|  |
| --- |
|  |

DBXX

陕西省地方标准

DB XX/T XXXXX—2024

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

**车用柴油快速筛查技术规范**

|  |
| --- |
|  |
|  |

202X-XX-XX发布

202X-XX-XX实施

陕西省市场监督管理局   发布

前  言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由陕西省市场监督管理局提出。

本标准起草单位：延安油气产品质量检验检测有限责任公司/国家石油天然气产品质量检验检测中心、国家煤及盐化工产品质量监督检验中心（榆林）、延安大学。

本标准主要起草人：马宝权、艾刚刚、沙夜龙、高榆榆、王娟、闫海军、张玉琦、李然、边海龙、张凯、周茹、呼延晓娜、王子明、常晶。

本标准为首次发布。

**车用柴油快速筛查技术规范**

1. 范围

本技术规范规定了车用柴油快速筛查阈值、取样和快速筛查方法等内容。

本技术规范仅适用于车用柴油的快速筛查。

1. 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 261 闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法

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 510 石油产品凝点测定法

NB/SH/T 0248 柴油和民用取暖油冷滤点测定法

GB/T 6536 石油产品常压蒸馏特性测定法

SH/T 0694 中间馏分燃料十六烷指数计算法（四变量公式法）

GB/T 11139 馏分燃料十六烷指数计算法

GB/T 4756 石油液体手工取样法

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

GB 19147 车用柴油

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）

SH/T 0606 中间馏分烃类组成测定法（质谱法）

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）

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

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）

ASTM D7094 用改性连续闭杯 (MCCCFP)试验机测定闪点的标准试验方法（Standard Test Method for Flash Point by Modified Continuously Closed Cup (MCCCFP) Tester）

1. 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

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。在本标准中，多元校正是通过化学计量学软件来实现。

1. 快速筛查阈值和快速检测方法

车用柴油快速筛查阈值见表1。

表1 车用柴油快速筛查阈值和快速检测方法

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 阈值 | 检验方法 |
| 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）/℃ 低于 | 60 | 50 | 45 | GB/T 261或附录A |
| 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/m3) | 小于810；大于845 | 小于790；大于840 | 附录 A或附录B或SH/T0604 |
| 脂肪酸甲酯含量（体积分数）% 大于 | 1.0 | 附录B |
| 馏程 | 50%回收温度/℃ 高于 | 300 | 附录 A |
| 90%回收温度/℃ 高于 | 355 |
| 95%回收温度/℃ 高于 | 365 |
| 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 |

1. 取样
	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～400 mL，用于快速筛查。
	2. 油罐取样：上、中、下三点等量取样并混合均匀。
	3. 其他取样地点或有争议时，按照GB/T 4756进行。
2. 快速筛查方法验证
	1. 为保障快速筛查方法的准确性，需由省级以上质检中心进行快速筛查方法定期评估。
	2. 快速筛查方法定期评估时间为每半年一次。
	3. 快速筛查方法需与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。
3. 车辆

电源、通风、消防等设施满足检验要求，能够保证检测设备稳定性和检测数据的准确性。

* 1. 快速筛查结果处理和报告
	2. 快速筛查结果符合GB 19147技术要求，则快速筛查结果合格，出具快速筛查报告单。
	3. 快速筛查结果在表1中阈值内，则快速筛查结果可疑。按GB/T 4756抽取4L样品作为检验和留样用，按GB 19147规定进行检验。

**附录A**

**（规范性附录）**

**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、馏程、十六烷指数、凝点、冷滤点的方法。

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12500 cm-1～4000 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 10000～5555cm-1，光谱分辨率优于2 cm-1，波数准确度优于±0.03 cm-1，波数重复性优于0.05 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℃～90℃），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：

a）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；

b）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；

c）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；

d）定标集样品质量指标均匀分布；

e）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）；

f）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：

a）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；

b）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；

c）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；

d）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；

e）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1规定的标准方法，测定定标样品集的基准数据。

表1 车用柴油标准试验方法

|  |  |
| --- | --- |
| 项 目 | 标准方法 |
|  |  |
| 多环芳烃含量 | SH/T 0606、SH/T 0806 |
| 十六烷值 | GB/T 386 |
| 密度 | GB/T 1884、GB/T 1885、SH/T 0604 |
| 闪点 | GB/T 261 |
| 凝点 | GB/T 510 |
| 冷滤点 | NB/SH/T 0248 |
| 馏程 | GB/T 6536 |
| 十六烷指数 | SH/T 0694 GB/T 11139 |

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 基准数据测定

按照轻质石油燃料产品标准规定的试验方法，测定车用柴油定标集和验证集样品的各项质量指标。

A.5.6 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）。

  (1)

式中：

—定标样品集第*i*个样品标准方法测定值；

—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%。

A.5.7 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2精密度要求。

A.5.8 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 样品分析前应在室温23℃±5℃下恒定。

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2所列数值。

A.9再现性

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。

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项 目 | 重复性 | 再现性 |
| 多环芳烃含量（质量分数）/% | 1.0 | 同SH/T 0806再现性 |
| 十六烷值 | 1.0 | 4.8 |
| 密度（20℃）/(kg/m3) | 0.5 | 1.2 |
| 闪点 | 同GB/T 261重复性 | 同GB/T 261再现性 |
| 凝点/℃ | 2 | 4 |
| 冷滤点/℃ | 同NB/SH/T 0248重复性 | 同NB/SH/T 0248再现性 |
| 馏程/℃ | 50%回收温度/℃ | 同GB/T 6536重复性 | 同GB/T 6536再现性 |
| 90%回收温度/℃ |
| 95%回收温度/℃ |
| 十六烷指数 | 1.0 | 2.0 |

表2 车用柴油各项质量指标重复性和准确性

**附录B**

**（规范性附录）**

**车用柴油快速检测方法 中红外光谱法**

B.1范围

本标准规定了采用中红外光谱法测定车用柴油多环芳烃含量、脂肪酸甲酯、密度。

本标准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20μm或100μm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 4000 cm-1～631 cm-1，光谱分辨率优于2cm-1（含2cm-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0.1mm。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：苯胺、二甲氧基甲烷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：正己烷，分析纯。

B.5测定样品模型的建立和验证

B.5.1仪器准备

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，按选择的波长范围进行设定，扫描波长范围：631cm-1～4000cm-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1规定的标准方法，测定定标样品集的基准数据。

表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） | SH/T 0606、SH/T 0806 |
| 脂肪酸甲酯（体积分数） | GB/T 23801、NB/SH/T 0916 |
| 密度 | 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1-2min。

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。物理指标通过数据库模型得到，马氏距离代表样品谱线和数据库匹配程度。

B.7结果报告

B.7.1脂肪酸甲酯含量可直接读出，报告结果至0.01%。

B.7.2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，则认为结果可以，必需按照表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2所列数值。

B.9再现性

中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车用柴油各项质量指标重复性和再现性

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项 目 | 重复性 | 再现性 |
|  |  |  |
| 多环芳烃含量（质量分数）/% | 1.0 | 同SH/T 0806再现性 |
| 脂肪酸甲酯（体积分数）/% | 1.0 | 4.8 |
| 密度/(kg/m3) | 0.5 | 1.2 |

\_\_\_\_\_ \_\_\_