

T/CAQI

中国质量检验协会团体标准

T/CAQI 234—2021

车用乙醇汽油（E10）快速筛查技术规范

Technical specification for rapid screening of motor vehicle ethanol gasoline (E10)

2021-11-26 发布

2021-12-01 实施

中国质量检验协会 发布

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 快速筛查技术要求.....	2
5 取样.....	2
6 快速筛查方法.....	2
6.1 硫含量测定.....	2
6.2 密度测定.....	3
6.3 苯胺类化合物、酯类化合物、甲缩醛测定.....	3
6.4 氯含量测定.....	3
6.5 硅含量测定.....	3
6.6 抗爆性、乙醇含量、其他有机含氧化合物含量、苯含量、芳烃含量、烯烃含量测定.....	3
7 方法验证.....	5
8 车辆.....	5
9 快速筛查结果处理和报告.....	5

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。

本文件由山东省产品质量检验研究院提出并主要起草。

本文件由中国质量检验协会归口。

本文件起草单位：山西省检验检测中心、北京易兴元石化科技有限公司、宁夏计量质量检验检测研究院、淄博市产品质量检验研究院、辽宁省检验检测认证中心、浙江方圆检测集团股份有限公司、泰安市天正检测中心有限公司、上海市质量监督检验技术研究院、重庆市计量质量检测研究院、济南市产品质量检验院、湖南省产商品质量检验研究院、国家石油石化产品质量监督检验中心（广东）、河南省产品质量监督检验院、济南弗莱德科技有限公司、上海石博科技有限公司、北京市产品质量监督检验院、新疆维吾尔自治区产品质量监督检验研究院、吉林省产品质量监督检验院、天津市产品质量监督检测技术研究院、天津市石油化工仪器有限公司、斯坦德检测集团股份有限公司。

本文件起草人：邹惠玲、侯大庆、张斌、杜伯会、郑金凤、夏攀登、边晖、范成恩、刘伟、宋文涛、戴帅、王子、肖军、鲁冰、戴锡康、龚迎昆、李红俊、李财虎、沈玉柱、杨家林、张洁、蒲伟、彭璐、滕江波、耿再新、翟中华、刘伟、王爱冬、张大亮、董海平、龙梅、赵家雄、段卫宇、王丽娜、马云龙、刘惠言、廖上富、吕玉平、闻环、李茂华、张兴军、徐理军、莫征杰、仇士磊、吕晓东、邵秋风、蔡宇峰、钱洋、赵纪辉、王锦明。

本文件版权为中国质量检验协会所有，除了用于国家法律或事先得到中国质量检验协会的许可外，不得以任何形式或任何手段复制、再版或使用本文件及其章节，包括电子版、影印件，或发布在互联网及内部网络等。

车用乙醇汽油（E10）快速筛查技术规范

1 范围

本文件规定了车用乙醇汽油（E10）快速筛查技术要求、取样、快速筛查方法、方法验证、车辆及结果处理和报告等内容。

本文件适用于车用乙醇汽油（E10）的快速筛查。

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 503 汽油辛烷值的测定 马达法

GB/T 4756 石油液体手工取样法

GB/T 5487 汽油辛烷值的测定 研究法

GB 18351 车用乙醇汽油（E10）

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

GB/T 30519 轻质石油馏分和产品中烃族组成和苯的测定 多维气相色谱法

GB/T 33648 车用汽油中典型非常规添加物的识别与测定 红外光谱法

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）

SH/T 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）

NB/SH/T 0663 汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

SH/T 0693 汽油中芳烃含量测定法（气相色谱法）

SH/T 0797 点燃式发动机燃料中苯含量的测定 中红外光谱法

NB/SH/T 0842 轻质液体燃料中硫含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

NB/SH/T 0977 轻质油品中氯含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

NB/SH/T 0993 汽油及相关产品中硅含量的测定 单波长色散 X 射线荧光光谱法

ASTM D5845 使用红外光谱法测定汽油中甲基叔丁基醚、乙基叔丁基醚、甲基叔戊基醚、异丙醚、甲醇、乙醇和叔丁醇的标准试验方法（Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and *tert*-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

校正样品 calibration samples

用于建立校正模型的一组样品。采用参考方法测定校正集样品的质量指标，在校正过程中，选择适当的多元校正方法关联质量指标与吸收光谱数据。

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

验证样品 validation samples

用来验证校正模型分析精度的一组样品，不属于校正集样品。通过比较验证集样品的模型预测值与参考方法测定值的偏差，来检验模型的性能。

3.5

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。

3.6

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。在本文件中，多元校正通过化学计量学软件来实现。

3.7

置信度 confidence value

表征被测样品近红外光谱与定标模型差异的量化指标。

4 快速筛查技术要求

车用乙醇汽油（E10）快速筛查技术要求见表1。

表1 车用乙醇汽油（E10）快速筛查技术要求

项目		质量指标			
		89 号	92 号	95 号	98 号
抗爆性：					
研究法辛烷值（RON）	不小于	89	92	95	98
抗爆指数（RON+MON）/2	不小于	84	87	90	93
硫含量/（mg/kg）	不大于	10			
乙醇含量（体积分数）/%		10.0±2.0			
其他有机含氧化合物含量（质量分数）/%	不大于	0.5			
苯含量（体积分数）/%	不大于	0.8			
芳烃含量（体积分数）/%	不大于	35			
烯烃含量（体积分数）/%	不大于	（VIA）18、（VIB）15			15
密度（20℃）/（kg/m ³ ）		720~775			
苯胺类化合物（质量分数）/%	不大于	0.3			
酯类化合物（质量分数）/%	不大于	0.3			
甲缩醛（质量分数）/%	不大于	0.3			
氯含量/（mg/kg）	不大于	2			
硅含量/（mg/kg）	不大于	2			

5 取样

5.1 加油机油枪取样：对待测样品的加油枪放出4 L后，再抽取（200 mL~300 mL）×2份，用于检验和留样。

5.2 油罐取样：上、中、下三点等量取样并混合均匀，样品数量不少于600 mL，分成2份用于检验和留样。

5.3 其他取样地点或有争议时，按照GB/T 4756进行。

6 快速筛查方法

6.1 硫含量测定

按SH/T 0689规定执行，也可采用NB/SH/T 0842进行测定。

6.2 密度测定

按SH/T 0604规定执行。

6.3 苯胺类化合物、酯类化合物、甲缩醛测定

按GB/T 33648规定执行。

6.4 氯含量测定

按NB/SH/T 0977规定执行。

6.5 硅含量测定

按NB/SH/T 0993规定执行。

6.6 抗爆性、乙醇含量、其他有机含氧化合物含量、苯含量、芳烃含量、烯烃含量测定

6.6.1 测定方法

抗爆性（研究法辛烷值、马达法辛烷值、抗爆指数）、乙醇含量、其他有机含氧化合物含量、芳烃含量、烯烃含量、苯含量采用近红外光谱法进行测定，本方法不适用于仲裁检验。苯含量也可采用 SH/T 0797 进行测定，乙醇含量和其他有机含氧化合物含量也可采用 ASTM D5845 进行测定。

6.6.2 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，通过偏最小二乘法等现代化学计量学方法，建立车用乙醇汽油（E10）产品的近红外光谱与其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研究法辛烷值、马达法辛烷值、抗爆指数、芳烃含量、烯烃含量、苯含量、氧含量和甲醇含量的快速测定。

6.6.3 仪器与设备

6.6.3.1 近红外光谱仪

采用傅立叶变换近红外光谱仪，配备具有平面镜电磁驱动干涉功能的动态准直干涉仪。近红外光谱的有效波数区间应包括 $12500\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，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/s 。

6.6.3.2 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，具备识别样品与定标模型的匹配性和特异性的功能。

6.6.3.3 具有分析车用乙醇汽油（E10）产品的可靠定标模型，且技术参数配置满足分析需求的其他近红外光谱仪均可使用。

6.6.4 试剂

样品池冲洗溶剂：石油醚（ $60\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），分析纯。

6.6.5 定标模型建立和验证

6.6.5.1 仪器准备

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波数范围： $12500\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，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。

6.6.5.2 定标模型样品选择

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乙醇汽油（E10），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。

6.6.5.3 定标模型样品测定

按照表2规定的标准方法，测定定标样品集的各项质量指标。

表2 标准试验方法

项目	标准方法
研究法辛烷值	GB/T 5487
马达法辛烷值	GB/T 503
抗爆指数	GB/T 5487、GB/T 503
乙醇含量	NB/SH/T 0663
其他有机含氧化合物含量	NB/SH/T 0663
苯含量	SH/T 0693
芳烃含量	GB/T 30519
烯烃含量	GB/T 30519

6.6.5.4 定标模型样品光谱测量

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。

6.6.5.5 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 —一定标样品集第*i*个样品标准方法测定值;

$\hat{y}_{i,c}$ —一定标样品集第*i*个样品的指标预测值;

n—一定标样品数目。

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%。

6.6.5.6 定标模型验证

6.6.5.6.1 定标模型适应性

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100个且来源不少于5家单位,并覆盖各个项目的质量指标范围,置信度80%以上的样品数量不低于总样品量的90%为数据库的适应性合格。

6.6.5.6.2 定标模型与置信度准确性

从验证定标模型适应性的样品中筛选出置信度80%以上的样品,应用6.6.5.5建立的定标模型进行检测,采用6.6.5.3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3准确性要求,准确性符合要求的数据数量不低于样品总量的95%为置信度准确性验证合格。

6.6.5.6.3 定标模型不合格判断准确性

以掺配方式获取10个以上不合格样品,并使用定标模型进行检测,不合格样品如置信度在80%以下,需要检测出不合格项为置信度判断验证准确;

使用定标模型进行检测,置信度在80%以上,则与标准方法的测定结果计算比对,近红外光谱法与标准方法的测定结果之差满足表3准确性要求为判断合格。

6.6.5.7 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1次。

6.6.6 样品测定

6.6.6.1 样品分析前应在室温 23℃±5℃下恒定。

6.6.6.2 按照 6.6.5.4 测量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。

6.6.6.3 每个样品平行测定两次，并计算平均值。

6.6.7 结果报告

6.6.7.1 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。

6.6.7.2 样品检测结果置信度值小于 80%，则认为可疑，必须按照表 2 规定的标准试验方法进行测定。

6.6.7.3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

6.6.8 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 3 所列数值。

6.6.9 准确性

近红外光谱法的测定结果，与按照表 2 所列的标准方法的测定结果之差不应超过表 3 所列数值。

表 3 车用乙醇汽油（E10）各项质量指标再现性和准确性

项目	重复性	准确性
研究法辛烷值	0.2	0.7
马达法辛烷值	0.2	0.7
抗爆指数	0.2	0.7
乙醇含量（体积分数）/%	0.24	同 NB/SH/T 0663 再现性
其他有机含氧化合物含量（质量分数）/%	0.04	同 NB/SH/T 0663 再现性
苯含量（体积分数）/%	0.03	0.18
芳烃含量（体积分数）/%	0.8	同 GB/T 30519 再现性
烯烃含量（体积分数）/%	0.5	同 GB/T 30519 再现性

7 方法验证

7.1 为保障快速筛查方法的准确性，应由具备 GB 18351 检验资质的国家质检中心或省级质检机构进行验证，至少每半年一次。

7.2 采用快速筛查方法与 GB 18351 标准规定的方法进行对比试验来评估，评估结果应满足方法标准中再现性的要求。

8 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。

9 快速筛查结果处理和报告

9.1 快速筛查结果符合表 1 技术要求，则样品不合格的风险极低，快速筛查结果合格，出具快速筛查报告。

9.2 快速筛查结果有一项或一项以上不符合表 1 技术要求，则样品不合格的风险极高，快速筛查结果可疑，按 GB 18351 规定进行检验。