陕西省地方标准

《车用汽油快速检测方法

近红外光谱法》

**编制说明**

延安油气产品质量检验检测有限责任公司

2024年7月

根据陕西省关于加快油品质量快速检测能力建设的要求，延安油气产品质量检验检测有限责任公司已完成地方标准全部实验研究内容，并已形成征求意见稿，现对标准制定过程中的有关情况说明如下：

**一、制定标准的目的和意义**

为贯彻落实《国务院关于印发打赢蓝天保卫战三年行动计划的通知》等有关文件的部署和要求，国家发展和改革委员会2018年12月29日发布公告（2018年第16号）要求：国家和地方有关职能部门加强成品油质量监督管理，加大对炼油企业、油库和城乡结合部、郊区、农村加油站（点）油品质量、安全、环保等方面的监管力度，禁止生产、销售和使用非标车船燃油（气），强化社会监督，以推进成品油质量升级，改善空气质量。

车用汽油作为消耗量最大的成品油，监管重点已从生产领域扩大至生产、储存、销售及使用的全链接，监管领域和监管力度的加强对汽油检测的及时性和有效性提出了更高要求。而我国汽油产品标准中规定的检测方法及检测设备，适用于在实验室环境下进行测量，并且检验周期长，检验费用高,不适用于汽油的快速检测要求。因此，为了满足新形势下汽油监管要求和监管力度，建立车用汽油的快速检测方法和标准迫在眉睫。

本标准利用近红外光谱法快速检测车用汽油的汽油产品质量指标，建立起相应的准确度高、稳定性好的定量检测方法，通过实验验证，选择了研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇含量、密度等指标含量作为快速检测项目。

建立的车用汽油快速检测标准，能够快速判定汽油产品质量的合格性，可节约抽检费用，有更多的财力支持汽油监督管理的有效、全面开展，为国家和地方有关职能部门加强成品油质量监督管理提供了技术保障；能够维护汽油销售者、消费者的权益，有效制止不法分子从中获取暴利，有效避免不合格汽油产品流入消费市场，能够强有力地推进成品油质量升级。

**二、制定标准原则**

标准编制遵循“先进性，实用性，统一性，规范性”的原则，按照GB/T 1.1-2009标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》进行编制。

**三、标准制定的进程**

本标准编制工作由延安油气产品质量检验检测有限责任公司承担。编制小组在查阅有关文献、资料和调研的基础上，收集样品1000余份，完成了各项试验和验证工作，于2024年7月形成了《车用汽油快速检测方法 近红外光谱法》征求意见稿，计划向有关科研院所、生产单位和使用单位征求意见。2024年8月计划发出《车用汽油快速检测方法 近红外光谱法》地方标准制定意见征求函/表10-20份，根据反馈意见对标准文本进行修改和总结，形成标准送审稿初稿。计划于2024年9月下旬，编制小组编制完成最终的标准送审稿等材料。计划于2024年10月，召开标准审查会，专家对标准送审稿进行审查，工作组根据修改意见对标准就行修改形成标准报批稿。

**四、制定标准的依据**

本中心在充分收集、认真研究相关标准及资料的基础上，结合本实验室的条件和本实验方法的技术特点，对车用汽油的近红外光谱测定法进行探索，在考察了方法的相关系数、精密度、准确度及应用范围的前提下，通过反复研究和分析，建立了车用汽油的近红外光谱快速检测方法，对本标准进行准确性和重复性实验，均符合要求。

**五、主要实验（或验证）情况**

近红外光谱法是通过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。因此，近红外分析方法的核心是建立定标模型，定标模型需要的样品数目要足够多，能统计确定光谱变量与待校正组分浓度或性质之间的关系，定标集样

品数目至少500个，通常不少于6k（k为PLS的主因子数）。

本项目组自2022年5月以来，开始车用汽油的定标模型的建立与验证工作，样品来源包括炼油企业、各社会加油站及中石油中石化加油站，采集样品量上万批次，基本覆盖了陕西省车用汽油的牌号及加工工艺。采集样品的质量指标能够覆盖GB 17930《车用汽油》中要求的质量指标，具有代表性。

本标准采用傅立叶变换近红外光谱仪进行车用汽油的快速检测方法进行实验验证工作，包括快速项目的选择和定标模型的建立维护等内容；对建立的定标模型进行了实验验证，考察了方法的准确性；进行了方法的精密度试验研究，并进行了2个实验室之间的比对试验。

1. **试验仪器条件的确定**

采用的傅立叶变换近红外光谱仪应符合GB/T 29858要求，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。化学计量学软件至少含 PLS（偏最小二乘法）多元校正算法，分析软件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并出具置信度值以保障定标模型预测的可靠性。

按照仪器操作手册设定仪器参数，扫描波长范围：8800 cm-1～4400cm-1；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。

1. **定标模型建立**

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和合频，以透射或反射方式获取在近红外区的吸收光谱。根据此原理，选取研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇含量、密度等项目作为车用汽油的快速检测项目。

**2.1 定标样品集的确定**

从炼油企业和加油站收集的样品都具有研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、密度等指标，可直接作为定标样品集用来建立定标模型，但是却没有甲醇等指标含量，因此无法建立相关的定标模型。为充分完善定标模型，项目组在车用汽油中添加甲醇来建立相关的定标模型。考虑到甲醇为车用汽油中不得人为添加的添加剂，因此配置浓度范围为0.2%～2.5%（质量分数），分别选择了不同炼油企业的500个车用汽油样品来配制定标样品集。

**2.2定标模型的建立**

利用化学计量学软件，建立各项质量指标与光谱数据关系的定标模型，定标模型的相关系数(R2)和统计偏差。研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇含量、密度等指标的统计偏差较小，表明定标模型的数据大多集中在它的实际值附近；相同的相关系数均大于0.95，表明线性相关系也较好。

1. **定标模型验证**

近红外定量模型的适用范围和可靠性完全依赖于校正集样品的代表性和化学数据的准确性。为了确认所建立的模型能否对实际样品进行准确地预测分析，需要对所建立的模型进行验证。选取了具有代表性的10批次车用汽油样品作为验证样品集，对建立的定标模型进行验证。表3列出了车用汽油的近红外光谱测定值、标准测定值及其偏差。标准测定值是按照车用汽油产品标准中规定的方法标准进行测定得出，因此若近红外光谱测定值与标准测定值的偏差符合方法标准中规定了再现性，即认为定标模型测定准确定好。

表2为GB 17930《车用汽油》产品标准中规定的各方法标准的重复性和再现性。从表3数据可以看出：研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇含量、密度等各项质量指标的偏差范围均能满足表1中的再现性要求，可见建立的定标模型准确性较好，能够满足快速检测。

表1车用汽油各项质量指标重复性和再现性

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 项目 | 标准 | 重复性 | 再现性 |
| 研究法辛烷值 | GB/T 5487 | 0.2 | 0.7 |
| 马达法辛烷值 | GB/T 503 | 0.2 | 0.9 |
| 抗爆指数 | GB/T 503、GB/T 5487 | 0.2 | 0.8 |
| 芳烃含量/%（体积分数） | GB/T 30519 | 0.6 | 1.4 |
| GB/T 11132 | 1.3 | 3.7 |
| 烯烃含量/%（体积分数） | GB/T 30519 | 0.8 | 2.0 |
| GB/T 11132 | 1.0 | 3.0 |
| 苯含量/ %（体积分数） | GB/T 30519 | 0.03 | 0.07 |
| SH/T 0713 | 0.04 | 0.18 |
| SH/T 0693 | 0.0265 | 0.1229 |
| 氧含量/ %（质量分数） | NB/SH/T 0663 | 0.02 | 0.09 |
| 密度/(g/cm3) | SH/T 0604 | 0.4 | 1.5 |
| GB/T 1884 | 0.5 | 1.2 |

表2 定标模型验证结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 牌号 | 研究法辛烷值 | | | 抗爆指数 | | | 芳烃含量/%（体积分数） | | | 烯烃含量/%（体积分数） | | | 苯含量/ %（体积分数） | | | 氧含量/ %（质量分数） | | |
| /号 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 |
| 1 | 92 | 92.5 | 92.5 | 0.0 | 86.8 | 87.1 | 0.3 | 33.3 | 31.6 | 1.7 | 15.0 | 15.8 | -0.8 | 0.41 | 0.34 | -0.07 | 1.67 | 1.66 | -0.01 |
| 2 | 95 | 96.1 | 95.9 | 0.2 | 90.2 | 90.5 | 0.3 | 27.2 | 26.4 | 0.8 | 13.3 | 13.2 | 0.1 | 0.31 | 0.3 | -0.01 | 1.97 | 2.19 | 0.22 |
| 3 | 92 | 92.4 | 92.5 | -0.1 | 86.8 | 87.2 | 0.4 | 32.3 | 31.1 | 1.2 | 15.1 | 16.0 | -0.9 | 0.39 | 0.4 | 0.01 | 1.38 | 1.4 | 0.02 |
| 4 | 95 | 96.2 | 95.9 | 0.3 | 90.2 | 90.6 | 0.3 | 31.8 | 31.4 | 0.4 | 13.5 | 13.2 | 0.3 | 0.32 | 0.33 | 0.01 | 2.24 | 2.27 | 0.03 |
| 5 | 92 | 92.4 | 92.4 | 0.0 | 86.5 | 86.6 | 0.1 | 32.9 | 32.1 | 0.8 | 14.2 | 14.8 | -0.6 | 0.31 | 0.33 | 0.02 | 1.75 | 1.73 | -0.02 |
| 6 | 95 | 96.0 | 95.8 | 0.2 | 90.0 | 90.2 | 0.2 | 28.2 | 28.0 | 0.2 | 13.5 | 12.7 | 0.8 | 0.38 | 0.41 | 0.03 | 2.22 | 2.23 | 0.01 |
| 7 | 95 | 96.1 | 95.9 | 0.2 | 90.1 | 90.4 | 0.3 | 28.8 | 28.6 | 0.2 | 12.3 | 12.4 | -0.1 | 0.31 | 0.33 | 0.02 | 2.1 | 2.13 | 0.03 |
| 8 | 95 | 96.0 | 95.9 | 0.1 | 90.1 | 90.3 | 0.2 | 29.6 | 29.7 | -0.1 | 12.2 | 11.9 | 0.3 | 0.24 | 0.3 | 0.06 | 2.06 | 2.18 | 0.12 |
| 9 | 95 | 96.1 | 95.9 | 0.2 | 89.9 | 90.1 | 0.2 | 28.7 | 28.4 | 0.3 | 11.7 | 12.4 | -0.7 | 0.39 | 0.41 | 0.02 | 1.99 | 1.88 | -0.11 |
| 10 | 95 | 96.2 | 95.9 | 0.3 | 90.1 | 90.2 | 0.1 | 28.2 | 27.0 | -1.2 | 11.7 | 11.6 | 0.1 | 0.38 | 0.41 | 0.03 | 2.38 | 2.41 | 0.03 |

表2 定标模型验证结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 牌号/号 | 氧含量/ %（质量分数） | | | 甲醇/ %（质量分数） | | | 密度/(kg/m3) | | |
| 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 | 标准测定值 | 近红外测定值 | 偏差 |
| 1 | 92 | 1.80 | 1.79 | -0.01 | 0.196 | 0.200 | 0.005 | 744.72 | 743.7 | -1.02 |
| 2 | 92 | 1.46 | 1.5 | 0.04 | 0.197 | 0.220 | 0.024 | 743.40 | 744.0 | 0.60 |
| 3 | 92 | 1.48 | 1.51 | 0.03 | 0.202 | 0.223 | 0.021 | 736.48 | 736.5 | 0.02 |
| 4 | 92 | 1.50 | 1.47 | -0.03 | 0.209 | 0.171 | -0.038 | 737.89 | 738.0 | 0.16 |
| 5 | 92 | 1.44 | 1.42 | -0.02 | 0.217 | 0.154 | -0.062 | 738.02 | 739.2 | 1.18 |
| 6 | 92 | 1.94 | 1.95 | 0.01 | 0.220 | 0.276 | 0.057 | 740.78 | 739.7 | -1.08 |
| 7 | 92 | 1.47 | 1.47 | 0.00 | 0.223 | 0.241 | 0.018 | 744.72 | 743.7 | -1.02 |
| 8 | 92 | 1.45 | 1.47 | 0.02 | 0.232 | 0.263 | 0.031 | 738.17 | 739.2 | 1.03 |
| 9 | 92 | 1.38 | 1.37 | -0.01 | 0.301 | 0.278 | -0.024 | 741.75 | 741.2 | -0.56 |
| 10 | 92 | 1.97 | 2.00 | 0.03 | 0.307 | 0.337 | 0.030 | 740.68 | 740.4 | -0.28 |

1. **精密度实验**

分别选取92、95、98牌号的车用汽油3批次，平行测定6次，进行研究法辛烷值、苯含量、芳烃含量、烯烃含量、氧含量、甲醇、密度等指标的重复性试验，测得标准偏差如表4所示。

表4-1 重复性实验结果

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | | MTBE/ %（质量分数 | 芳烃含量/%(体积分数） | 烯烃含量/%（体积分数） | 苯含量/ %（体积分数） | 氧含量/ %（质量分数） |
| 92号 | 近红外测定值 | 5.99  6.07  6.00  6.16  6.04  6.18 | 30.03  30.22  30.18  30.14  30.16  29.55 | 12.75  13.19  13.06  13.04  12.85  13.03 | 0.33  0.33  0.33  0.31  0.32  0.31 | 1.43  1.41  1.42  1.41  1.42  1.43 |
| 标准偏差 | 0.08 | 0.25 | 0.16 | 0.01 | 0.01 |
| 95号 | 近红外测定值 | 9.02 | 26.32 | 10.28 | 0.62 | 2.12 |
| 8.99 | 25.88 | 10.17 | 0.62 | 2.13 |
| 8.92 | 26.15 | 10.29 | 0.61 | 2.12 |
| 10.11 | 26.06 | 10.36 | 0.61 | 2.13 |
| 10.05 | 26.23 | 10.20 | 0.63 | 2.12 |
| 10.16 | 26.20 | 10.10 | 0.63 | 2.14 |
| 标准偏差 | 0.07 | 0.15 | 0.10 | 0.01 | 0.01 |
| 98号 | 近红外测定值 | 10.22 | 26.14 | 12.18 | 0.63 | 1.50 |
| 10.17 | 26.14 | 12.22 | 0.64 | 1.50 |
| 10.20 | 26.31 | 11.96 | 0.62 | 1.51 |
| 10.21 | 26.06 | 11.82 | 0.63 | 1.51 |
| 10.26 | 26.56 | 11.91 | 0.63 | 1.52 |
| 10.20 | 26.18 | 12.16 | 0.64 | 1.51 |
| 标准偏差 | 0.03 | 0.18 | 0.17 | 0.01 | 0.01 |

**5.结论**

通过定标模型的相关系数(R2)和统计偏差分析以及定标模型验证试验，研究法辛烷值、芳烃含量、烯烃含量、苯含量、氧含量、甲醇、密度等指标的定标模型准确性好；验证样品通过定标模型检测的数据满足表3中GB 17930《车用汽油》产品标准中规定的各方法标准的再现性。综合考虑，认为本标准能够满足车用汽油快速检测的需要，各项技术指标均符合要求，具有较好的准确性和可靠性。

**六、预期社会经济效益**

本标准的制定，能够快速判定汽油产品质量的合格性，可节约抽检费用，有更多的财力支持汽油监督管理的有效、全面开展，为国家和地方有关职能部门加强成品油质量监督管理提供了技术保障；能够维护汽油销售者、消费者的权益，有效制止不法分子从中获取暴利，有效避免不合格汽油产品流入消费市场，能够强有力地推进成品油质量升级。