

DB37

山 东 省 地 方 标 准

DB 37/T 3638—2019

车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

Rapid Detection Method of automobile diesel fuels
Near Infrared Spectrometry

2019 - 08 - 06 发布

2019 - 09 - 06 实施

山东省市场监督管理局

发 布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由山东省市场监督管理局提出并监督实施。

本标准起草单位：山东省产品质量检验研究院、山东海科化工集团有限公司、济南弗莱德科学仪器有限公司、山东汇丰石化集团有限公司、山东金诚石化集团有限公司、东营联合石化有限责任公司、东营齐润化工有限公司。

本标准主要起草人：夏攀登、邹惠玲、郑金凤、张爱、赵伟梦、张瑞华、仇士磊、张爱宏、姚若纳、王学峰、孙长友、董海龙。

本标准为首次发布。

车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

1 范围

本标准规定了采用近红外光谱法测定车用柴油多环芳烃含量、凝点、冷滤点、十六烷值、十六烷指数和密度的方法。

本标准适用于车用柴油质量指标的快速检测。

2 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 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 11139 馏分燃料十六烷指数计算法

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

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 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 0694 中间馏份燃料十六烷指数计算法(四变量公式法)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品集 sample set

具有代表性的、能够覆盖质量指标范围的样品集合。

3.2

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。

3.3

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。

3.4

定标模型验证 calibration model validation

使用验证样品验证定标模型预测值与参考值之间一致性的过程。

3.5

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，多元校正通过化学计量学软件来实现。

4 原理

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。

5 试剂

样品池冲洗溶剂：石油醚（60℃～90℃），分析纯。

6 仪器

6.1 近红外光谱仪：采用傅立叶变换近红外光谱仪。近红外光谱的有效波长区间应包括 $12\,500\text{ cm}^{-1}$ ～ $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，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/秒。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，能够满足相应光谱技术指标的其他仪器也可采用。

6.2 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。

7 定标模型的建立和验证

7.1 仪器准备

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波长范围： $12\,500\text{ cm}^{-1}$ ～ $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ，按选择的波长范围进行设定；

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。

7.2 定标样品集选择

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。

7.3 定标样品标准测定值

按照表1规定的标准方法，测定定标样品集的各项质量指标。

表1 标准试验方法

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

7.4 光谱数据采集

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 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是否满足参考标准方法的再现性进行评价，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 %。

7.6 定标模型验证

使用定标样品集外的样品验证定标模型的准确性和重复性，验证样品量应不少于20个，应用7.5建立的定标模型进行检测，采用8.3规定方法测定其标准测定值，近红外光谱法与标准方法的测定结果之差应满足表2准确性要求。

7.7 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。

8 样品测定

- 8.1 样品分析前应在室温 23 ℃±5 ℃下恒定。
- 8.2 按照 7.4 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。
- 8.3 每个样品平行测定两次，并计算平均值。

9 结果报告

- 9.1 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。
- 9.2 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。
- 9.3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

10 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。

11 准确性

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。

表2 车用柴油各项质量指标再现性和准确性

项 目	重复性	准确性
多环芳烃含量（质量分数）/%	1.0	同 SH/T 0806 再现性
凝点/℃	2.0	4.0
冷滤点/℃	1.0	同 SH/T 0248
十六烷值	1.0	4.8
十六烷指数	1.0	2.0
密度/(kg/m³)	0.5	1.2