

ICS 75.160.20
CCS E 31

DB13

河 北 省 地 方 标 准

DB 13/T 5382—2021

车用柴油快速筛查技术规范

2021 - 04 - 26 发布

2021 - 05 - 26 实施

河北省市场监督管理局 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：标准化文件的结构与起草规则》的规定起草。

本文件由河北省市场监督管理局提出。

本文件起草单位：河北省产品质量监督检验研究院、廊坊京联汽车改装有限公司、廊坊市产品质量监督检验所、衡水市质量技术监督检验院、中国石油天然气股份有限公司河北销售分公司。

本文件主要起草人：龙冬梅、刘静、杨英伟、张伟、赵修浩、杨照生、程素艳、王永辉、吴腾飞、魏昭、刘云龙。

本文件为首次发布。

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流程，快速筛查项目、阈值和检测方法，取样，检测车及检测环境要求，快速筛查结果处理和报告等内容。

本文件仅适用于产品质量监督中对加油站（点）及储油库的车用柴油质量的快速筛查，不适用于对车用柴油质量的判定。

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 1884 原油和液体石油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 19147 车用柴油

GB/T 23801 中间馏分油中脂肪酸甲酯含量的测定 红外光谱法

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

NB/SH/T 0606 中间馏分烃类组成的测定 质谱法

NB/SH/T 0916 柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定 红外光谱法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）

SH/T 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

SH/T 0689 轻质烃及发动机燃料和其他油品的总硫含量测定法（紫外荧光法）

SH/T 0768 闪点测定法（常闭式闭口杯法）

ASTM D6450 用连续闭杯（CCCFP）试验器测定闪点的试验方法（Standard Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester）

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 target

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

参考方法 reference 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，其测定结果参与定标模型建立与验证。

3.10

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。

4 快速筛查流程

4.1 确定筛查对象，记录筛查对象的单位名称及联系电话、产品名称、规格型号、生产日期/批号、生产单位名称及联系电话等相关信息。

4.2 按第6章要求进行取样。

4.3 按第5章规定的快速筛查项目和检测方法进行检测。

4.4 快速筛查项目测试结果按第8章规定进行判别，快速筛查结果为通过的可出具快速筛查结果报告单。

4.5 快速筛查项目结果为不通过的应按第8.2条规定再次抽样，检验、判定并出具检验报告。

5 快速筛查项目、阈值和检测方法

车用柴油快速筛查阈值及检测方法见表1。

表 1 车用柴油快速筛查阈值和检测方法

项目	阈值						检测方法
	5 号	0 号	-10 号	-20 号	-35 号	-50 号	
硫含量/(mg/kg)	大于 10						SH/T 0689
多环芳烃含量（质量分数）/%	大于 7						附录 A 或附录 B
闪点（闭口）/℃	小于 60		小于 50		小于 45		SH/T 0768 或 ASTM D6450
十六烷值	小于 51		小于 49		小于 47		附录 A
密度(20 ℃)/(kg/m³)	小于 810;大于 845		小于 790；大于 840				附录 A 或附录 B 或 SH/T 0604
脂肪酸甲酯含量（体积分数）%	大于 1.0						GB/T 23801 或 NB/SH/T 0916
注 1：测定硫含量时密度测定方法用 SH/T 0604。							
注 2：快速筛查方法需定期与 GB 19147 规定的方法标准进行对比试验，满足方法标准中再现性的要求。							

6 取样

- 6.1 加油机油枪取样：从待测样品的加油枪放出 4L 后，再抽取 300 mL~400mL，用于快速筛查。
- 6.2 油罐取样：上、中、下三点等量取样并混合均匀，用于快速筛查。
- 6.3 其他取样地点或有争议时，按照 GB/T 4756 规定进行。

7 检测车及检测环境要求

检测车应根据检验需求配置相应检测设备；检测车配置的电源、减震、通风、消防等设施满足检验要求，能够保证检测设备供电稳定性及检测设备的安全性、准确性，同时应满足加油站、点及储油库相关安全防爆要求。

8 快速筛查结果判别及报告

- 8.1 快速筛查项目测试结果在表 1 中阈值范围外，则快速筛查结果为通过，可出具快速筛查报告单。
- 8.2 快速筛查项目测试结果有一项及以上在表 1 中阈值内，则快速筛查项目结果为不通过。应按 GB/T 4756 规定再次抽取 4L 样品，作为检验样品和备检样品，按 GB 19147 规定对不符合项目进行检验、判定并出具检验报告。

附 录 A
(规范性)
车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

A.1 范围

本附录规定了采用近红外光谱法测定车用柴油多环芳烃含量、十六烷值、密度的方法。
本附录适用于车用柴油质量指标的快速检测。

A.2 原理

近红外光谱是指在可见光与中红外光之间的电磁波谱，波数范围为 4000 cm^{-1} – 14285 cm^{-1} 。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。

A.3 仪器与设备

A.3.1 近红外光谱仪

采用傅立叶变换或光栅式近红外光谱仪。近红外光谱的有效波长区间应至少包括 5555 cm^{-1} – 10000 cm^{-1} , 光谱分辨率优于 24.9 cm^{-1} @ 6540.2 cm^{-1} , 波数准确度优于 $\pm 0.86\text{ cm}^{-1}$ @ 6540.2 cm^{-1} , 波数重复性优于 0.04 cm^{-1} @ 6540.2 cm^{-1} , 扫描速度优于5次/秒,其他能够满足相应光谱技术指标的其他仪器也可采用。

A.3.2 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。

A.4 试剂

A.4.1 样品池冲洗溶剂

石油醚 ($60^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$), 分析纯。

A.5 定标模型的建立和验证

A.5.1 仪器准备

A.5.1.1 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.5.1.2 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.5.2 定标集和验证集样品选择

A.5.2.1 定标集样品用于建立定标模型，应符合下列要求：

- 定标集样品的化学组成范围应覆盖使用该模型时预测试样遇到的化学组成范围；
- 定标集样品的质量指标范围应覆盖使用该模型预测试样中遇到的质量指标范围；
- 定标集样品应具有代表性，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。
- 定标集样品质量指标均匀分布；
- 定标集样品数目足够多，能统计确定光谱变量与待校正组分浓度与性质之间的关系。定标集样品数目通常不少于 6κ (κ 为 PLS 的主因子数)；
- 按照 GB/T 4756 方法采集样品，并置于低于 5℃ 的环境中避光保存。

A.5.2.2 验证集样品用于验证定标模型的性能，应符合下列要求：

- 验证集样品的化学组成范围应覆盖使用该模型时预测试样遇到的化学组成范围；
- 验证集样品的质量指标范围应覆盖使用该模型预测试样中遇到的质量指标范围；
- 验证集样品应具有代表性，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；
- 验证集样品数目足够多，能统计确定光谱变量与待校正组分浓度与性质之间的关系；
- 按照 GB/T 4756 方法采集样品，并置于低于 5℃ 的环境中避光保存。

A.5.3 基准数据测定

按照表A.1规定的标准方法，测定定标样品集的基准数据。

表 A.1 车用柴油标准试验方法

项目	标准方法
多环芳烃含量	NB/SH/T 0606、SH/T 0806
十六烷值	GB/T 386
密度	GB/T 1884、GB/T 1885、SH/T 0604

A.5.4 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。

A.5.5 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 一定标样品集第*i*个样品标准方法测定值；

$\hat{y}_{i,c}$ 一定标样品集第*i*个样品的指标预测值；

*n*一定标样品数目。

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%。

A. 5. 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. 5. 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。

A. 6 样品测定

A. 6. 1 样品分析前应在23℃±5℃环境下恒定，为满足快速检测需求，样品池部分宜配置制冷、加热恒温装置以满足样品测试温度要求。

A. 6. 2 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. 6. 3 每个样品平行测定两次，并计算平均值。

A. 7 结果报告

A. 7. 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. 7. 2 样品检测结果置信度值小于80%，则认为可疑，必须按照表A. 1规定的标准试验方法进行测定。

A. 7. 3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

A. 8 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所列数值。

A. 9 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）/%	同 SH/T 0806 重复性	同 SH/T 0806 再现性
十六烷值	同 GB/T 386 重复性	同 GB/T 386 再现性
密度（20℃）/(kg/m ³)	0.4	1.5

附 录 B
(规范性)
车用柴油快速检测方法 中红外光谱法

B.1 范围

本附录规定了采用中红外光谱法测定车用柴油多环芳烃含量、密度。
本附录适用于车用柴油质量指标的快速检测。

B.2 原理

在待测物的特征峰位置通过20 μ m或100 μ m样品池,由吸光度和已知样品浓度建立待测物校准模型(拟合方程模型)或标准曲线,借助待测物特定的谱带对车用柴油中的待测物进行定性和定量。

B.3 仪器

B.3.1 傅立叶变换中红外光谱仪

光谱的有效波数测量范围不少于 631 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} , 光谱分辨率优于2 cm^{-1} (含2 cm^{-1}), 波长准确性优于 ± 0.01 cm^{-1} , 数据采集间隔优于0.05 cm^{-1} (含0.05 cm^{-1})。

B.3.2 样品池

防干涉透射式样品池,样品池光程100 μm 。为防止样品池窗口材料潮解面影响透过率,样品池可采用的窗口材料为ZnSe晶体;为获得良好的信噪比和平稳的光谱基线,样品池不应产生干涉条纹,可采用具有楔形结构的抗干涉样品池。测量时样品池内不应有气泡存在。

B.4 试剂和材料

B.4.1 校准用的标准物质

邻二甲苯、1-甲基萘均为分析纯或分析纯以上级别试剂。

B.4.2 样品池冲洗溶剂

正庚烷,分析纯。

B.5 测定样品模型的建立和验证

B.5.1 仪器准备

B.5.1.1 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。

B.5.1.2 仪器工作参数设置

按照仪器操作手册设定仪器参数,按选择的波长范围进行设定,扫描波长范围: $631\text{cm}^{-1}\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

B.5.2 化学组分的验证

仪器出厂按照对应测定标准已对部分化学组分进行标定,使用者可以自行对已知浓度并且涵盖测定范围样品进行验证,当不满足标准时,可以使用标定液或是自己配的溶液进行线性或非线性标定。

B.5.3 基准数据测定

按照表B.1规定的标准方法,测定定标样品集的基准数据。

表 B.1 车用柴油标准试验方法

项目	标准方法
多环芳烃含量(质量分数)	NB/SH/T 0606、SH/T 0806
密度(20℃)	GB/T 1884、GB/T 1885、SH/T 0604

B.5.4 光谱数据采集

以空气为参比,采集背景光谱,以消除空气中的二氧化碳、水分子间的化学键的振动对结果产生的影响。样品摇匀后,把进样管放入样品中层,点击运行,仪器会自动进样,自动检测,自动排废液,结果以表格形式显示并且显示吸收谱线。

B.6 样品测定

B.6.1 样品分析前摇匀静置1min~2min。

B.6.2 化学组分通过特征峰定性,谱线库标准物质谱线计算出数据。

B.7 结果报告

多环芳烃含量的测定需要观察测定结果界面的数据输出方式,若为谱图匹配CA计算的数据可以直接报出结果,若有马氏距离报警,则认为结果可疑,必须按照表B.1规定的标注试验方法进行测定。

B.8 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B.2所列数值。

B.9 准确性

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

表 B.2 车用柴油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）/%	同 SH/T 0806 重复性	同 SH/T 0806 再现性
密度/(kg/m ³)	0.4	1.5