sup>3</sup> )	GB/T 1884、GB/T 1885

#### A. 4.4 光谱采集

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，测量定标集样品光谱。

#### A. 4.5 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。用定标集的统计偏差（SEC）评价定标模型的准确性，以SEC是否满足基准标准的再现性进行评价，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剔除，异常值不得超过定标样品集的10%。

#### A. 4.6 定标模型验证

通过验证集样品的吸收光谱数据，利用定标集样品所建立的校正模型，测定验证集样品的各项质量指标，并与按“A. 4.3 标准测定值”测定的基准数据进行比较，验证定标模型的分析准确度。近红外光谱法与标准方法的测定结果之差应满足表A.2准确性要求。

#### A. 4.7 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,建议至少每半年一次。

#### A.5 样品测定

A.5.1 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。

A.5.2 每个样品平行测定两次,两次平行结果之差不大于表A.2中重复性规定时,计算平均值作为检测结果。

#### A.6 结果报告

A.6.1 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。

A.6.2 样品检测结果置信度值小于80%,则认为快速筛查结果异常,须按“5 取样”抽取至少4L样品按GB 19147规定进行检验。

#### A.7 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A.2所列重复性数值。

#### A.8 准确性

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

表A.2 车用柴油(E10)各项质量指标重复性和准确性

项目	重复性	准确性
多环芳烃含量(质量分数)/%	0.13(X+2.5)	0.29(X+2.5)
凝点/°C	2.0	4.0
冷滤点/°C	1.0	3.0-0.060X
十六烷值	同 GB/T 386	同 GB/T 386
十六烷指数	1.0	2.0
密度(20°C)/(kg/m <sup>3</sup> )	0.5	1.2