

文章编号 1004-924X(2014)07-1723-09

## 近红外技术快速测定裂解焦油芳烃含量

刘逸\*, 张兆斌, 张永刚, 司宇辰, 王国清

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

**摘要:**针对常用的气相色谱(GC)分析法进行焦油芳烃检测分析周期较长的问题,本文用傅里叶变换型近红外光谱仪及相关软件对石脑油蒸汽裂解焦油芳烃的含量进行了测定和实验研究。考虑焦油样品颜色差异大、芳烃含量变化大,实验通过对样品管改进、异常值判断、建模波段及光谱预处理方法优选等优化了碳六、碳七、碳八、碳九、碳十及总芳烃含量 6 组预测模型性能,建立了石脑油蒸汽裂解焦油样品中芳烃含量的快速分析方法,使得单个样品的分析时间缩短到 2 min 以内。优化后 6 组模型的相关系数(R)分别为 0.995 20, 0.993 08, 0.946 33, 0.978 99, 0.948 46, 0.998 63, 交叉验证均方差(RMSECV)分别为 1.07, 0.806, 2.17, 0.979, 0.665, 1.15。未知样 6 组芳烃含量的近红外光谱及气相色谱(GC)分析数据吻合良好,  $t$  检验绝对值均小于其临界  $t$  值( $t_{0.05(17)} = 2.11$ )。另外,近红外分析数据相对标准偏差(RSD)均小于 2%,显示提出的方法具有较好的重复性。

**关键词:**近红外光谱术;预测模型;芳烃;裂解焦油;含量测量

中图分类号:O657.33;TQ075 文献标识码:A doi:10.3788/OPE.20142207.1723

## Determination of aromatics in naphtha-cracked tar by near infrared spectroscopy

LIU Yi\*, ZHANG Zhao-bin, ZHANG Yong-gang, SI Yu-chen, WANG Guo-qing

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petrochemical and Chemical Corporation(Sinopec Group), Beijing 100013, China)

\* Corresponding author, E-mail: lyi, bihy@sinopec.com

**Abstract:** Gas Chromatography (GC) is usually used in analysis of aromatic contents of naphtha-cracked tar, however, it costs a longer analytical period. For solve this problem mentioned above, this paper applies Fourier Near-infrared Spectroscopy (NIRS) and corresponding software to the determination of aromatic contents of naphtha-cracked tar to shorten the analytical time and improve the analytical efficiency. Since cracked tars have a wide difference in both color and aromatic contents, modified sample tubes, outlier judgment, selective wave numbers and optimal preprocessing methods for NIR spectra were proposed to optimize 6 predict models of aromatics, by which the five models with carbon numbers from 6 to 10 and one for total aromatics were improved. Then, a rapid analysis method based on NIRS for determining aromatics in naphtha-cracked tar of stream cracking was established. With the method, the analytical time for per sample was shorten within 2 min. Experimental results show that the 6 optimized predict models can offer the correlation coefficients

收稿日期:2013-09-02;修订日期:2013-10-26.

基金项目:中国石化科研基金资助项目(No. G6001-11-11ZS0236)

(R) of 0.995 20, 0.993 08, 0.946 33, 0.978 99, 0.948 46 and 0.998 63 respectively, and the Root Mean Square Errors of Cross Validation (RMSECV) of 1.07, 0.806, 2.17, 0.979, 0.665 and 1.15, respectively. The aromatic amounts analyzed by NIRS for random samples are fitted well with those determined by GC and the absolute values of  $t$ -test are all smaller than the critical value ( $t_{0.05(17)} = 2.11$ ). Moreover, the NIRS analysis also indicates that the Relative Standard Deviation (RSD) is smaller than 2%, which means the established NIRS method has good repeatability.

**Key words:** Near Infrared Spectroscopy(NIRS);predict model;aromatics;cracked tar;content measurement

## 1 引 言

裂解焦油轻质组分富含的苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳烃组分,是制取 BTX(笨、甲苯、二甲苯)芳烃等试剂的重要原料,也是有机合成、医药、染料等精细化工中间体的合成原料。随着乙烯产能的逐年提高,约占乙烯生产能力 15%的裂解焦油产量也在不断增加。综合利用这类资源对国民经济发展具有重要的意义<sup>[1-2]</sup>。快速测定裂解焦油芳烃含量,有助于实时优化裂解实验参数,提高目标产物收率,更好地利用不同性质原料,为生产价值最大化提供参考。常用的焦油芳烃分析方法为气相色谱(Gas Chromatography,GC)分析法。例如,经蒸馏切割,以气相色谱 INNOWax 柱分析 180 °C 前焦油馏分中碳八以前芳烃单体的百分比含量,样品分析及仪器准备再次进样所需时间(即两次进样间隔)约为 30 min;经蒸馏切割,以气相色谱 PONA 柱分析 180 °C 前焦油馏分含芳烃全组分单体烃的百分比含量,两次进样间隔约为 120 min;气相色谱以 PAC 公司新配方裂解汽油分析方案并反吹重质组分分析 254 °C 前焦油馏分含芳烃按碳数分类的族组成(PIONA)百分比含量,两次进样间隔约为 120 min。GC 分析法可获得大量定性及定量信息,有利于获得裂解焦油详细组成反馈工艺操作。但在成熟工艺下监测某些特定组分或指标,则需要更快速的、更短的分析反馈周期。

近年来发展起来的近红外光谱(Near Infrared Spectroscopy,NIRS)分析技术采用信息提取技术,以统计方法建立样品待测属性与近红外光谱数据的校正模型,实现对样品性质的快速预测。该方法可大大缩短分析时间、提高分析效率。由于近红外光主要产生于分子中含氢基团的

倍频及合频吸收<sup>[3-5]</sup>,NIRS 技术的分析范围可覆盖绝大多数有机化合物,并具有分析速度快、无载气及试剂消耗、分析成本低等优势,因此广泛应用于石化、农业、医药等多个领域<sup>[6-15]</sup>。特别在石化领域中,油品检测、工艺优化等针对的烃类化合物主要包含各种含氢基团,因此特别适合应用 NIRS 技术进行分析<sup>[16-21]</sup>。目前,NIRS 技术已经应用于检测和分析柴油、溶剂油、石脑油、汽油、重质馏分油等油品的总芳烃含量<sup>[22-31]</sup>,并在波段选择、光谱预处理、方法重复性等方面做了有益探索。早期研究主要集中于电感耦合器件型(CCD)NIRS 分析仪<sup>[22-25]</sup>。该光谱仪由于内部无可移动部件,特别适合用于在线分析;但由于 CCD 的响应是在短波近红外区域(700~1 100 nm),其灵敏度较低、所用样品池较长、样品颜色容易对光谱产生影响。后期研究主要集中于傅里叶变换型近红外光谱仪<sup>[26-31]</sup>。该光谱仪通过迈克尔逊干涉仪把待分析光变成干涉光,具有分辨率高、扫描速度快、光谱测量范围广、灵敏度高等特点,非常适于近红外等光谱的快速测定。

本文对采用傅里叶变换型近红外光谱仪测定石脑油蒸汽裂解焦油芳烃含量的可行性进行了研究,从光谱采集方案及模型优化方案两个方面较系统地探讨了 NIRS 方法的优化,并对所建方法进行了统计  $t$ -检验及重复性实验。由于 NIRS 实验扫描次数多,且焦油样品易挥发,本文在现有实验条件下对样品管进行了改进,以优化光谱采集方案并提高实验精度。考虑实验中各个环节可能出现的偶然状况(仪器性能波动、样品性质异常等)都可能引入异常值,而异常值的存在会影响模型稳定性,本文通过异常值判断优化了模型性能;并采用建模波段选择及光谱预处理选择法对近红外原始光谱数据中包含基线漂移、随机噪声、背景干扰等因素进行了减弱或消除。最后,为了考察

验证集样品分析结果代表总体结果的真实程度,利用统计  $t$  检验对 NIRS 与 GC 所得的芳烃含量分析结果进行了检定。本方法由于不使用载气、色谱柱等,在加快分析速度的同时降低了分析成本。

## 2 实验

### 2.1 样品收集

出口温度(Outlet Temperature, OT)是蒸汽裂解最常用的调控参数。本文以 10 种不同来源的石脑油为原料,采用蒸汽裂解小试装置开展 12 组温度分布裂解实验,共收集 COT 在 800~860 °C 的 120 个焦油样品。样品的颜色差异(图 1)及芳烃化学值变化均较大(表 1)。



图 1 不同颜色焦油样品

Fig. 1 Cracked tar samples in different colors

表 1 焦油芳烃化学值

Tab. 1 Chemical values of aromatics of cracked tar (%)

芳烃	最小值	最大值
A6	10.27	52.12
A7	9.69	29.72
A8	1.59	24.18
A9	0.00	15.37
A10	0.00	10.01
A	28.94	93.80

### 2.2 化学值测定

本文采用 GC 方法,以荷兰 PAC 公司新配方汽油分析应用方案(AC Reformulyzer M3)获得化学值。新配方汽油分析方案是以 Agilent 7890A 气相色谱仪为基础的 AC 应用,配有 ACI

分析控制界面、FID 检测器,采用程序升温的多维色谱分析系统,获得了按碳数分类的碳六芳烃(A6)、碳七芳烃(A7)、碳八芳烃(A8)、碳九芳烃(A9)、碳十芳烃(A10)及总芳烃(A)6 组质量百分比数据。由于仪器原标对芳烃样品包含较少,实验校正和完善了 11 种芳烃样品的分离方案和数据分析方案。

### 2.3 近红外光谱采集

本文采用美国 Thermo-Fisher 公司 Antaris II 傅里叶近红外光谱仪获得 NIRS。该仪器配有透射采样模块,以 6 mm 样品管采集样品透射光谱,扫描光谱为 12 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描 32 次取平均光谱,每次样品实验前扫描背景。样品管改进实验为自制样品管盖,样品管在加盖或无盖的条件下、在上述相同光谱扫描条件下扫描样品光谱;由重复 5 次采集相同焦油样品的 NIRS 计算得到其光谱标准偏差。

### 2.4 模型建立及方法检验

模型建立采用美国 Thermo-Fisher 公司 TQ 软件完成。以偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)关联焦油样品芳烃含量的化学值及 NIRS 数据,建立碳六、碳七、碳八、碳九、碳十及总芳烃含量的 6 组预测模型。模型的拟合效果采用相关系数  $R$  评价;预测性能采用交叉验证均方差 RMSECV 评价。

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum (C'_i - C_i)^2}{\sum (C_i - \bar{C})^2}}, \quad (1)$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum (C''_i - C_i)^2}{n'}}, \quad (2)$$

式中: $C_i$  为样品化学值, $C'_i$  为 NIRS 预测值, $\bar{C}$  为平均值, $C''_i$  为 NIR 交叉验证预测值, $n'$  为校正集样品数。用全交互验证方法选取 RMSECV 最优的参数因子数建立预测模型,以避免模型的欠拟合或过拟合现象。

其中,样品管改进模型的建立基于 35 个焦油样品的加盖扫描光谱与无盖扫描光谱,以原始光谱、4 000~9 000  $\text{cm}^{-1}$  所有未饱和和吸收波段建立预测模型。对比在 10 种建模波段(全波段,饱和和吸收波段,未饱和吸收波段等)对 6 组芳烃含量预测模型的拟合及预测性能的影响,优选建模波段。对比 6 种光谱预处理方法对已优选波段预测模型

拟合及预测性能的影响, 优选预处理方法。

采用 Thermo-Fisher 公司 Integration 软件整合近红外光谱采集方案及 6 组芳烃含量预测模型, 建立完整的近红外快速分析方法。采用配对  $t$ -检验判断基础分析法 GC 与 NIRS 法的差异。 $t$  值由式(3)~式(7)获得:

$$d_i = C_i^1 - C_i^2 (i=1, 2, \dots, n), \quad (3)$$

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}, \quad (4)$$

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n-1}}, \quad (5)$$

$$S_{\bar{d}} = \frac{S_d}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

$$t = \frac{\bar{d}}{S_{\bar{d}}}, \quad (7)$$

式中:  $d_i$  为各对数据间的差值,  $C_i^1, C_i^2$  为配对样本,  $n$  为配对样本数,  $\bar{d}$  为差值样本均数,  $S_d$  为差值的标准偏差,  $S_{\bar{d}}$  为差值的标准误差。方法重复性实验随机抽取 4 个未知样品, 重复测定 20 次近红外光谱, 并以 6 组模型预测芳烃含量, 计算其相对标准偏差。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 样品管改进

如图 2 所示, 样品管加盖实验的标准偏差 (STDEV) 更小。以碳六芳烃为例, 相同条件下, 样品管加盖扫描光谱所得的模型性能也有所改善 (表 2)。因此, 光谱采集使用加盖样品管。

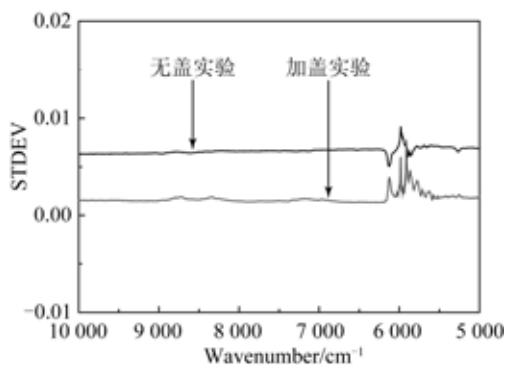


图 2 样品管加盖/无盖的光谱标准偏差  
Fig. 2 STDEV of spectra of sample tubes with/without caps

表 2 样品管加盖/无盖对碳六芳烃预测模型的影响

Tab. 2 Influence of sample tubes with/without caps on predicting models of benzene

模型	R	RMSECV	Factor
加盖模型	0.921 70	3.14	4
无盖模型	0.856 30	4.05	2

#### 3.2 异常值判断

以碳六芳烃含量为例, 通过浓度残差识别 120 个样品中有一个样品 (图 3 中  $\Delta$  数据) 残差远大于其他样品, 为化学异常值, 予以剔除。余下 119 个样品以马氏距离判断不存在光谱异常值, 如图 4 所示。

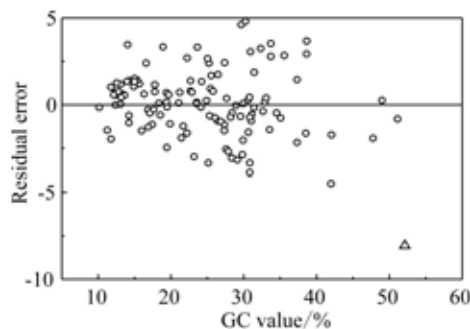


图 3 碳六芳烃含量残差分布图  
Fig. 3 Residual error for benzene

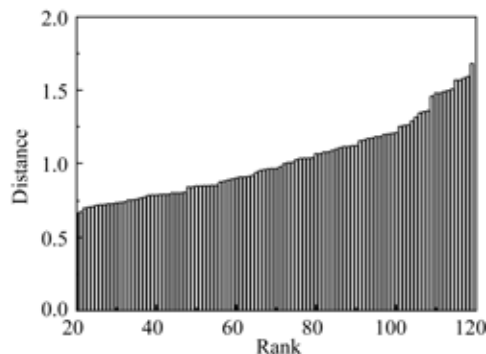


图 4 样品光谱马氏距离图  
Fig. 4 Mahalanobis distance for sample spectra

#### 3.3 建模波段选择

图 5 为焦油样品的近红外吸收光谱图。图中  $7\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  存在饱和吸收, 光谱所含的有效信息非常有限, 将这部分光谱引入模型可能增加噪音。如表 3 所示, 以碳六芳烃预测模型为例, 采用  $9\ 000 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  区域未饱和吸收波段建

立的模型性能最优。由于芳烃在近红外波段的有效信息主要集中于  $9\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ <sup>[3,5]</sup>,烷烃和烯烃的主要信息也包含在  $10\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ <sup>[3]</sup>,因此选用  $9\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  区域未饱和吸收波段建立 6 组芳烃含量预测模型是合理的。

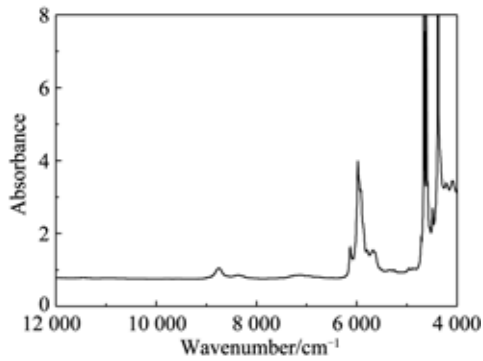


图 5 焦油样品的近红外吸收光谱

Fig. 5 NIR absorption spectrum of cracked tar

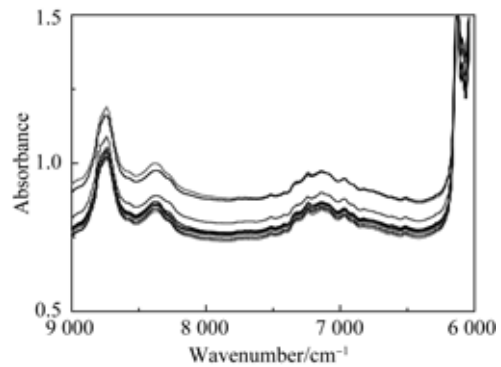
表 3 不同波段的碳六芳烃预测模型

Tab. 3 Predicting model of benzene at different wavebands

建模波段 <sup>a</sup>	R	RMSECV	因子数
全波段 $12\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$	0.978 06	2.60	8
饱和吸收波段 $4\ 750\sim 4\ 000$ 及 $6\ 040\sim 5\ 600\ \text{cm}^{-1}$	0.970 12	2.74	6
未饱和吸收波段 $4\ 750\sim 5\ 600\ \text{cm}^{-1}$	0.984 70	1.76	9
未饱和吸收波段 $6\ 040\sim 6\ 500\ \text{cm}^{-1}$	0.987 80	1.55	9
未饱和吸收波段 $6\ 500\sim 8\ 000\ \text{cm}^{-1}$	0.989 40	1.53	13
未饱和吸收波段 $8\ 000\sim 9\ 000\ \text{cm}^{-1}$	0.992 10	1.35	14
未饱和吸收波段 $9\ 000\sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$	0.980 80	2.29	10
$12\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区域未饱和吸收波段	0.985 86	2.06	10
$9\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区域未饱和吸收波段	0.992 74	1.28	14
$8\ 000\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 区域未饱和吸收波段	0.991 70	1.37	13

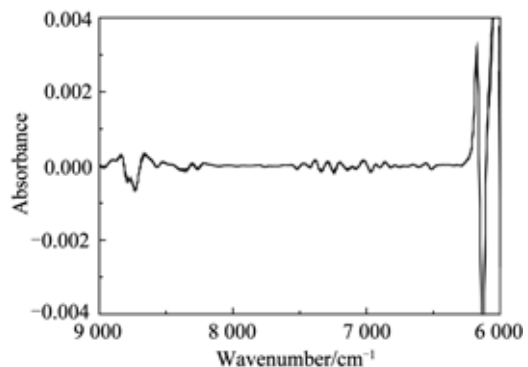
### 3.4 光谱预处理

如图 6(a)所示,相同实验条件下 10 种石脑油的近红外光谱存在一定程度的基线漂移。将光谱进行二阶导数处理基本克服了基线漂移的情况,如图 6(b)所示。求导处理可以消除基线漂移干扰并降低重叠谱带干扰,平滑处理可以消除随机噪音<sup>[3-4]</sup>。碳六芳烃预测模型的光谱预处理显示(表 4),二阶导数处理方法最优,其主成分得分图也有了明显改善(图 7)。碳七、碳八及总芳烃模型均采用二阶导数方法进行处理;而碳九模型则采用一阶导数法、碳十模型采用二阶导数及 Norris-Derivative 平滑法进行处理。



(a)原始光谱

(a) Original spectra



(b)二阶导数光谱

(b) 2nd-derivative spectra

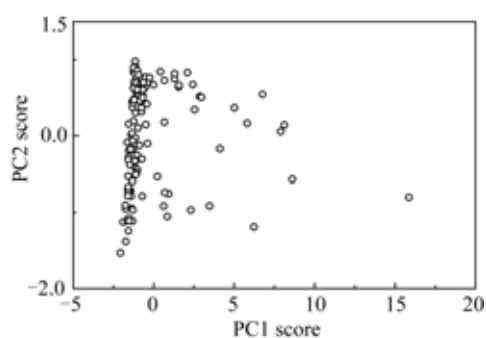
图 6 相同实验条件下 10 种石脑油所得焦油在  $9\ 000\sim 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$  区域的近红外光谱

Fig. 6 NIR spectra of 10 naphtha-cracked tars with same experimental conditions in  $9\ 000\sim 6\ 000\ \text{cm}^{-1}$

表 4 不同光谱预处理的碳六芳烃预测模型

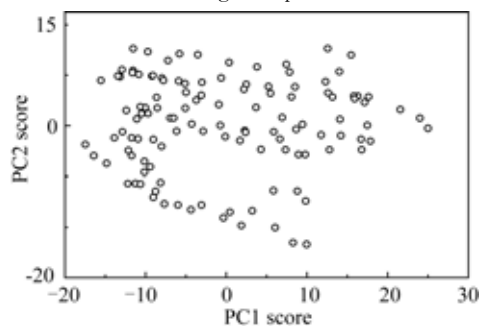
Tab. 4 Preprocessing of NIR spectroscopic data for predicting model of benzene

光谱预处理方法	R	RMSECV	因子数
原始光谱	0.992 74	1.28	14
Savitzky-Golay 平滑	0.992 56	1.30	14
一阶导数	0.992 89	1.27	11
二阶导数	0.995 20	1.07	12
一阶导数 + Norris-Derivaive 平滑	0.985 27	1.72	7
二阶导数 + Norris-Derivaive 平滑	0.985 66	1.68	7



(a) 原始光谱

(a) Original spectra



(b) 二阶导数光谱

(b) 2nd-derivative spectra

图 7 碳六芳烃预测模型主成分得分图

Fig. 7 Principal component scores for predicting model of benzene

## 3.5 系列优化模型及方法检验

优化后 6 组芳烃的预测模型如表 5 所示,其拟合效果和预测性能均有所提高,模型性能得到改善。以碳六芳烃为例(图 8),随机抽取 18 个未知样品, NIRS 与 GC 所得的芳烃含量分析结果较为吻合。将  $t$ -检验所得  $t$  值的绝对值与  $T$  分布表所查得  $t_{\text{sig}(\nu)}$  比较,其中  $\nu$  为数据自由度( $\nu = n - 1$ )。通常  $\text{sig} = 0.05$  值被认为是可接受的错误边界水平。若  $|t| < t_{0.05(\nu)}$ ,则认为两组数据无显著差异<sup>[3]</sup>。如表 5 所示,6 组芳烃的  $t$ -检验绝对值均小于临界值( $|t|_{0.05(17)} = 2.11$ ),所建 NIRS 及 GC 方法的测定结果不存在显著差异。其重复性实验的相对标准偏差(RSD)均小于 2%,显示方法具有较好的重复性。以上结果表明,以 NIRS 法快速测定石脑油蒸汽裂解焦油中芳烃含量可行,且整合光谱采集方案及系列芳烃含量预测模型可使每个样品的芳烃含量分析时间缩短到 2 min 以内。

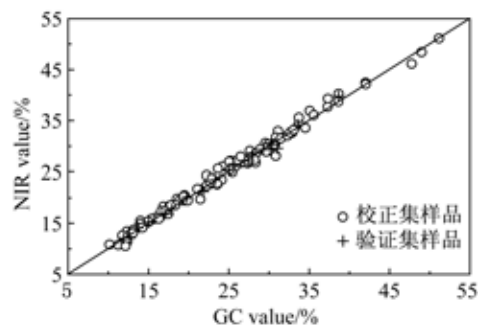


图 8 碳六芳烃 NIR 预测值与 GC 分析值相关图

Fig. 8 Relationship between NIR predicting values and GC reference values of benzene

表 5 系列芳烃预测模型参数,  $t$ -检验值及方法重复性Tab. 5 Parameters of predicting models,  $t$ -test values and repeatability of NIRS for aromatics

芳烃	模型优化前		模型优化后		$ t $	重复性 RSD/%
	R	RMSECV	R	RMSECV		
A6	0.978 06	2.60	0.995 20	1.070	0.572	0.58~0.69
A7	0.895 26	2.97	0.993 08	0.806	0.570	0.33~0.53
A8	0.865 33	3.92	0.946 33	2.170	0.174	0.44~0.83
A9	0.905 00	2.42	0.978 99	0.979	1.517	0.28~1.44
A10	0.905 26	1.07	0.948 46	0.665	0.515	0.46~1.14
A	0.994 54	1.82	0.998 63	1.150	0.462	0.09~0.61

## 4 结 论

本文所建立的近红外光谱分析方法满足裂解焦油颜色差异大、芳烃含量变化大的特质,可在2 min内完成对单个样品6组芳烃含量的测定,分析时间短、数据反馈快。通过优化模型参数,使得6组芳烃含量模型的相关系数(R)分别达到0.995 20, 0.993 08, 0.946 33, 0.978 99,

### 参考文献:

- 0.948 46, 0.998 63, 交叉验证均方差(RMSECV)分别达到1.07, 0.806, 2.17, 0.979, 0.665, 1.15, 所得的近红外光谱分析结果与化学值基本一致。统计 $t$ 检验结果表明,该方法的重复性较好。
- 该方法具有一定的实用性及拓展性,可为优化裂解焦油的工艺操作提供参考。后续研究应考虑其他采样附件,以改善光谱质量、提高实验精度;另外会进一步拓展研究内容,将更多有价值的参数纳入到模型建立中。
- industries [J]. *Electronic Instrumentation Customer*, 2013, 20(2):11-13. (in Chinese)
- [1] 胡莹梅,罗爱国,李敏. 乙烯项目的下游产品分析[J]. 乙烯工业, 2006, 18(3):3-6.  
HU Y M, LUO A G, LI M. Analysis of downstream products in ethylene project [J]. *Ethylene Industry*, 2006, 18(3):3-6. (in Chinese)
- [2] 蒋小强. 乙烯裂解焦油综合利用新工艺技术及后续产品的开发利用[J]. 广东化工, 2010, 37(12):67-68.  
JIANG X Q. The new technology craft of ethylene tar comprehensive utilization and the exploitation of follow-up product [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(12):67-68. (in Chinese)
- [3] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2006.  
LU W ZH. *Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006. (in Chinese)
- [4] 冯新庐,史永刚. 近红外光谱及其在石油产品分析中的应用[M]. 北京:中国石化出版社, 2002.  
FENG X L, SHI Y G. *Near-Infrared Spectroscopy and Its Applications in Analysis of Petroleum Products* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002. (in Chinese)
- [5] 杰尔·沃克曼,洛伊斯·文依. 近红外光谱解析实用指南[M]. 褚小立,许育鹏,田高友,译. 北京:化学工业出版社, 2009  
WORKMAN J, WEYER L. *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy* [M]. CHU X L, XU Y P, TIAN G Y, Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. (in Chinese)
- [6] 褚小立,陆婉珍. 近红外光谱分析技术在石化领域中的应用[J]. 仪器仪表用户, 2013, 20(2):11-13.  
CHU X L, LU W ZH. The applications of near infrared spectroscopy analytical technology in petrochemical
- [7] ASKE N, KALLEVIK H, SJOBLUM J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15:1304-1312.
- [8] BUENO A, BALDRICH C A, MOLINA D V. Characterization of catalytic reforming streams by NIR spectroscopy [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23:3172-3177.
- [9] 熊艳梅,唐果,段佳,等. 中红外、近红外和拉曼光谱法测定商品农药制剂中氰戊菊酯和马拉硫磷的含量[J]. 分析化学, 2012, 40(9):1434-1438.  
XIONG Y M, TANG G, DUAN J, et al.. Quantitative analysis of content of fenvalerate and malathion in agrochemicals by near-infrared, attenuated total reflectance infrared and Raman spectroscopy [J]. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2012, 40(9):1434-1438. (in Chinese)
- [10] 王冬,熊艳梅,黄蓉,等. 温度对复配乳油的近红外光谱定量分析模型的影响[J]. 分析化学, 2010, 38(9):1311-1315.  
WANG D, XIONG Y M, HUANG R, et al.. Influence of temperature on near-infrared spectroscopic quantitative analysis models of compound emulsifiable concentrate [J]. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2010, 38(9):1311-1315. (in Chinese)
- [11] 刘燕德,周延睿,彭彦颖. 基于近红外漫反射光谱检测鸡蛋品质[J]. 光学精密工程, 2013, 21(1):40-45.  
LIU Y D, ZHOU Y R, PENG Y Y. Detection of egg quality by near infrared diffuse reflectance spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(1):40-45. (in Chinese)
- [12] 王动民,金尚忠,陈华才,等. 棉-涤混纺面料中棉含量的近红外光谱分析[J]. 光学精密工程, 2008, 16

- (11):2051-2054.  
WANG D M, JIN SH ZH, CHEN H C, *et al.*. Quantitative analysis of cotton content in cotton-terylene textile by near infrared technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(11):2051-2054. (in Chinese)
- [13] 罗云瀚, 陈哲, 陈星旦. 近红外光谱无创血糖测量的极限检测浓度[J]. *光学精密工程*, 2008, 16(5): 784-788.  
LUO Y H, CHEN ZH, CHEN X D. Detection limit of glucose concentration in noninvasive sensing with near infrared spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(5):784-788. (in Chinese)
- [14] 刘振尧, 潘涛. 可见-近红外光谱测定血红蛋白的等效波段选择[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(10): 2170-2175.  
LIU ZH Y, PAN T. Equivalent waveband selection of VIS-NIR spectroscopic measurement for hemoglobin [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(10):2170-2175. (in Chinese)
- [15] 陈星旦, 高静, 丁海泉. 论无创血糖监测的红外光谱方法[J]. *中国光学*, 2012, 5(4):317-326.  
CHEN X D, GAO J, DING H Q. Infrared spectroscopy for non-invasive blood glucose monitoring [J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(4): 317-326. (in Chinese)
- [16] 褚小立, 袁洪福, 纪长青, 等. 近红外光谱快速测定重整汽油详细族组成[J]. *石油化工*, 2001, 30(11): 866-870.  
CHU X L, YUAN H F, JI CH Q, *et al.*. Determination of detailed hydrocarbon classes in reformed gasoline by near infrared spectroscopy [J]. *Petrochemical Technology*, 2001, 30(11):866-870. (in Chinese)
- [17] XU J S, ZHANG J. Determination of sulfur content in diesel by near infrared [J]. *Chemical Research and Application*, 2013, 25(3):354-358.
- [18] 冯新沪, 罗平亚, 史永刚, 等. 发动机润滑油粘度的近红外光谱研究[J]. *计算机与应用化学*, 2003, 20(3):277-280.  
FENG X L, LUO P Y, SHI Y G, *et al.*. Study on viscosity of engine lubricating oil by near infrared spectroscopy [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2003, 20(3):277-280. (in Chinese)
- [19] 冯新沪, 罗平亚, 李子存, 等. 自组织神经网络定量分析内燃机油粘度指数[J]. *石油炼制与化工*, 2003, 34(12):44-48.  
FENG X L, LUO P Y, LI Z C, *et al.*. Quantitative analysis of viscosity index of engine oil by self-organizing nerve network [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2003, 34(12):44-48. (in Chinese)
- [20] 高文骥, 袁洪福, 李效玉, 等. 近红外光谱法在线分析重烷基苯[J]. *石油化工*, 2010, 39(12): 1386-1389.  
GAO W J, YUAN H F, LI X Y, *et al.*. Online analysis of heavy alkyl benzene using near infrared spectroscopy [J]. *Petrochemical Technology*, 2010, 39(12):1386-1389. (in Chinese)
- [21] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 在线近红外光谱分析技术在催化重整中型试验装置上的应用[J]. *炼油技术与工程*, 2005, 35(4):26-29.  
CHU X L, YUAN H F, LU W ZH. Application of on-line near infrared spectrometry technology in pilot scale unit for catalytic reforming [J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2005, 35(4):26-29. (in Chinese)
- [22] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. CCD 近红外光谱快速测定柴油中的芳烃含量[J]. *分析化学*, 1999, 27(1): 29-33.  
XU G T, YUAN H F, LU W ZH. Determination of aromatics in diesel by charge coupled device-near-infrared spectroscopy [J]. *Chinese J. Anal. Chem.*, 1999, 27(1):29-33. (in Chinese)
- [23] 李克忠, 殷宗玲. 用近红外光谱仪快速测定调和汽油中芳烃、烯烃的含量[J]. *分析测试技术与仪器*, 2002, 8(1):48-52.  
LI K ZH, YIN Z L. Fast determination of aromatic hydrocarbon content and olefinic hydrocarbon content in blended gasoline by NIR spectrometer [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2002, 8(1):48-52. (in Chinese)
- [24] 黄小英, 邵波, 王京华, 等. 在线近红外技术在汽油自动调和中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(10):123-124.  
HUANG X Y, SHAO B, WANG J H, *et al.*. Application of on-line near infrared spectroscopy technology in automatic gasoline blending [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(10):123-124. (in Chinese)
- [25] 褚小立, 许育鹏, 陆婉珍. 支持向量回归建立成品汽油通用近红外校正模型的研究[J]. *分析测试学报*, 2008, 27(6):619-622.  
CHU X L, XU Y P, LU W ZH. Development of universal near infrared spectroscopic calibration models for several grades of blended gasoline by



- support vector regression [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 27(6): 619-622. (in Chinese)
- [26] 徐广通, 陆婉珍, 袁洪福. 近红外光谱法测定柴油中的芳烃含量[J]. *石油化工*, 1999, 28(4): 263-265.
- XU G T, LU W ZH, YUAN H F. Determination of aromatic hydrocarbons in diesel by near-infrared spectroscopy [J]. *Petrochemical Technology*, 1999, 28(4): 263-265. (in Chinese)
- [27] 徐广通, 刘泽龙, 杨玉蕊, 等. 近红外光谱法测定柴油组成及其应用[J]. *石油学报*, 2002, 18(4): 65-71.
- XU G T, LIU Z L, YANG Y R, *et al.*. Determination of diesel fuel composition by near infrared spectroscopy and its application [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2002, 18(4): 65-71. (in Chinese)
- [28] 高俊, 徐永业, 姚成. 近红外光谱法测定汽油中的芳烃含量[J]. *南京工业大学学报*, 2005, 27(3): 51-53.
- GAO J, XU Y Y, YAO CH. Determination of aromatic hydrocarbons in gasoline by near-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Nanjing University of Technology*, 2005, 27(3): 51-53. (in Chinese)
- [29] 杨素, 黄贤平, 杨苏平. 用近红外分析方法测定重质馏份油的化学族组成[J]. *红外*, 2006, 27(4): 20-24.
- YANG S, HUANG X P, YANG S P. Determination of chemical composition in HVGO by near-infrared spectroscopy [J]. *Infrared*, 2006, 27(4): 20-24. (in Chinese)
- [30] 韩旻. 在线近红外光谱法测定乙烯装置进料石脑油的芳烃含量[J]. *工业控制计算机*, 2008, 21(10): 43-44.
- HAN M. Determination of aromatic contents in naphtha of treat cracking by on-line NIR [J]. *Industrial Control Computer*, 2008, 21(10): 43-44. (in Chinese)
- [31] 张庆忠, 唐文龙. 近红外光谱分析技术测定溶剂油芳烃含量[J]. *现代科学仪器*, 2004, 5: 67-69.
- ZHANG Q ZH, TANG W L. Determination of aromatic contents in solvent oil by near infrared spectroscopy [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2004, 5: 67-69. (in Chinese)

#### 作者简介:



刘逸(1981—),女,重庆人,博士,高级工程师,2009年于北京师范大学获得博士学位,主要从事分析化学方面的研究。E-mail:lyi\_bjhy@sinopec.com

(版权所有 未经许可 不得转载)