

拉曼及近红外吸收光谱的燃油混合物量化分析

刘 哲¹, 罗宁宁², 史久林^{1,2*}, 张余宝², 何兴道^{1,2}

1. 南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063

2. 南昌航空大学无损检测技术教育部重点实验室, 江西 南昌 330063

摘 要 生物柴油是典型的“绿色能源”, 具备良好的环保性和燃料特性, 通常与柴油混合使用在柴油发动机上。但是目前世界各国柴油与生物柴油混合的比例标准参差不齐, 没有一个统一的标准, 并且不同比例的柴油/生物柴油混合物具有不同的燃烧性能, 也会对柴油发动机产生一定程度的影响。为了能够快速、准确的测量柴油/生物柴油混合物中的生物柴油浓度, 近红外光谱和拉曼光谱在燃油检测方面已经得到广泛的应用。利用拉曼及近红外光谱对柴油/生物柴油混合物中的生物柴油浓度进行了量化分析研究。首先采集了柴油/生物柴油混合燃油的拉曼光谱及近红外吸收光谱, 然后利用平滑、基线校正、归一化等方法对采集到的光谱进行预处理。从光谱图中观察到, 在柴油/生物柴油混合物的拉曼光谱和近红外光谱中都有 C=O 特征光谱区域, 且该光谱区域的光谱峰都随生物柴油的浓度增加而越来越明显。拉曼光谱中, 随生物柴油浓度变化的主要 C=O 特征光谱区域是在 1743 cm^{-1} 位置处的特征峰, 在近红外光谱中, 随生物柴油浓度变化的主要 C=O 特征光谱区域是在 4659 cm^{-1} 处的特征峰。然后分别根据强度比方法和偏最小二乘(PLS)回归方法建立了相应的混合燃油中生物柴油浓度预测模型。结合强度比方法建立特征峰强度比的生物柴油浓度预测模型, 由混合燃油的拉曼光谱和近红外光谱建立的 C=O 特征峰线性预测模型相关系数分别为 0.947 2 和 0.996 2; 结合偏最小二乘(PLS)回归法建立特征光谱区域的生物柴油浓度预测模型, 由混合燃油的拉曼光谱和近红外光谱特征区域建立的相应预测集相关系数(R^2)分别为 0.981 5 和 0.991 2, 相应的预测均方根误差(RMSE)分别为 0.093 7 和 0.012 9。结果表明, 在混合燃油中, 使用近红外光谱中的 C=O 光谱区域建立的生物柴油浓度预测模型会得到更准确的预测结果。

关键词 拉曼光谱; 近红外光谱; 生物柴油; 量化分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1889-06

引 言

化石能源促使人们的生活、生产得到了极大的提高, 同时由于化石燃油的环境污染性和不可再生性, 导致人们迫切需要寻找一种新的可再生能源来替代化石能源^[1]。生物燃油是可再生能源开发利用的重要方向, 具有良好的可再生性和无污染性, 可以替代化石能源应用到实际的生活。生物燃油主要通过植物、动物脂肪或废油进行酯交换和加氢酯化生成^[2], 具有和化石燃料相似的物理化学性质^[3], 因此在近几年受到了极大的关注。

目前, 生物柴油是石化柴油的主要替代物, 与柴油混合后应用到柴油发动机上。但由于世界各国制定的生物柴油标准不同, 导致各国生产的生物柴油的构成和性质也大多不同。如果按照美国的 ASTM 标准, 美国生产的生物柴油一般是以不超过 20%(V/V)的比例含量加入到柴油中使用^[4], 巴西生产的生物柴油则是以 10%(V/V)左右的比例加入到柴油中使用^[5]。欧盟规定生物柴油调和燃料的添加量不超过 7%(V/V)^[6], 我国于 2014 年 6 月 1 日制定实施了 GB T25119—2014《生物柴油调和燃料(5%)》, 该标准所述产品适用于压燃式发动机^[7]。不同混合比例的生物柴油混合燃料对发动机的影响不同, 对柴油混合燃料中生物柴油的快速检

收稿日期: 2019-04-18, 修订日期: 2019-09-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(41776111, 61865013, 41666004, 41576033, 61665008), 航空科学基金项目(2016ZD56007, 2016ZD56006), 江西省自然科学基金项目(20171BAB202039, 20161BBH80036), 江西省杰出青年基金项目(20171BCB23053), 南昌航空大学研究生创新专项资金项目(YC2017041)资助

作者简介: 刘 哲, 1993 年生, 南昌航空大学测试与光电工程学院硕士研究生 e-mail: 1906332331@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: jiulinshi@126.com

测,可以控制发动机的喷油和燃烧过程,将有利于优化其使用性能^[8]。因此,为了能够准确快速测量柴油混合燃料中的生物柴油的含量,大量的技术和方法被应用到柴油混合燃料的量化分析。

近几年的研究中,光谱分析经常被应用于燃油检测上,这是由于物质的内部分子结构信息通常可以通过物质的光谱信息表达出来,其中红外光谱与拉曼光谱的应用比较广泛^[9]。红外光谱是分子选择性吸收某些波长的红外光,某些基因由原来的基态跃迁到激发态,从分子吸收红外光的情况可得到分子的基因信息;拉曼光谱是光与分子发生非弹性散射,散射光的频率不等于入射光的频率,通过测定散射光相对于入射光的频率变化来获取分子的内部结构信息。Paiva 等使用便携式近红外光谱仪对柴油/生物柴油混合物中的生物柴油进行了量化分析^[5],其主要使用了偏最小二乘(PLS)回归和多元线性回归模型方法。Ault 与 Pomeroy 运用近红外光谱对生物柴油进行了量化分析后,发现石化柴油与生物柴油混合物中的 C=O (1 746 cm⁻¹) 酯伸展峰的强度可以用来量化生物柴油的浓度^[10]。Dantas 等将多变量曲线分辨-交替最小二乘法(MCR-ALS)运用到拉曼光谱来定性和定量分析化石燃油中的生物燃油及掺假物^[11]。在这些研究中,近红外光谱和拉曼光谱用于柴油/生物柴油混合物中生物柴油的量化分析,不需要对样品进行预处理,且不会对样品造成破坏,同时还能提供分子结构有关的信息。

本实验测量了柴油/生物柴油混合燃油的拉曼光谱及近红外吸收光谱,经过光谱预处理后,发现混合燃油的拉曼光谱和近红外吸收光谱都包含有 C=O 特征振动区域,且都随生物柴油的浓度增加而越来越明显,再结合特征峰强度比方法和偏最小二乘(PLS)回归分析方法建立了燃料混合物的生物柴油浓度预测模型,对拉曼光谱 C=O 特征振动区域和近红外光谱 C=O 特征振动区域进行了比较分析,最终的实验结果表明,混合燃油的近红外光谱 C=O 特征区域较拉曼光谱具有更好的生物柴油浓度量化能力。

1 实验部分

1.1 样品

柴油由中国石化九江分公司提供,生物柴油为购置的进口生物柴油(脂肪酸甲酯)。将生物柴油以不同的体积比例添加到柴油中配置了不同比例(10%~100%)的 10 种不同浓度柴油-生物柴油混合样品。每个混合燃油样品体积为 20 mL,每个浓度 30 个样品,共得到 300 个柴油-生物柴油混合燃油样品。实验时将所有燃油样品用超声振荡器震荡 30 min,混合燃油样品的具体参数如表 1 所示。

1.2 光谱采集

近红外光谱:实验使用 TENSOR37 型傅里叶红外光谱仪(德国, BRUKER 公司),光谱范围为 4 500~10 000 cm⁻¹,分辨率为 1 cm⁻¹。首先将空的比色皿放入载物台,采集背景基线近红外光谱。在采集样品近红外光谱时,为了防止样品中气泡的影响,用胶头滴管吸取混合燃油样品慢慢滴入石英比色皿中,然后将样品放在载物台采集近红外光谱。为了避

表 1 10 种不同浓度的混合燃油样品

Table 1 Fuel blends with 10 different concentrations

序号	生物柴油浓度/%	序号	生物柴油浓度/%
1	0	6	25
2	5	7	30
3	10	8	50
4	15	9	80
5	20	10	100

免样品的混合不均匀或者采集位置的不同导致采集到的近红外光谱存在差异,采集比色皿的 3 个不同点位置处的近红外光谱,然后以平均光谱作为样品的近红外光谱。实验测量的温度为 25 ℃,湿度在 50% 以下。

拉曼光谱:实验使用 SENTERRA 型激光共聚焦拉曼光谱仪(德国, BRUKER 公司),激光波长为 785 nm,激光功率为 10 mW。该仪器还配备了 Olympus BX51 光学显微镜,测量精度最高可达 0.1 cm⁻¹,并具有实时校正功能,探测器、光栅和滤光片全自动精确定位,而且仪器采用的荧光消除技术(AFR),可以有效减小甚至扣除荧光的干扰。首先设置光谱采集相关参数,光谱范围为 200~3 150 cm⁻¹,分辨率为 0.5 cm⁻¹,积分时间为 10 s。采集样品时,以银勺为基底,用胶头滴管取 2 mL 燃油样品滴入银勺中,然后将银勺放置于载物台上,调整焦距采集拉曼光谱。然后为了减少因位置不同而产生的影响,采集 3 个不同位置处的拉曼光谱,然后计算平均光谱作为最终光谱。

1.3 光谱预处理

由于样品混合不均匀、杂散光、实验环境的影响,可能导致采集到的光谱出现基线漂移和光谱的不重复等一些无关的光谱信息,对后面建立预测模型产生干扰,因此,需要对采集的光谱进行预处理尽量减小甚至消除这些无关信息。主要使用了 S-G 平滑处理法、基线校正及标准归一化对光谱进行了预处理。

1.4 偏最小二乘(PLS)回归法

偏最小二乘(PLS)回归法集合了主成分分析,典型相关分析和线性回归分析方法的特点,特别当两组变量的个数很多,且存在多重相关性时,通过降维,减少光谱输入量,同时又能够保留与生物柴油浓度最相关的变量信息,使预测模型具有良好的预测精度和稳定性。

为了能够评估偏最小二乘回归法的预测能力,可以通过计算预测值和实际值的均方根误差(RMSE)和相关系数(r)来确定

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (1)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

式中, y_i 和 \hat{y}_i 分别代表样品 i 中的实际值和预测值,而 \bar{y} 代表实际值 y 的平均值。

2 结果与讨论

2.1 近红外和拉曼光谱

柴油、生物柴油及混合燃油的拉曼光谱和近红外光谱经预处理后的光谱如图 1 所示。C1-C2 拉伸、CH₃ 摇摆和 C—O 拉伸引起的特征区域在 800~900 cm⁻¹ 波段；C—C 拉伸对应 1 050~1 150 cm⁻¹ 波段；CH 化合物的振动为 1 245~1 277 和 2 800~3 000 cm⁻¹ 波段；C=O 拉伸对应 1 700~1 750 cm⁻¹ 波段；C=C 拉伸振动对应 1 600~1 700 cm⁻¹ 波段^[12-13]。而近红外光谱图中则主要是 C—H 化合物和 C=O 官能团的特征区域，C—H 化合物的特征振动区域在 5 500~6 000 和 8 000~9 000 cm⁻¹ 波段。C=O 官能团的区域在 4 620~4 790 cm⁻¹ 波段，C—H/ C=O 的混合拉伸区域在 6 500~7 500 cm⁻¹ 波段。

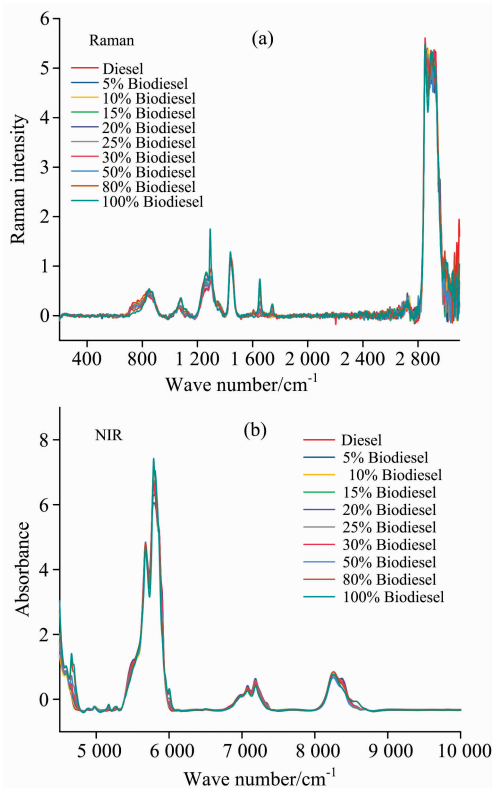


图 1 柴油与生物柴油混合物的拉曼光谱 (a) 与近红外光谱 (b)
Fig. 1 Raman (a) and near infrared (b) spectra of diesel and biodiesel

在混合燃油的光谱图中，某些区域随着生物柴油浓度的增加表现出相应的变化趋势，比如，拉曼光谱中的 C=C (1 650 cm⁻¹) 和 C=O (1 743 cm⁻¹) 光谱区域随着生物柴油浓度的增加，光谱峰的强度也逐渐增加；而在近红外光谱中，C=O (4 659 cm⁻¹) 特征光谱区域随生物柴油浓度的变化较为明显，具体如图 2 所示。混合燃油中的 C=O 振动区域在拉曼光谱和近红外光谱中都表现出与生物柴油浓度的浓度有很大的关联性。由于拉曼光谱和红外光谱产生的机理不同，拉曼光谱是物质对入射光散射的光谱，红外光谱是物质

吸收入射光发生跃迁产生的光谱，同种分子在拉曼光谱和近红外光谱表现出不同的物质光谱特征峰或特征带^[14]。因此，为了探究 C=O 振动与混合燃油中生物柴油浓度在拉曼光谱和近红外光谱中的关联性，下面将结合化学分析方法来研究生物柴油中 C=O 振动对应的拉曼光谱和近红外光谱量化分析能力。

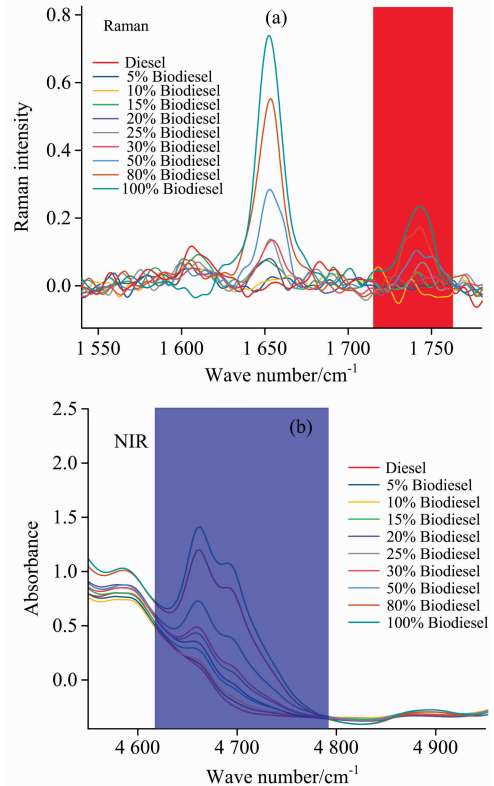


图 2 柴油与生物柴油混合物的主要特征光谱

(a): 拉曼光谱, C=O, 1 743 cm⁻¹;
(b): 近红外光谱, C=O, 4 659 cm⁻¹

Fig. 2 Characteristic spectra of diesel and biodiesel

(a): Raman, C=O, 1 743 cm⁻¹;
(b): Near Infrared, C=O, 4 659 cm⁻¹

2.2 强度比方法

强度比方法是一种直接通过光谱强度来量化样品中物质的浓度，通过计算不同浓度的特征峰强度，建立一个特征峰光谱强度对样品中物质浓度的函数关系，利用该表达式可以预测样品中物质的浓度。

根据上面的分析结果：拉曼光谱中的 C=O 特征区域随生物柴油浓度变化较为明显的是在 1 743 cm⁻¹ 处的特征峰，而近红外光谱中 C=O 特征区域的 4 659 cm⁻¹ 处特征峰与生物柴油浓度变化相对应。因此，分别将混合燃油在该位置处的拉曼光谱特征峰和近红外光谱特征峰结合强度比方法，建立光谱特征峰强度与混合燃油中生物柴油浓度的变化关系。

图 3 是利用强度比方法计算的结果，从图中可以发现，两光谱特征峰量化的拟合直线线性变化趋势相同，都是单调递增，且近红外光谱特征峰的生物柴油浓度量化斜率要大于

拉曼光谱特征峰的生物柴油浓度的量化斜率。图中也给出了生物柴油浓度与相应的光谱特征峰强度的拟合表达式,近红外光谱的 C=O 特征光谱区域量化相关系数相比于拉曼光谱更接近于 1,表示近红外光谱 C=O 特征峰对生物柴油浓度的预测效果比拉曼光谱特征峰更好,因此,当选用 C=O 特征光谱区域结合强度比方法来量化生物柴油的浓度时,近红外光谱的特征峰能比拉曼光谱的特征峰提供更准确的生物柴油浓度信息。

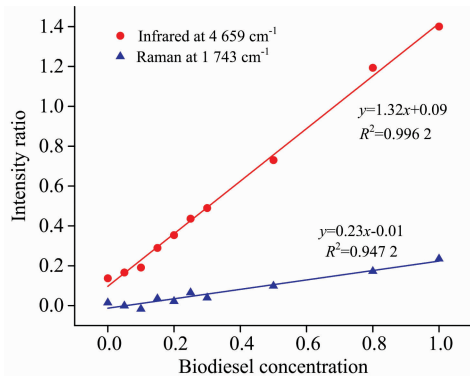


图 3 强度比方法的量化结果

Fig. 3 Quantitative results of intensity ratio method

2.3 偏最小二乘回归法

根据上述分析,生物柴油相比于柴油的特征光谱有多个,但当生物柴油浓度增加,两光谱中的特征区域(拉曼光谱 $1\ 625\sim 1\ 675\ \text{cm}^{-1}$,近红外光谱 $4\ 640\sim 4\ 800\ \text{cm}^{-1}$)强度呈现出对应的变化趋势。偏最小二乘回归分析法是一种最近几年较为常用的化学分析方法,能提供一种多对多线性回归建模的方法,特别当变量的个数很多,且都存在多重相关性,用偏最小二乘回归建立的模型具有较高的精度。因此,将偏最小二乘回归法应用到拉曼光谱和近红外光谱中 C=O 特征光谱区域对混合燃油中生物柴油浓度的量化能力进行分析研究。

在建立偏小二乘回归模型后,由偏最小二乘回归(PLS)模型计算得出的生物柴油浓度预测值和实际值的对比如图 4 所示。从图中可知,混合燃油中生物柴油浓度的预测值和实际值偏差较小,且近红外光谱的偏差较小。为了更准确的比较拉曼光谱和近红外光谱 C=O 特征光谱区域结合偏最小二乘回归分析法对柴油/生物柴油混合物中的生物柴油浓度量化能力,引入了相关系数(r)和均方根误差(RMSE)对拉曼光谱和近红外光谱的量化能力进行评估。

表 2 所示为拉曼光谱和近红外光谱运用偏最小二乘回归分析法评估参数统计。在相关系数(r)的比较中,由近红外光谱数据建立的模型相关系数数值比拉曼光谱更接近于 1。在均方根误差(RMSE)比较中,由近红外光谱数据建立模型均方根误差数值较拉曼光谱数据建立的模型数值较小。相关系数和均方根误差都是用来衡量预测值和实际值之间的偏差,由此可见,当选用偏最小二乘回归分析法结合拉曼和近红外光谱的 C=O 特征光谱区域来量化生物柴油浓度时,由近红外光谱 C=O 特征区域建立的偏最小二乘回归预测模型

相比于拉曼光谱 C=O 特征区域建立的偏最小二乘回归预测模型具有更好的生物柴油浓度量化能力。

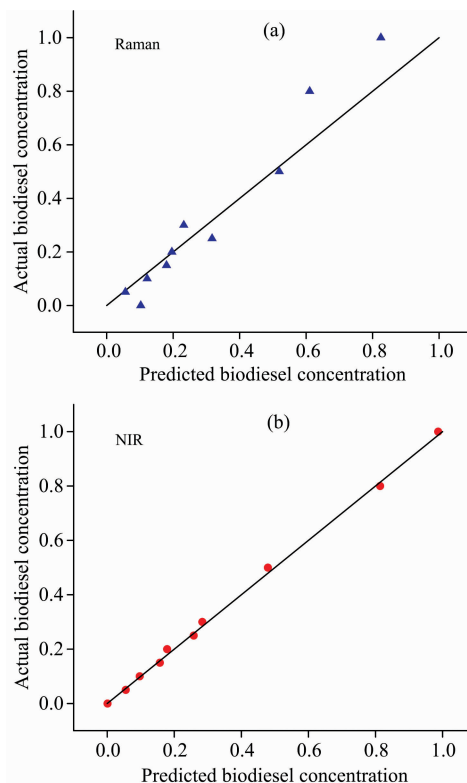


图 4 生物柴油浓度预测值与实际值对比
Fig. 4 Comparison of predicted and actual concentration of biodiesel

表 2 偏最小二乘回归法的评估参数统计
Table 2 Evaluation parameter statistics of partial least squares regression

Parameters	Raman		Near infrared	
	Calibration	Prediction	Calibration	Prediction
r	0.990 4	0.981 5	0.999 1	0.999 2
RMSE	0.043 5	0.093 7	0.012 7	0.012 9

3 结 论

研究了混合燃油中的拉曼光谱和近红外光谱在生物柴油中的量化能力。使用拉曼光谱仪和近红外光谱仪分别采集了不同生物柴油浓度的拉曼光谱和近红外光谱,并分别结合强度比方法和偏最小二乘法(PLS)建立生物柴油的浓度预测模型,结果表明,当使用强度比方法结合拉曼光谱和近红外光谱中 C=O 特征振动的特征峰对柴油/生物柴油混合物中的生物柴油浓度进行量化分析时,近红外光谱中的 C=O 振动特征峰与浓度的预测相关系数更接近于 1,表现出更好的生物柴油浓度量化能力;当使用偏最小二乘(PLS)回归分析法结合拉曼光谱和近红外光谱 C=O 特征振动区域对柴油/生物柴油混合物中的生物柴油浓度进行量化时,由近红外光

谱中的 C=O 特征光谱区域建立的偏小二乘回归预测模型表现出比拉曼光谱更低的均方根误差。上述两种预测模型的结果都表明,柴油/生物柴油混合物中 C=O 振动对应的近红外光谱区域表现出更好的生物柴油浓度量化光谱信息。

References

- [1] Gaurav N, Sivasankari S, Kiran G S, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73: 205.
- [2] Verma P, Sharma M P. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62: 1063.
- [3] Martins G I, Secco D, Rosa H A, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42: 154.
- [4] ASTM Standard D975. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
- [5] Paiva E M, Rohwedder J J R, Pasquini C, et al. *Fuel*, 2015, 160: 57.
- [6] BS EN 590: 2013. *Automotive Fuels-Diesel-Requirements and Test Methods*, BSI Standards Limited, 2014.
- [7] LIU Hao(刘 浩). *Basic Science(基础科学)*, 2014, 123: 0132.
- [8] Palou A, Miró A, Blanco M, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 180: 119.
- [9] Kiefer J. *Energies*, 2015, 8(4): 3165.
- [10] Ault A P, Pomeroy R. *Journal of Chemical Education*, 2011, 89(2): 243.
- [11] Dantas W F C, Alves J C L, Poppi R J. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2017, 169: 116.
- [12] Firdous S, Anwar S, Waheed A, et al. *Laser Physics*, 2016, 26(4): 046001.
- [13] Miranda A M, Castilho-Almeida E W, Ferreira E H M, et al. *Fuel*, 2014, 115: 118.
- [14] Bumrah G S, Sharma R M. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 2016, 6(3): 209.

Quantitative Analysis of Fuel Blends Based on Raman and Near Infrared Absorption Spectroscopy

LIU Zhe¹, LUO Ning-ning², SHI Jiu-lin^{1, 2*}, ZHANG Yu-bao², HE Xing-dao^{1, 2}

1. Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronics Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China
2. Key Laboratory of Nondestructive Test (Ministry of Education), Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China

Abstract Biodiesel is a typical “green energy” with good environmental protection and fuel characteristics. It is usually mixed with diesel to use in diesel engines. However, there is no uniform standard for the blend proportion of diesel and biodiesel at present, and different proportions of diesel/biodiesel blend present different combustion performance, which also have a certain impact on diesel engines. In order to measure the concentration of biodiesel in diesel/biodiesel blend quickly and accurately, near infrared spectroscopy (NIR) and Raman spectroscopy have been used in fuel detection. In this paper, the concentration of biodiesel in diesel/biodiesel blends was quantitatively analyzed by using Raman spectroscopy combined with NIR. The Raman spectra and NIRs of diesel/biodiesel blends were measured firstly, and then the spectra were pre-processed by smoothing, baseline correction and normalization. The Raman and NIRs of diesel/biodiesel blend present C=O characteristic spectral regions, and show corresponding trends with the increase of biodiesel concentration. The main variation of C=O characteristic region with biodiesel concentration in Raman spectra is the characteristic peak at $1\ 743\ \text{cm}^{-1}$, while the main variation of C=O characteristic region with biodiesel concentration in NIRs is the characteristic peak at $4\ 659\ \text{cm}^{-1}$. Afterwards, the concentration prediction models of biodiesel in mixed fuel based on the strength ratio method and partial least squares (PLS) regression method were established respectively. When using intensity ratio method to establish the biodiesel concentration prediction model in the characteristic peak, the correlation coefficients of C=O characteristic peak linear prediction model established by Raman spectroscopy and near infrared spectroscopy were 0.947 2 and 0.996 2, respectively. When using partial least squares (PLS) regression method to establish the biodiesel concentration prediction model in the characteristic spectral region, the correlation coefficients (R^2) of the prediction set established from the Raman and near infrared spectral characteristic regions of the blended fuel are 0.981 5 and 0.991 2 respectively, and the corresponding RMSE are 0.093 7 and 0.012 9 respectively. The results show that the

biodiesel concentration prediction model based on the $\text{C}=\text{O}$ spectral region in near infrared spectroscopy can obtain more accurate prediction results in mixed fuel.

Keywords Raman spectroscopy; Near infrared spectroscopy; Biodiesel; Quantitative analysis

(Received Apr. 18, 2019; accepted Sep. 20, 2019)

* Corresponding author

本 刊 声 明

近期以来,一些不法分子假冒《光谱学与光谱分析》期刊社名义,以虚假网站等形式欺骗广大作者、读者。这些虚假网站公然假冒《光谱学与光谱分析》期刊名义进行大肆的征稿并骗取作者的审稿费和版面费。经部分作者及读者举报,现有关部门已就此介入调查。本刊将通过法律途径向假冒者追究相应的责任,维护本刊权利。

本刊官方网站已正式开通,网址为

<http://www.gpxygpx.com/>

在此郑重声明,本网址为《光谱学与光谱分析》期刊唯一开通运行的官方网站。本刊从未授权任何单位或个人以任何形式(包括网上网下)代理本刊征稿、审稿等业务。

希望广大读者和作者切实维护好自身的合法权益,防止受骗上当。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2019年3月15日