

DB13

河北省地方标准

DB 13/T 5381—2021

柴油发动机氮氧化物还原剂尿素水溶液 (AUS32) 快速筛查技术规范

2021 - 04 - 26 发布

2021 - 05 - 26 实施

河北省市场监督管理局 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：标准化文件的结构与起草规则》的规定起草。

本文件由河北省市场监督管理局提出。

本文件起草单位：河北省产品质量监督检验研究院、廊坊京联汽车改装有限公司、廊坊市产品质量监督检验所、衡水市质量技术监督检验院、中国石油天然气股份有限公司河北销售分公司。

本文件主要起草人：张远恒、杨英伟、程素艳、石新、张伟、赵修浩、杨照生、王永辉、吴腾飞、魏昭、刘云龙。

本文件为首次发布。

柴油发动机氮氧化物还原剂尿素水溶液（AUS32）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（AUS32）快速筛查阈值、取样和快速筛查方法等内容。

本文件仅适用于产品质量监督中对加油站（点）、生产企业的柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）质量的快速筛查，不适用于对柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）质量的判定。

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 1884 原油和液体石油产品密度实验室测定法（密度计法）

GB/T 1885 石油计量表

GB 29518 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）

SH/T 0604 原油和石油产品密度测定法（U形振动管法）

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

阈值 threshold

又叫临界值，是指一个效应能够产生的最低值或最高值。

3.2

定标 target

建立一组样品的质量指标与样品吸收光谱之间关系（模型）的过程。

3.3

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。

3.4

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。

3.5

定标集样品 calibration samples
用来建立定标模型的一组样品。

3.6

验证集样品 validation samples
用来验证定标模型分析精度的一组样品。

3.7

预测值 estimate
用定标模型和吸收光谱来测定试样质量值的结果。

3.8

定标模型验证 calibration model validation
通过验证集样品来检验定标模型预测结果与参考方法测定结果之间一致性的过程。

3.9

参考方法 reference 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，其测定结果参与定标模型建立与验证。

3.10

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。
在本技术规范中，多元校正通过化学计量学软件来实现。

4 快速筛查流程

- 4.1 确定筛查对象，记录筛查对象的单位名称及联系电话、产品名称、规格型号、生产日期/批号、生产单位名称及联系电话等相关信息。
- 4.2 按第6章要求进行取样。
- 4.3 按第5章规定的快速筛查项目和检测方法进行检测。
- 4.4 快速筛查项目测试结果按第8章规定进行判别，快速筛查结果为通过的可出具快速筛查结果报告单。
- 4.5 快速筛查项目结果为不通过的应按第8.2条规定再次抽样，检验、判定并出具检验报告。

5 快速筛查项目、阈值和检测方法

柴油发动机氮氧化物还原剂尿素水溶液（AUS32）快速筛查阈值见表1

表1 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）快速筛查阈值和试验方法

| 项目 | 阈值 | 试验方法 |
|--|---------------------|------------------|
| 尿素含量（质量分数）/% | 小于 31.8；大于 33.2 | 附录 A |
| 密度（20℃）/(kg/m ³) | 小于 1087.0；大于 1093.0 | 附录 A 或 SH/T 0604 |
| 碱度（以 NH ₃ 计）（质量分数）/(%) | 大于 0.2 | 附录 A |
| 缩二脲（质量分数）/(%) | 大于 0.3 | 附录 A |
| 注：快速筛查方法需定期与 GB 29518 规定的方法标准进行对比试验，满足方法标准中再现性的要求。 | | |

6 取样

6.1 以随机抽样方式在销售者的待销产品中随机抽取不少于 1L 独立包装样品 1 份，再从该独立包装中抽取 300mL~400mL，用于快速筛查。

6.2 散装尿素灌装装置取样：从待测样品的加注枪放出 4L 后，再抽取 300 mL~400 mL，用于快速筛查。

7 检测车及检测环境要求

检测车应根据检验需求配置相应检测设备；检测车配置的电源、减震、通风、消防等设施满足检验要求，能够保证检测设备供电稳定性及检测设备的安全性、准确性，同时应满足加油站、点及储油库相关安全防爆要求。

8 快速筛查结果处理和报告

8.1 快速筛查项目测试结果在表 1 中阈值范围外，则快速筛查结果为通过，可出具快速筛查报告单。

8.2 快速筛查项目测试结果有一项及以上在表 1 中阈值内，则快速筛查项目结果为不通过。应以随机抽样方式在销售者的待销产品中再随机抽取不少于 2L 独立包装样品 2 份，散装尿素灌装装置取样按照 GB 29518 附录 I 抽取至少 4L 样品，其中 1 份为检验用样品，一份为备检样品，按 GB 29518 规定对不符合项目进行检验、判定并出具检验报告。

附录 A

(规范性)

柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS32) 近红外光谱法

A.1 范围

本附录规定了采用近红外光谱法测定柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS32) 尿素含量、密度、折光率、碱度、缩二脲的方法。

本附录适用于柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS32) 质量指标的快速检测。

A.2 原理

近红外光谱是指在可见光与中红外光之间的电磁波谱，波数范围为 4000 cm^{-1} – 14285 cm^{-1} 。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.3 仪器与设备

A.3.1 近红外光谱仪

采用傅立叶变换或光栅式近红外光谱仪。近红外光谱的有效波长区间应至少包括 5555 cm^{-1} – 10000 cm^{-1} ，光谱分辨率优于 $24.9\text{ cm}^{-1}@6540.2\text{ cm}^{-1}$ ，波数准确度优于 $\pm 0.86\text{ cm}^{-1}@6540.2\text{ cm}^{-1}$ ，波数重复性优于 $0.04\text{ cm}^{-1}@6540.2\text{ cm}^{-1}$ ，扫描速度优于5次/秒，其他能够满足相应光谱技术指标的其他仪器也可采用。

A.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，采用马氏距离判断样品的异常性以保障定标模型预测的可靠性和特异性样品的识别。

A.4 试剂

A.4.1 样品池冲洗溶剂

三级水。

A.5 定标模型的建立和验证

A.5.1 仪器准备

A.5.1.1 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。

A.5.1.2 仪器工作参数设置

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

A.5.2 定标集样品选择

A.5.2.1 定标集样品用于建立定标模型，应符合下列要求：

- 定标集样品的化学组成范围应覆盖使用该模型时预测试样遇到的化学组成范围；
- 定标集样品的质量指标范围应覆盖使用该模型预测试样中遇到的质量指标范围；
- 定标集样品应具有代表性，应覆盖不同品牌、不同生产企业具有代表性的柴油发动机氮氧化物还原剂尿素水溶液（AUS32），能够覆盖使用该模型预测样品中遇到的样品特性。
- 定标集样品质量指标均匀分布；
- 定标集样品数目足够多，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。定标集样品数目通常不少于 6κ （ κ 为 PLS 的主因子数）；

A.5.2.2 验证集样品用于验证定标模型的性能，应符合下列要求：

- 验证集样品的化学组成范围应覆盖使用该模型时预测试样遇到的化学组成范围；
- 验证集样品的质量指标范围应覆盖使用该模型预测试样中遇到的质量指标范围；
- 验证集样品应具有代表性，应覆盖不同品牌、不同生产企业具有代表性的柴油发动机氮氧化物还原剂尿素水溶液（AUS32），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。

A.5.3 基准数据测定

按照表A.1规定的标准方法，测定定标样品集的基准数据。

表 A.1 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液（AUS32）标准试验方法

| 项目 | 标准方法 |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 尿素含量（质量分数） | GB 29518 附录 A |
| 密度（20℃） | SH/T 0604、GB/T 1884、GB/T 1885 |
| 折光率 | GB/T 614 |
| 碱度（以 NH_3 计）（质量分数） | GB 29518 附录 B |
| 缩二脲（质量分数） | GB 29518 附录 C |

A.5.4 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。

A.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 —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除，异常值不得超过定标样品集的10%。

A. 5. 6 定标模型验证

通过验证集样品的吸收光谱数据，利用定标集样品所建立的校正模型，测定验证集样品的各项质量指标，并与基准数据进行比较，验证定标模型的分析准确度。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。

A. 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，建议每半年一次。

A. 6 样品测定

A. 6. 1 样品分析前应在室温23℃±5℃下恒定，为满足快速检测需求，样品池部分宜配置制冷、加热恒温装置以满足样品测试温度要求。

A. 6. 2 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。

A. 6. 3 每个样品平行测定两次，并计算平均值。

A. 7 结果报告

A. 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。

A. 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1规定的标准试验方法进行测定。

A. 7. 3 检测结果的报出值与其标准试验方法一致。

A. 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2所列数值。

A.9 准确性

近红外光谱法的测定结果,与按照表A.1所列的标准方法的测定结果之差不应超过表A.2所列数值。

表 A.2 柴油发动机氮氧化物还原剂 尿素水溶液 (AUS32) 各项质量指标重复性和准确性

| 项目 | 重复性 | 准确性 |
|---------------------------------------|------|---------------------|
| 尿素含量 (质量分数) | 0.4 | 1.0 |
| 密度 (20℃)/(kg/m ³) | 0.4 | 1.5 |
| 碱度 (以 NH ₃ 计) (质量分数) / (%) | 0.01 | 同 GB 29518 附录 B 再现性 |
| 缩二脲 (质量分数) / (%) | 0.01 | 0.04 |