

团 体 标 准

T/CAQI 235—2021

柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32)快速筛查技术规范

Technical specification for rapid screening of diesel engine NO_x reduction
agent-Aqueous urea solution (AUS 32)

2021-11-25 发布

2021-12-01 实施



中国质量检验协会 发布

目 次

前言	I
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	3
6.1 尿素含量测定	3
6.2 密度测定	3
6.3 折光率测定	3
6.4 碱度、缩二脲和醛类测定	3
7 方法验证	6
8 车辆	6
9 快速筛查结果处理和报告	6

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。

本文件由中国质量检验协会归口。

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

本文件起草人：杜伯会、邹惠玲、翟中华、滕江波、蒲伟、徐理军、莫征杰、龚迎昆、彭璐、张斌、董海平、龙梅、侯大庆、赵家雄、夏攀登、郑金凤、范成恩、王硕、曹聪、杨哲元、刘伟、刘惠言、廖上富、王爱冬、吕玉平、闻环、李茂华、吴茜、戴光明、邵秋风、蔡宇峰、李红俊、李财虎、沈玉柱、耿再新、张大亮、赵中宝、杨军、张兴军、仇士磊、吕晓东、边晖、戴锡康、陈晓翔、周玉山、钱洋、赵纪辉、宋文涛。

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。



柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液 (AUS 32)快速筛查技术规范

1 范围

本文件规定了柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)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。

本文件适用于柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)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 614 化学试剂 折光率测定通用方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 29518—2013 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液(AUS 32)

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法(U形振动管法)

ISO 22241-2:2019(E) 柴油发动机 氮氧化物还原剂 AUS 32 第2部分:试验方法(Diesel engines—NO_x reduction agent AUS 32—Part 2:Test methods)

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。

3.8

AUS 32 专用尿素 urea for AUS 32

工业上生产的只含有痕量缩二脲、氨和水的尿素,不含醛和其他物质(如抗结块剂),不含硫和硫化物、氯化物、硝酸盐和其他化合物。

3.9

氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32) NO_x reduction agent-Aqueous urea solution (AUS 32)

用不含其他任何添加物的 AUS 32 专用尿素与纯水一起配制的水溶液,该溶液中尿素含量为 32.5% (质量分数)。

4 快速筛查技术要求

柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)快速筛查技术要求见表 1。

表 1 柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)快速筛查技术要求

项目	质量指标
尿素含量(质量分数)/%	31.8~33.2
密度(20℃)/(kg/m ³)	1 087.0~1 093.0
折光率 ²⁰ _D	1.381 4~1.384 3
碱度(以 NH ₃ 计)(质量分数)/%	≤ 0.2
缩二脲(质量分数)/%	≤ 0.3
醛类(以 HCHO 计)/(mg/kg)	≤ 5

5 取样

5.1 包装桶取样:将包装桶摇晃均匀后取出 200 mL 样品 2 份,用于快速筛查和留样。

5.2 尿素水溶液加注机取样:从待测样品的加注枪放出 4 L 后,再抽取 200 mL 样品 2 份,用于快速筛查和留样。

6 快速筛查方法

6.1 尿素含量测定

可采用 ISO 22241-2:2019(E)附录 C 或其他等效的方法测定尿素含量。

6.2 密度测定

按 SH/T 0604 的规定执行。

6.3 折光率测定

按 GB/T 614 的规定执行。

6.4 碱度、缩二脲和醛类测定

6.4.1 测定方法

碱度、缩二脲和醛类采用近红外光谱法进行测定,该方法不适用于仲裁检验。

6.4.2 原理

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,在剔除水峰的干扰后可在波数 $5\,300\text{ cm}^{-1} \sim 7\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间看到因氨基($-NH_2$)与羟基($-OH$)含量不同引起的吸光度变化,这些基团的一级倍频或合频信息变化均与柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)中的碱度、缩二脲和醛类含量有着线性或非线性关系,提取这些基团的吸收信息通过线性拟合的方法建立关联模型即可进行相应指标的定量检测。

6.4.3 仪器与设备

6.4.3.1 近红外光谱仪

采用傅里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 $12\,500\text{ cm}^{-1} \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,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/s 。具有分析柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)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。

6.4.3.2 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。

6.4.4 试剂

纯水:用单次蒸馏、去离子化、超滤或反渗透等方法制取的符合 GB/T 6682 规定的三级水。

6.4.5 定标模型建立和验证

6.4.5.1 仪器准备

按照仪器操作手册设定仪器参数。

扫描波数范围:10 000 cm^{-1} ~4 000 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。

6.4.5.2 定标模型样品选择

定标模型的样品应具有代表性,应覆盖不同生产企业的具有代表性的柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32),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 200 个。

6.4.5.3 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 标准方法

项目	标准方法
碱度	GB 29518—2013 附录 B
缩二脲	GB 29518—2013 附录 C
醛类	GB 29518—2013 附录 D

6.4.5.4 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。

6.4.5.5 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 的要求。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,计算方法见公式(1)。

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

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筛选,异常值不得超过定标样品集的 10%。

6.4.5.6 定标模型验证

6.4.5.6.1 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。

6.4.5.6.2 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 6.4.5.5 建立的定标模型进行检测,采用 6.4.5.3 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。

表 3 柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液(AUS 32)各项质量指标再现性和准确性

项目	重复性	准确性
碱度(以 NH_3 计)(质量分数)/%	0.01	0.04
缩二脲(质量分数)/%	0.02	0.04
醛类(以 HCHO 计)/(mg/kg)	0.14	0.50

6.4.5.6.3 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。

6.4.5.7 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。

6.4.6 样品测定

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

6.4.6.2 按照 6.4.5.4 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。

6.4.6.3 每个样品平行测定两次,并计算平均值。

6.4.7 结果报告

6.4.7.1 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。

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

6.4.7.3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

6.4.8 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。

6.4.9 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。

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 29518 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 1 次。

7.2 采用快速筛查方法与 GB 29518 规定的方法进行对比试验来进行评估,评估结果应满足 GB 29518 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 29518 规定的方法进行检验。

中国质量检验协会
团体标准
柴油发动机氮氧化物还原剂-尿素水溶液
(AUS 32)快速筛查技术规范
T/CAQI 235—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)
网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

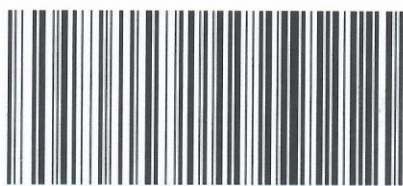
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 19 千字
2021年12月第一版 2021年12月第一次印刷

*

书号: 155066·5-4044 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



T/CAQI 235-2021



码上扫一扫 正版服务到