近红外光谱法测定柴油中的芳烃含量

徐广通　陆婉珍　袁洪福
(石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要　研究了采用近红外光谱测定柴油中芳烃含量的方法。通过高效液相色谱分离、移动丝氢火焰检测器检测获得柴油中芳烃的基础数据。在 5 000～10 000 cm^{-1}波长范围内, 应用傅立叶变换近红外光谱仪, 交互检验偏最小二乘方法对使用的光谱范围进行优化。所得校正模型对训练集样品预测的平均偏差为 0.23%, 对未知样品将近红外预测结果与 HPLC 的测定结果比较, 平均偏差为 0.27%。作为一种快速分析技术, 近红外光谱测定柴油中的芳烃含量是简便可靠的方法。

关键词　柴油　芳烃　近红外光谱　偏最小二乘回归

柴油中芳烃含量高直接影响燃料的燃烧性能, 并造成大气污染。一些国家和地区组织最近已制定了一些对柴油中芳烃含量进行严格限制的新规定[1], 因此迫切需要建立对柴油中芳烃含量进行快速、准确测定的方法。

柴油中芳烃含量的测定, 最早的标准方法是荧光指示剂法(FIA)[2], 1991 年又将超临界流体色谱(SFC)作为柴油馏份中芳烃测量的标准方法[3]。当某些柴油馏份胶质含量较高时, 使用该法误差较大。为了能准确地测量柴油的烃族组成, 在过去工作的基础上[4], 作者曾提出了液相色谱双柱切换、移动丝氢火焰检测器(HPLC - MWFID)检测分析柴油烃组成的方法[5]。

近年来, 近红外光谱(NIR)作为快速分析技术已成功地用于许多领域[6～13], 其优越性是快速, 低消耗, 无污染, 能在线分析, 更适合生产和控制的需要。本文在用 HPLC - MWFID 测定成品柴油中芳烃含量的基础上, 应用偏最小二乘(PLS)校正方法, 对柴油的 NIR 与芳烃含量间的关系进行了研究, 并将 NIR 测定结果与 HPLC - MWFID 测定结果进行了比较。试验证明, 用 NIR 测定柴油中的芳烃含量是可行的, 且操作简便, 快速准确。

1　测试原理

近红外光谱的产生主要是样品含 X—H(X=C、N、O)键基团的化合物在中红外区域基频振动的倍频及合频吸收, 与中红外光谱相比, 谱带较宽且强度较弱, 因此在近红外光谱范围内样品不经稀释可直接在常规样品池中进行测定。由于不同基团产生的光谱在吸收峰位和强度上有所不同, 随着样品组成的变化其光谱特征也将发生变化, 这就为近红外光谱的定性和定量分析奠定了理论基础。表 1 为几个模型化合物 X—H 键的吸收特征。根据测定样品的近红外光谱和测量的组成或性质数据, 通过合理的样品光谱处理及校正方法可以建立起样品光谱与其组成或性质间的校正模型。

表 1　正庚烷、苯胺和水中 X—H 键的吸收峰位/ nm

振动类型	芳环 C—H	甲基 C—H	亚甲基 C—H	苯胺 N—H	水 O—H
一级倍频	1 680	1 700	1 745	1 540	1 450
合频	1 435	1 397	1 405	—	—
二级倍频	1 145	1 190	1 210	1 040	960
合频	—	1 015	1 053	—	—
三级倍频	875	913	934	785	730
四级倍频	714	746	762	—	—

2　试验部分

2.1　仪器

Bomem MB - 160 型近红外光谱仪, 加拿大 Bomem 公司生产, 光谱范围 5 000～10 000 cm^{-1}; InAs 检测器, 分辨率 4 cm^{-1}, 5 mm 石英样品池, 以空样品池为空白, 每个柴油样品扫描 10 次; HP 1050 高效液相色谱仪, 美国惠普公司生产; TFJ - Y100 烃族分析仪(移动丝氢火焰检测器), 中国科学院科学仪器厂生产。

2.2　样品来源及基础数据的测定

柴油样品由济南炼油厂提供, 样品中的芳烃含量采用 HPLC - MWFID 测定[5]。

收稿日期: 98 - 08 - 07。

第一作者: 徐广通, 男, 1964 年生, 博士, 副教授, 电话 62327551 - 3760。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.3 校正方法

在 Digital 586/166 MHz PC 计算机上，应用 Galactic PLS puls 数据处理软件，将柴油中的芳烃含量与光谱间进行 PLS 回归，光谱经均值中心化处理，采用交互校验法预测残差平方和(PRESS)确定最佳主因子，并建立校正模型。

3 结果与讨论

3.1 波长范围的选择

对 42 个柴油样品扫描得到的近红外光谱图见图 1。尽管 PLS 可用于全谱校正，但在不同的波长范围内所包含的样品信息不同，在 5 000 ~ 10 000 cm^{-1}波长近红外范围内大致可划分为 3 个区域：即在5 000 ~6 400 cm^{-1}主要为一级倍频及变形振动和伸缩振动的合频；6 400 ~7 800 cm^{-1}主要为一级倍频与变形振动的合频；7 800 ~ 10 000 cm^{-1}主要为二级倍频及伸缩振动与变形振动的合频的倍频区域[14]。表 2 为在不同波长范围下 PLS 回归得到的最佳主因子数、PRESS 及相关系数 R。从表 2 可以看出，采用 5 000 ~ 10 000 cm^{-1}全谱校正得到的结果最好。

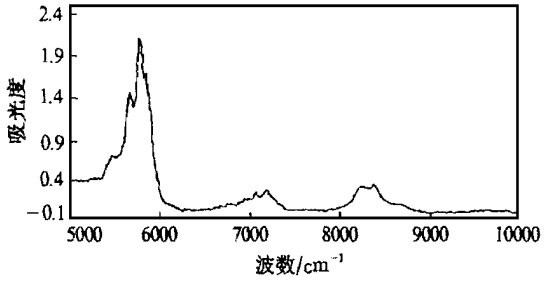

图 1 柴油样品的 NIR 吸收光谱

表 2 光谱范围的优化

波长范围/cm^{-1}	最佳主因子数	PRESS	R^2
5 000 ~ 6 400	2	2.54	0.886 7
6 400 ~ 7 800	3	2.68	0.881 0
7 800 ~ 10 000	2	2.54	0.886 9
5 000 ~ 7 800	4	2.15	0.905 8
6 400 ~ 10 000	2	2.32	0.896 9
5 000 ~ 10 000	4	2.10	0.906 4

3.2 主因子的选取

按交互检验得到的主因子数与 PRESS 的关系见图 2。当主因子为 4 时，PRESS 达到最小，故选择建模的主因子数为 4。有时随主因子的增加，PRESS 可能持续减小，但要注意主因子过多可能出现过度拟合的情况。图 3 为主因子数为 4 时预测油样芳烃总含量与实测结果间的相关曲线，图 4 为交互检验得到的预测结果与实测结果间的残差分布，可以看出残差均小于 0.5%，小于 HPLC 方法测定的标准偏差[5]，30 个样品的平均偏差为 0.23%。

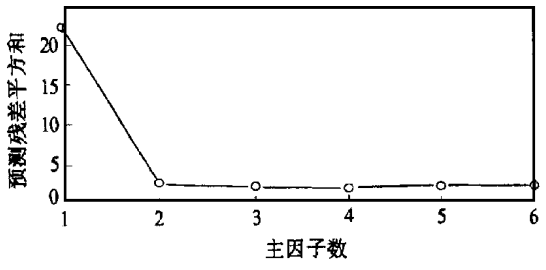

图 2 预测残差平方和随选取因子数的变化

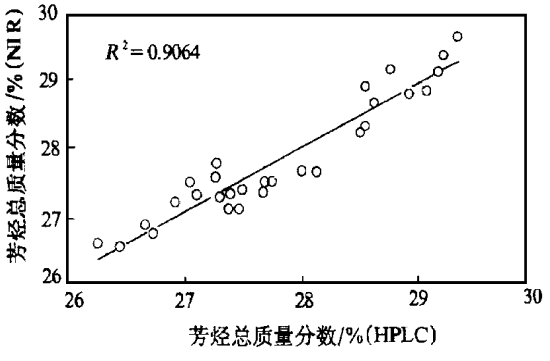

图3 交互验证 NIR 预测值与 HPLC 测定值的相关曲线

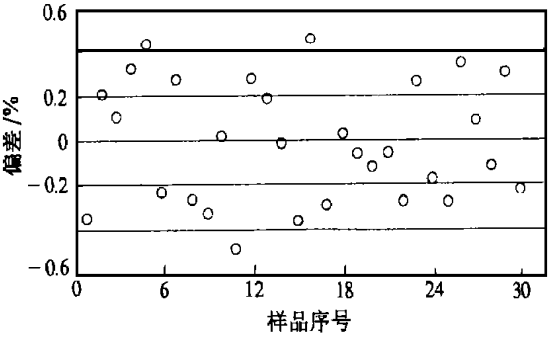

图 4 NIR 预测值与 HPLC 测定值的残差分布

3.3 NIR 预测芳烃含量及与 HPLC - MWFID 测定结果的比较

用建立的校正模型预测未知样品中芳烃含量，并与 HPLC - MWFID 法的测定值进行比较，结果见表 3。由表 3 可以看出，NIR 预测结果与 HPLC 测定结果基本一致，11 个样品的平均偏差为 0.27%。

3.4 重现性试验

用 NIR 对 JC13 样品平行测定 11 次，用得到的校正模型预测其芳烃含量。得到的平均值为 27.40%，标准偏差0.06%，相对标准偏差(RSD)为

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 3　NIR 测定结果与 HPLC - MWFID 测定结果的比较

样品号	柴油中芳烃的总质量分数/%		偏差/%
	HPLC 法	NIR 法	
JC01	28.98	28.43	−0.55
JC02	28.12	27.78	−0.34
JC05	27.60	27.98	0.38
JC13	27.37	27.41	0.04
JC20	27.15	27.39	0.24
JC21	26.92	27.08	0.16
JC29	27.15	27.43	0.28
JC38	27.00	27.16	0.16
JC39	26.90	27.27	0.37
JC41	27.45	27.38	−0.07
JC42	28.46	28.19	−0.37

0.21%, 而 HPLC 方法的 RSD 为 1.5%, 可以看出近红外光谱具有更好的重现性。

4　结论

(1) 采用近红外光谱技术测定柴油的芳烃总含量是完全可行的。与其它分析手段相比, 近红外光谱法具有操作方便、不消耗样品、分析速度快, 重现性好等特点。

(2) 近红外光谱分析是一种间接测试技术, 它是通过已建立的校正模型和未知样品光谱的采集, 预测样品的性质或组成, 而可靠的校正模型的建立, 必须以可靠的基础数据和合理的计量学方法为依托, 因此采用近红外光谱分析样品的前提是具备可靠的基础数据及正确的建立校正模型的方法。

参　考　文　献

1　George H U. NPRA AM - 97 - 26(美国石油炼制者协会年会报告集), 北京: 石油化工科学研究院, 1997: 14

2　ASTM Standard Test Method D1319 - 95a, 1997

3　ASTM Standard Test Method D 5186 - 96, 1997

4　陶学明. 高效液相色谱测定柴油[硕士论文]. 北京: 石油化工科学研究院, 1994

5　徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 石油学报, 1999; **15**(2): 66

6　Kirsh J D, Drennen J M. *Appl Spectrosc Rev*, 1995; **30**(3): 139

7　Workman J J. *Appl Spectrose Rev*, 1996; **31**(3): 251

8　Hall J W, McNeil B, Rollins M J et al. *Appl Spectrosc*, 1996; **50**(1): 102

9　Tena M T, de Castro M D L, Valcarcel M. *Anal Chem*, 1996; **68**(14): 2386

10　Epinosa A, Lambert D, Valleur. *Hydrocarbon Process*, 1995; **74**(2): 86

11　Lambert D, Descales B, Bages S. *Hydrocarbon Process*, 1995; **74**(12): 103

12　DiFoggio R, Sadhukhan M, Martha L R. *J Oil Gas*, 1993; **91**(21): 87

13　Miller C E. *Appl Spectrose Rev*, 1991; **26**(4): 275

14　Davies A M C, Williams P. Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves, Chichester. UK: NIR Publications, 1996: 662

Determination of Aromatic Hydrocarbons in Diesel by Near - Infrared Spectroscopy

XU Guang - tong, LU Wan - zhen and YUAN Hong - fu

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing　100083)

Abstract

In this paper, a method for the determination of aromatic hydrocarbons in diesel products by near - infrared spectroscopy is presented. The aromatics content in the diesel samples which were used as trained set for building calibration model was determined by high performance liquid chromatography with moving wire flame ionization detector. The spectral region of 5 000 ~ 10 000 cm^{-1} spectral region was optimized by using Fourier transform near - infrared spectrometer together with cross validated partial least - squares regression. The mean deviation between the determined value by HPLC and the predicted value for trained set samples is 0.23%, and an excellent correlation is obtained (R^2 = 0.906 4). The mean deviation for unknown samples determined by HPLC and NIR is 0.27%.

Keywords: diesel, aromatic hydrocarbons, near - infrared spectroscopy, partial least - square regression

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net