

ICS 75.160.20

E31

团体标准

T/ZLGL XXXX -2025

成品油快速筛查技术规范 第4部分：车用柴油快速检测 近红外光谱法

Technical Specification for Rapid Screening of Refined Oil

Part 4: rapid determination of automotive diesel — Near infrared spectroscopy

2025-XX-XX 发布

2025-XX-XX 实施

云南省质量管理学会 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这些专利的责任。

本文件由云南省产品质量监督检验研究院提出。

本文件由云南省质量管理学会归口。

本文件起草单位：云南省产品质量监督检验研究院等。

本文件主要起草人：略。

车用柴油快速检测 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汽油的术语和定义、方法概要、仪器、取样、校正模型建立和验证、样品测定、结果报告、精密度等内容。

本文件适用于车用柴油中十六烷值、十六烷指数、多环芳烃、密度、凝点、冷滤点的快速检测。

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 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 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)
GB/T 4756 石油液体手工取样法
GB 19147 车用柴油
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
SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）
SH/T 0694 中间馏分燃料十六烷指数算法（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

校正集样品 calibration samples

具有代表性的、用来建立校正模型的样品集合，其成分浓度或数据性质已知且能够覆盖质量指标范围。

3.2

标准方法 standard method

用于测定校正样品和验证样品质量指标的国家标准或行业标准试验方法。

3.3

参考值 reference values

用标准方法测定的校正样品或验证样品成分浓度或性质数据。

3.4

多元校正 multivariate calibration

用一个以上波长或频率，建立一组校正样品的浓度或性质与吸收光谱之间关系（模型）的过程。

注1：利用建立的多元校正模型和未知试样的光谱，得到未知试样的组分浓度或性质的预测值。

注2：本标准采用偏最小二乘法（PLS）进行多元校正。

3.5

校正模型 calibration model

表达一组样品的成分浓度或性质与其光谱之间关联关系的数学表达式。

3.6

校正标准误差 standard error of calibration; SEC

在多元校正中用来评价模型的预测能力，采用校正样品参考值和预测值计算的标准误差。

3.7

验证集样品 validation samples

用来验证模型性能的样品，其成分浓度或数据性质已知。

3.8

校正模型验证 calibration model validation

用验证样品来检验校正模型预测值与参考值之间一致性的过程。

3.9

异常值 outliers

因含有极端组成，致使其光谱不具代表性，在建模过程中表现为杠杆值较大，对模型结果有强烈影响的高杠杆值样品对应的数据点，或因数据测定误差较大或数据录入错误等原因，模型预测值与参考值具有显著性差异的样品对应的数据点。

3.10

置信度 confidence level

表被测样品近红外光谱与校正模型差异的量化指标。

4 方法概要

4.1 本文件方法基于近红外分子光谱信息作为多元校正的因变量信息进行分析。其分析原理是，近红外光谱主要为含氢基团（X-H）倍频和合频的吸收。样品成分浓度或性质变化与对应的分子光谱变化之间存在着相关关系，基于这一相关关系，采用多元校正算法建立校正模型，应用校正模型和未知样品光谱实现定量预测未知样品一种或多种成分浓度或性质的一种快速分析方法。

4.2 收集足够数量的具有代表性的车用柴油样品，采集样品近红外光谱，采用GB 19147规定的试验方法测定其十六烷值、十六烷指数、多环芳烃、密度、凝点和冷滤点指标的参考值。选择合适的校正样品和验证样品分别组成校正集和验证集。选择合适的数据预处理方法、建模波长和化学计量学可提供的多元校正算法建立校正模型。利用验证样品进行校正模型验证，如果校正模型有效且模型的预测能力满足实际需求，则模型建立完毕；否则，检查模型建立中的每个步骤，选择其他算法或建模条件，重新建立校正模型，直至模型符合要求。

5 仪器

5.1 近红外光谱仪

波数范围 12500cm⁻¹~4000cm⁻¹，光谱分辨率优于 2cm⁻¹，波数准确度优于±0.03cm⁻¹，波数重复性优于 0.05cm⁻¹，扫描速度优于 5 次/s。

5.2 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，保障模型预测的可靠性。

6 试剂和材料

样品池冲洗溶剂：石油醚（60℃~90℃），分析纯。

7 取样

按照GB/T 4756规定的相关步骤和要求取样。

8 校正模型建立和验证

8.1 仪器准备

8.1.1 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。

8.1.2 仪器工作参数设置

按照仪器操作手册设定仪器参数。测定校正集样品、验证集样品和待测试样的光谱时，仪器参数应一致。

8.2 校正集样品选择

校正集样品用于建立校正模型，应符合下列要求：

- a) 建立校正模型的样品应具有代表性，应覆盖不同牌号、不同来源具有代表性的车用柴油；
- b) 校正集中的样品应包含使用该模型预测的未知样品中可能存在的所有化学成分，能够覆盖使用该校正模型预测未知样品中遇到的样品特性；
- c) 校正集的化学成分浓度范围应涵盖使用该模型预测未知样品中可能遇到的浓度范围；
- d) 在未知样品测定过程中，如果有不在校正模型范围内的样品，需要及时添加到校正样品集中，以扩大校正模型的适用范围；
- e) 在光谱与性质的数学关系比较复杂时，需要收集更多的样品来解释光谱与性质的关系。

8.3 参考值测定

校正样品集和验证样品集的车用柴油各项性质试验方法见表1。应尽可能缩短从采样到参考值的测量时间，避免样品存放时间过长使组成发生改变。测试结果的精密度应当满足表1规定的要求。

表 1 车用柴油各项质量指标的试验方法和精密度要求

项 目	标准方法	重复性	再现性
十六烷值	GB/T 386	0.9	4.3

十六烷指数	SH/T 0694	——	——
多环芳烃含量（质量分数），%	NB/SH/T 0606	0.24($X^{0.28}$)	0.54($X^{0.41}$)
密度（20℃），kg/m ³	SH/T 0604	0.2	0.5
	GB/T 1884	0.5	1.2
凝点，℃	GB/T 510	2.0	4.0
冷滤点，℃	NB/SH/T 0248	1.2-0.027X	3.0-0.060X

8.4 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。

8.5 校正模型建立

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校正模型，应符合 GB/T 29858 要求。用校正集的校正标准误差（SEC）评价校正模型的准确性，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 ——校正样品集第 i 个样品标准方法测定值；

$\hat{y}_{i,c}$ ——校正样品集第 i 个样品的指标预测值；

n ——校正集样品数目。

在校正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筛除，异常值不得超过校正样品集的 10%。

8.6 校正模型验证

采用校正模型对一组已知参考值的样品（验证样品集）进行预测，将预测结果与参考值进行比较，近红外光谱法与各指标标准方法的测定结果之差在表 1 再现性范围内的验证集样品数超过总样品数的 95%，则认为模型验证通过。

8.7 校正模型维护

校正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校正模型样品集，应由省级及以上具备 GB 19147 检验资质的检测机构进行校正模型的定期验证，建议每半年一次。

9 样品测定

9.1 样品分析前应在 23℃±5℃ 下恒定。

9.2 按照 8.4 要求采集待测样品的近红外光谱，应用校正模型对光谱进行分析，得出各质量指标的测定结果和置信度。

9.3 每个样品平行测定两次，并计算平均值。

10 结果报告

- 10.1 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。
- 10.2 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。
- 10.3 测定结果的有效位数与标准试验方法一致。

11 精密度

11.1 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。

11.2 准确性

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。

表 2 车用柴油各项质量指标的重复性和准确性

项 目	标准方法	重复性	准确性
十六烷值	GB/T 386	1.0	4.8
十六烷指数	SH/T 0694	1.0	4.8
多环芳烃含量（质量分数），%	NB/SH/T 0606	1.0	同 NB/SH/T 0606 再现性
密度（20℃），kg/m³	SH/T 0604	0.2	0.5
	GB/T 1884	0.5	1.2
凝点，℃	GB/T 510	2.0	4.0
冷滤点，℃	NB/SH/T 0248	2.4	同 NB/SH/T 0248 再现性