

车用汽油快速筛查技术规范

Technical specification for rapid screening of motor vehicle gasoline

2022 - 07 - 01 发布

2022 - 10 - 01 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 要求和试验方法.....	2
5 取样.....	3
6 筛查结论.....	3
附录 A（规范性） 车用汽油快速检测方法 近红外光谱法.....	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。

本文件由山西省工业和信息化厅提出、组织实施和监督检查。

山西省市场监督管理局对标准的组织实施情况进行监督检查。

本文件由山西省煤化工标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）、上海石博科技有限公司、济南弗莱德科学仪器有限公司、杭州仰仪科技有限公司、湖南津市市石油化工仪器有限公司（深圳市湘津石仪器有限公司）、北京易兴元石化科技有限公司、奥地利格拉布纳仪器公司、北京安科慧生科技有限公司、苏州佳谱科技有限公司、长治市综合检验检测中心、山西省醇醚清洁燃料行业技术中心（有限公司）。

本文件主要起草人：程建山、智红梅、侯大庆、赵纪辉、郑智峰、杜彪、仇士磊、叶树亮、江湘津、闫建康、李雁如、秦小艳、田小鹏、贾德芳、杨红梅、张晨飞、王永苗、赵欣、张西强、周婷婷、张鑫、霍明奇、吴耀曲。

车用汽油快速筛查技术规范

1 范围

本文件规定了车用汽油快速筛查的术语和定义、要求和试验方法、取样及筛查结论。

本文件适用于山西省内车用汽油产品的快速筛查。

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 259 石油产品水溶性酸及碱测定法

GB/T 260 石油产品水含量的测定 蒸馏法

GB/T 511 石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法

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 17930 车用汽油

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

NB/SH/T 0663 汽油中醇类和醚类含量的测定 气相色谱法

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）

SH/T 0713 车用汽油和航空汽油中苯和甲苯含量测定法（气相色谱法）

SH/T 0794 石油产品蒸气压的测定 微量法

ASTM D5845 用红外光谱法测定汽油中的MTBE、ETBE、TAME、DIPE、甲醇、乙醇和叔丁醇的试验方法（Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy）

ASTM D6277 中红外光谱法测定火花点火发动机燃料中苯的试验方法（Standard Test Method for Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy）

ASTM D7039 汽油、柴油、喷气燃料、煤油、生物柴油、生物调合柴油，以及乙醇汽油中硫含量的测定（单色波长色散 X 射线荧光光谱法）（Standard Test Method for Sulfur in Gasoline, Diesel Fuel, Jet Fuel, Kerosine, Biodiesel, Biodiesel Blends, and Gasoline-Ethanol Blends by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

阈值

又称临界值，是一个效应能够产生的最低值或最高值。

3.2

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。

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

使用验证集样品验证定标模型预测结果与标准测定值之间一致性的过程。

3.5

置信度

表征被测样品近红外光谱与定标模型差异的量化指标。

4 要求和试验方法

4.1 一般要求

- 4.1.1 快速筛查可在固定检测场所或移动检测车上进行。
- 4.1.2 移动检测车应根据检验需求配置相应的车载检测设备，设备应具备抗冲击和抗震动等性能。
- 4.1.3 移动检测车配置的电源、通风、空调、消防等设施应满足检验要求，并符合加油站及储油库安全规范要求。
- 4.1.4 快速筛查项目分为 A 类和 B 类。

4.2 A 类项目的要求和试验方法

A类为警告性项目，其要求和试验方法见表1。

表 1 A 类项目要求和试验方法

项目	质量指标				试验方法
	89	92	95	98	
机械杂质及水分	无				目测 ^a
水溶性酸或碱	无				GB/T 259
密度(20 ℃)/(kg/m³)	720~775				SH/T 0604
蒸气压/kPa 11月1日~4月30日 5月1日~10月31日	45~85 40~65				SH/T 0794
硫含量/(mg/kg) 不大于	10				SH/T 0689、 ASTM D7039

^a将试样注入 100 mL 的玻璃量筒中观察，应当透明，没有悬浮和沉降的机械杂质和水分。在有异议时，以 GB/T 511 和 GB/T 260 方法为准。

4.3 B类项目的阈值和试验方法

B类为警示性项目，其阈值和试验方法见表2。

表 2 B类项目阈值和试验方法

项目		閾值				试验方法
		89	92	95	98	
研究法辛烷值（RON）	小于	89	92	95	98	附录 A
芳烃含量(体积分数)/%	大于	35				
烯烃含量(体积分数)/%	大于	(VIA) 18 ^b , (VIB) 15 ^b				
苯含量(体积分数)/%	大于	0.8				附录 A ASTM D6277
氧含量(质量分数)/%	大于	2.7				附录 A
甲醇含量(质量分数)/%	大于	0.3				ASTM D5845
b 执行 GB 17930 中标准实施时间的相关要求。						

5 取样

- 5.1 加油机油枪取样：从待测样品的加油枪放出 4 L 后，抽取 500 mL 样品，用于快速筛查。
- 5.2 其他地点取样或筛查结论有争议时，按照 GB/T 4756 的要求进行。

6 筛查结论

- 6.1 检测结果符合表 1 要求，并且不在表 2 阈值内，样品筛查合格。
- 6.2 检测结果有 1 项及以上不符合表 1 要求，样品筛查不合格。
- 6.3 检测结果符合表 1 要求，但有 1 项及以上检测结果在表 2 阈值内，样品筛查不合格，需按 GB 17930 进行检测。

附录 A

(规范性)

车用汽油快速检测方法 近红外光谱法

A.1 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。

A.2 仪器设备

A.2.1 近红外光谱仪

A.2.1.1 傅立叶变换近红外光谱仪:近红外光谱的有效波数区间 $12500\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,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/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。

A.2.1.2 光栅式近红外光谱仪:近红外光谱的有效波长区间 $1000\text{ nm}\sim 1800\text{ nm}$,波长准确性优于 $\pm 0.2\text{ nm}$,波长重复性优于 0.01 nm ,扫描速度优于 5 次/秒,光谱系统配备 TEC 制冷控温型铟镓砷(InGaAs)检测器。

A.2.2 化学计量学软件

化学计量学软件至少含偏最小二乘法(PLS)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,采用置信度值判断样品的异常性。

A.3 试剂

石油醚($90\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$):分析纯。

A.4 定标模型验证

A.4.1 仪器准备

按照仪器操作手册开机,仪器进入正常工作状态后,设定仪器参数,验证集样品和待测样品的参数应一致。

A.4.2 验证集样品的选择

验证集样品应具有代表性,覆盖不同牌号、不同生产企业的车用汽油,能够覆盖使用该模型预测样品中遇到的样品特性;验证集样品数目应足够多,能统计确定光谱变量与待校正组分浓度与性质之间的关系;验证集样品数量应不少于 $4k$ (k 为 PLS 的主因子数),包含异常样品。

A.4.3 验证集样品的标准测定值

按表 A.1 规定的标准试验方法,分别测定验证集样品的研究法辛烷值、芳烃含量、烯烃含量、甲醇含量、氧含量和苯含量等项目,即为标准测定值。

表 A. 1 标准试验方法

项目	标准试验方法
研究法辛烷值 (RON)	GB/T 5487
芳烃含量	GB/T 30519
烯烃含量	GB/T 30519
苯含量	SH/T 0713
氧含量	NB/SH/T 0663
甲醇含量	NB/SH/T 0663

A. 4. 4 定标模型的验证

A. 4. 4. 1 以空气为参比，采集背景光谱；分别用石油醚 (A. 3) 和待测样品清洗样品池，然后采集样品光谱。

A. 4. 4. 2 随机选择 3 个验证样品，分别重复 9 次测定表 A. 2 中各项目，测定极差应符合表 A. 2 重复性要求。

A. 4. 4. 3 项目的近红外测定值与标准测定值的绝对偏差应符合表 A. 2 再现性要求；验证标准误差应符合 GB/T 29858 要求。

A. 4. 4. 4 定标模型的验证需应由具备 GB 17930 资质认定检测能力的检测机构进行，验证集样品数应不少于 42 个，每 6 个月验证一次。

A. 5 样品测定

A. 5. 1 样品准备

样品温度应符合室温 (20℃±5℃) 要求。

若仪器带有控温功能，可设定样品池的温度为室温，待样品达到样品池温度后采集光谱；若仪器没有控温功能，则样品需在室温下放置一定时间，达到室温后开始测量。

A. 5. 2 样品测定

按A.4.4.1采集样品光谱。用定标模型分析待测样品的近红外光谱，即可得出表A.1各项目的检测结果和置信度值。

A. 6 结果报告

A. 6. 1 样品检测结果的置信度值≥80 %，检测结果有效，以两次测定结果的平均值报出。

A. 6. 2 样品检测结果置信度值<80 %，检测结果无效，应按表A. 1规定的试验方法进行测定。

A. 7 重复性和再现性

检测结果的重复性和再现性应符合表A.2。

表 A.2 重复性和再现性要求

项目	重复性	再现性
研究法辛烷值 (RON)	0.2	0.7
芳烃含量 (体积分数) /%	$0.16X^{0.48}$	$0.33X^{0.54}$
烯烃含量 (体积分数) /%	$0.12X^{0.54}$	$0.30X^{0.58}$
甲醇含量 (质量分数) /%	$0.09X^{0.59}$	$0.37X^{0.61}$
氧含量 (质量分数) /%	$0.02X^{1.26}$	$0.09X^{1.27}$
苯含量 (体积分数) /%	$0.03X+0.01$	$0.13X+0.05$

1003