

DB54

西藏自治区地方标准

DB54/T 0476—2025

车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

2025 - 06 - 07 发布

2025 - 07 - 07 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理	2
5 试剂	2
6 仪器	2
7 定标模型的建立和验证	2
8 样品测定	3
9 结果报告	4
10 重复性	4
11 再现性	4

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。

本标准由西藏自治区市场监督管理局提出并归口。

本文件起草单位：西藏自治区产品质量监督检验所〔国家市场监督管理总局重点实验室（高原成品油质量安全）〕、上海交通大学、四川省产品质量监督检验检测院、中国石油天然气股份有限公司西藏销售分公司、中国石化销售股份有限公司西藏石油分公司、那曲市检验检测中心、上海石博科技有限公司。

本文件主要起草人：朱浙辉、邵强、韩东、任婷、陈红吉、次仁卓嘎、徐元晶、罗笑娟、彭光华、何海、万杰文、李铭、毛佳伟、张斌、程亮、李建国、程明、琼达、薛德利、金美洛布、德庆央宗、刘向宁。

车用柴油快速检测方法 近红外光谱法

1 范围

本文件规定了采用近红外光谱法快速检测车用柴油多环芳烃含量、凝点、冷滤点、十六烷值、十六烷指数的检测方法。

本文件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 510 石油产品凝点测定法
- GB/T 11139 馏分燃料十六烷指数计算法
- GB/T 25963 含脂肪酸甲酯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
- GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则
- NB/SH/T 0248 柴油和民用取暖油冷滤点测定法
- NB/SH/T 0606 中间馏分烃类组成的测定 质谱法
- NB/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 中间馏分燃料十六烷指数计算法(四变量公式法)
- DB54/T 0321 高海拔地区柴油十六烷值的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品集

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

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

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

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

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。在本文件中，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 12500 cm^{-1} ~4000 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，采用置信度等相关指标来识别异常样品。

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：12500 cm^{-1} ~4000 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

序号	项目	试验方法
1	多环芳烃含量	NB/SH/T 0606或NB/SH/T 0806或GB/T 25963

表 1 标准试验方法（续）

序号	项目	试验方法
2	凝点	GB/T 510
3	冷滤点	NB/SH/T 0248
4	十六烷值	DB54/T 0321
5	十六烷指数	SH/T 0694或GB/T 11139

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）。

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

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。

各参数单位同表1中试验方法的单位。

在定标模型建立过程中需要检测并删除外界点（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7.3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，宜每半年一次升级维护。

8 样品测定

8.1 样品分析前应在室温 $23^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 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。

8.4 测定结束后，冲洗样品池。

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应符合表2要求。

11 再现性

由不同操作者，在不同实验室，使用不同仪器，对同一样品测定的两个试验结果之差应符合表2要求。

表 2 车用柴油各项质量指标重复性和再现性

序号	项目	重复性	再现性
1	多环芳烃含量	同NB/SH/T 0806重复性	同NB/SH/T 0806再现性
2	凝点	同GB/T 510重复性	同GB/T 510再现性
3	冷滤点	同NB/SH/T 0248重复性	同NB/SH/T 0248再现性
4	十六烷值	同DB54/T 0321重复性	同DB54/T 0321偏差
5	十六烷指数	同SH/T 0694重复性	同SH/T 0694精密度