

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF 0187—2022

柴油发动机氮氧化物还原剂- 尿素水溶液 (AUS 32) 快速分析方法 近红外光谱法

Rapid analysis method of diesel engines NO_x reduction agent-
aqueous urea solution (AUS 32) —Near infrared spectrometry

2022-02-21 发布

2022-05-20 实施



中国石油和化学工业联合会 发布

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：山东省产品质量检验研究院、深圳市计量质量检测研究院、济南弗莱德科技有限公司、中国石油大学（华东）、北京化工大学、山东柏森化工技术检测有限责任公司、山东安特检测有限公司、东营市海科瑞林化工有限公司、山东汇丰石化集团有限公司、东营华联石油化工厂有限公司、山东天弘化学有限公司、东营联合石化有限责任公司。

本文件主要起草人：邹惠玲、白亚昊、赵彦、胡晓青、宋德超、石超会、陈小博、宋春风、仇士磊、刘红艳、陈新建、王学峰、夏攀登、郑金凤、杜伯会、滕江波、翟中华、范晓明、姜春阳。

柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32) 快速分析方法 近红外光谱法

1 范围

本文件规定了采用近红外光谱法分析柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32) 的碱度、缩二脲和醛类的试验方法。

本文件适用于柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32) 质量指标的快速分析。

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 29518 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS 32)

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

可信度值 credibility value

基于马氏距离值，通过特定算法计算出的以百分比形式表征分析获得的数值可信程度的量化指标。

4 原理

利用含氢基团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，在剔除水峰的干扰后可在波数 $5\ 300\text{ cm}^{-1}$ ~ $7\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间看到因氨基 ($-\text{NH}_2$) 与羟基 ($-\text{OH}$) 含量不同引起的吸光度变化，通过主成分回归、偏最小二乘法等现代化学计量学方法建立相关基团的一级倍频或合频信息变化与柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32) 中的碱度、缩二脲和醛类含量的线性或非线性关系，提取这些基团的吸收信息，通过线性拟合方法建立关联模型，即可进行相应指标的定量检测。

5 仪器与设备

5.1 近红外光谱仪：采用傅立叶变换 (FT-NIR) 近红外光谱仪，光谱范围 $12\ 500\text{ cm}^{-1}$ ~ $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ，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/s。

5.2 化学计量学软件：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，软件具备计算可信度值、判断所检测数据可信程度的功能。

6 试剂和材料

纯水：符合 GB/T 6682 规定的三级水。

7 校正模型

7.1 仪器准备

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波数范围：10 000 cm^{-1} ~4 000 cm^{-1} ，按选择的波数范围进行设定。

扫描平均次数：32 次。

分析校正样品集、验证样品集和待测试样的光谱时，仪器参数应一致。

7.2 校正集样品选择

校正模型的样品应具有代表性，应覆盖不同来源的具有代表性的柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32），能够覆盖使用该模型预测样品中遇到的样品特性，总体校正样品集样品数不少于 360 个。

注：当校正模型用于全国性样品检测时，要确保所建立的校正模型至少包含所检测地区代表性样品数据。根据 GB/T 29858 建模的最基本要求，每个来源至少需要 $6(k+1)$ 个样品（ k 为 PLS 主成分数），以指标中 k 值最大指标计算，至少需要 60 个样本，一般每个地区样品来源不少于 3 个，本地代表性样品集与异地代表性样品集加和至少需要 480 个样品。

7.3 校正样品参考值测定

按照 GB 29518 规定的标准方法作为参考方法测定柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液（AUS 32）样品的碱度、缩二脲和醛类等质量指标，每个样品重复测定 2 次，取其平均值作为最终测定结果，即为参考值。应尽可能缩短从采样到参考值测量时间，避免样品存放时间过长使组成发生改变。

校正样品各项质量指标的参考方法、再现性和重复性要求见表 1。

表 1 校正样品各项质量指标的参考方法、再现性和重复性要求

项 目	标准方法	重 复 性	再 现 性
碱度	GB 29518—2013 附录 B	0.01	0.2X
缩二脲	GB 29518—2013 附录 C	0.01	0.04
醛类	GB 29518—2013 附录 D	0.14	0.5X

7.4 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，测量样品光谱。

7.5 校正模型建立

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校正模型，应符合 GB/T 29858 的要求。

用校正集的统计偏差（SEC）评价校正模型的准确性，以 SEC 是否满足参考标准方法的再现性进行评价，计算公式见公式（1）。

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

式中：

y_i ——校正样品集第 i 个样品标准方法分析值；

$\hat{y}_{i,c}$ ——校正样品集第 i 个样品指标预测值；

n ——校正样品数目。

在校正模型建立过程中需要检测并删除界外点（异常值）。根据 GB/T 29858—2013 附录 C.5.1 进行异常样本的识别与剔除，异常值不得超过校正样品集的 10%。

7.6 校正模型验证

7.6.1 验证周期与样品选择

校正模型需根据所检测样品的变化情况定期进行验证。验证样品应为校正样品集外的样品，验证样品量应不少于 $4k$ （ k 为 PLS 主成分数），并覆盖各个项目的质量指标范围。应用 7.5 建立的校正模型进行检测，得到各检测项目的分析结果和样本可信度值。

注：校正模型如用于全国性样品检测，验证样品量应不少于 72 个且来源不少于 2 个。为保障快速分析方法的准确性，应由具备 GB 29518 检验资质的国家级质检中心进行校正模型的验证，至少每半年 1 次。

7.6.2 校正模型的适用性验证

若 90% 以上验证样品的可信度值不小于 80%，则认为校正模型的适用性合格。

7.6.3 校正模型的准确性验证

分析结果与 7.3 规定的标准方法的分析结果之差应满足表 2 的再现性要求。

若 95% 以上的样品量符合准确性要求，则认为校正模型的准确性合格。

7.7 校正模型维护

校正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校正模型样品集。

当校正模型用于全国性样品检测时，建议每半年进行 1 次校正模型的更新维护。

8 样品分析

8.1 样品分析前应在室温条件下进行温度平衡，与室内温差不大于 10 °C。

8.2 按照 7.4 测量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可信度值。

8.3 每个样品平行分析两次，计算平均值。

9 结果报告

- 9.1 若样品检测结果的可信度值不小于 80%，则认为数据正常，报告分析结果。
- 9.2 若样品检测结果的可信度值小于 80%，则认为数据可疑。
- 9.3 检测结果的有效位数与其标准试验方法一致。

10 精密度

10.1 要求

按下述规定判断试验结果的可靠性（95%的置信水平）。

10.2 重复性 r

同一操作者，在同一实验室，使用同一仪器，对同一试样进行分析所得的两个连续试验结果之差不大于表 2 中规定的值。

10.3 再现性 R

不同操作者，在不同实验室，使用不同的仪器，按照相同的方法，对同一试样分别进行测定得到的两个单一、独立的试验结果之差不大于表 2 中规定的值。

表 2 重复性和再现性

项 目	重复性 r	再现性 R
碱度（以 NH_3 计）（质量分数）/%	0.01	0.04
缩二脲（质量分数）/%	0.02	0.04
醛类（以 HCHO 计）/（mg/kg）	0.14	0.40

CPCIF

参 考 文 献

- [1] GB/T 6683 石油产品试验方法精密度数据确定法
-

中国石油和化学工业联合会
团体标准
柴油发动机氮氧化物还原剂-
尿素水溶液 (AUS 32) 快速分析方法
近红外光谱法

T/CPCIF 0187—2022

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

北京科印技术咨询服务有限公司数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数 15.1 千字

2022 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

书号：155025·3220

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：20.00 元

版权所有 违者必究