

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G01N 21/35 (2006.01)

G06F 19/00 (2006.01)



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410102808.7

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100498293C

[22] 申请日 2004.12.28

[21] 申请号 200410102808.7

[73] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6  
号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司石油化工  
科学研究院

[72] 发明人 张继忠 袁洪福 王京华 褚小立

[56] 参考文献

US5452232A 1995.9.19

采用相关分析解析石油产品近红外光谱.  
许育鹏, 袁洪福, 陆婉珍. 现代仪器, 第 6 期.  
2002

红外光谱透射法测定裂解汽油二烯值. 张  
继忠, 袁洪福, 王京华. 石油化工, 第 33 卷第  
8 期. 2004

近红外光谱快速测定成品罐汽油的有关性  
质. 邵波, 黄小英, 王京华. 石油化工, 第 31  
卷第 10 期. 2002

审查员 李洁

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 徐舒 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称

红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含量的  
方法

[57] 摘要

一种红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含  
量的方法, 包括选取有代表性的 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃样  
品, 用标准方法测定其二烯烃含量, 然后再测定每  
个样品对应的中红外或长波近红外光谱, 选择中红  
外光谱中的 920 ~ 890 cm<sup>-1</sup> 和 1000 ~ 980 cm<sup>-1</sup>、800 ~  
1100 cm<sup>-1</sup> 或长波近红外光谱的 6000 ~ 6300 cm<sup>-1</sup> 为特  
征谱区, 将所述特征谱区的响应值与样品标准方法  
测定的二烯烃含量相关联建立校正方程或模型。然  
后通过校正方程或模型由未知样品的红外光谱预测  
其二烯烃含量。该法适用于 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯  
烃含量的测定, 分析迅速、准确, 操作简便。

---

1、一种红外光谱测定  $C_{10} \sim C_{13}$  正构烃中二烯烃含量的方法，包括：

(1) 建立校正方程或模型：选取有代表性的  $C_{10} \sim C_{13}$  正构烃样品，用高效液相色谱法测定其二烯烃含量，然后再测定每个样品对应的中红外或长波近红外光谱，选择中红外光谱中的  $920\text{~}890\text{cm}^{-1}$  和  $1000\text{~}980\text{cm}^{-1}$ 、 $800\text{~}1100\text{cm}^{-1}$  或长波近红外光谱的  $6000\text{~}6300\text{cm}^{-1}$  为特征谱区，将所述特征谱区的响应值与样品用高效液相色谱法测定的二烯烃含量相关联建立校正方程或模型，所述中红外光谱为多重衰减全反射光谱，所述样品的二烯烃含量为 0.1~1.7 质量%，

(2) 测定未知样品二烯烃含量：在与建立校正方程或模型同样的测试条件下测试未知样品的中红外或长波近红外光谱，将中红外光谱  $920\text{~}890\text{cm}^{-1}$  和  $1000\text{~}980\text{cm}^{-1}$ 、 $800\text{~}1100\text{cm}^{-1}$  或长波近红外光谱  $6000\text{~}6300\text{cm}^{-1}$  谱区的响应值代入相应的校正方程或模型，得到未知样品中的二烯烃含量。

2、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于以  $920\text{~}890\text{cm}^{-1}$  和  $1000\text{~}980\text{cm}^{-1}$  为特征谱区时，分别以所述两个特征谱区的光谱面积或二阶微分光谱面积为响应值，与样品用高效液相色谱法测定的二烯烃含量相关联，建立多元线性回归校正方程。

3、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于以  $800\text{~}1100\text{cm}^{-1}$  的谱区为特征谱区时，以该谱区内经二阶微分处理的吸光度为响应值，与样品用高效液相色谱法测定的二烯烃含量相关联，用偏最小二乘法建立校正模型。

4、按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于以长波近红外光谱  $6000\text{~}6300\text{cm}^{-1}$  谱区为特征谱区时，以该谱区内经二阶微分处理的吸光度为响应值，与样品用高效液相色谱法测定的二烯烃含量相关联，用偏最小二乘法建立校正模型。

## 红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含量的方法

### 技术领域

本发明为一种用红外光谱测定混合物中二烯烃含量的方法，具体地说，是一种用红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含量的方法。

### 背景技术

随着计算机技术和化学计量学的发展，红外光谱分析技术以其分析速度快、成本低、不破坏和消耗样品的技术特点开始在石油化工领域得到应用，在石油炼制与加工的优化控制中发挥了积极作用。将中红外和近红外光谱用于汽油辛烷值、芳烃含量、烯烃含量、苯含量，柴油十六烷值、密度、馏程、凝固点、闪点等测定的研究陆续有文献报导，但将红外光谱用于 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烷烃中二烯烃的测定尚无报道。

在洗涤剂化工厂中，生产烷基苯的原料为 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 的正构烷烃，该正构烷烃经脱氢后生成相应的烯烃，脱氢产物中约含 10 ~ 13% 的烯烃。将此脱氢后产物进行烷基化，使其中的烯烃与苯反应生成烷基苯，从生成物中分离出的烷烃循环回脱氢装置。上述正构烷烃脱氢反应产物还包含 1.0 ~ 1.5% 的 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 二烯烃，其中共轭二烯烃在烷基化装置中会生成茚满、萘满、二苯烷等副产物，影响烷基苯质量。因此，在烷基化前要对脱氢原料进行选择性加氢处理，除去其中的共轭二烯烃，剩余约 0.2 ~ 0.5% 的非共轭二烯烃。因此，在生产控制中要及时、准确地测定选择性加氢装置中进、出物料中的二烯烃含量，以进行实时监控，控制二烯烃转化为单烯烃的效率。

现有的测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 长链烷烯烃中二烯烃含量的分析方法为 UOP-869，即高效液相色谱法（HPLC）法。该法采用两根硅胶柱串连，流动相为异辛烷，示差检测器，利用带校正因子的面积归一法计算二烯烃含量。但该方法中色谱柱的使用时间和流动相中的微量水对分析结果精度的影响较大，分析时间也较长。因此不能及时、准确地为生产控制提供二烯烃含量数据。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种用红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含量的方法，该法测定准确，操作简便、快速。

本发明提供的红外光谱测定 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃中二烯烃含量的方法，包括：

(1) 建立校正方程或模型：选取有代表性的 C<sub>10</sub> ~ C<sub>13</sub> 正构烃样品，用标准方法测定其二烯烃含量，然后再测定每个样品对应的中红外或长波近红外光谱，选择中红外光谱中的 920~890cm<sup>-1</sup> 和 1000~980cm<sup>-1</sup>、800~1100cm<sup>-1</sup> 或长波近红外光谱的 6000~6300cm<sup>-1</sup> 为特征谱区，将所述特征谱区的响应值与样品标准方法测定的二烯烃含量相关联建立校正方程或模型，

(2) 测定未知样品二烯烃含量：在与建立校正方程或模型同样的测试条件下测试未知样品的中红外或长波近红外光谱，将中红外光谱  $920\sim890\text{cm}^{-1}$  和  $1000\sim980\text{cm}^{-1}$ 、 $800\sim1100\text{cm}^{-1}$  或长波近红外光谱  $6000\sim6300\text{cm}^{-1}$  谱区的响应值代入相应的校正方程或模型，得到未知样品中的二烯烃含量。

本发明方法在中红外谱区或长波近红外谱区选定表示  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$  正构烃中含有的二烯的特征光谱，用计量学方法建立校正方程或模型，得到了准确的预测结果。与标准测试法相比，大大缩短了样品的分析测试时间，同时也简化操作步骤。

#### 附图说明

图 1 为交互验证过程中红外 ATR 光谱与 UOP-869 法测定二烯烃的相关图。

图 2 为交互验证过程中长波近红外光谱与 UOP-869 法测定二烯烃的相关图。

#### 具体实施方式

本发明方法采用样品的红外光谱预测  $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$  正构烃中的二烯烃含量，用于预测的光谱可为中红外光谱或长波近红外光谱，通过在所选谱区内与二烯烃含量相关的特征谱区的响应值建立预测校正方程或模型，进而预测未知样品的二烯烃含量。方法操作简便、分析迅速、准确。

红外光谱是由于分子的振动-转动能级跃迁而产生的，红外光谱分析中常使用波数来表示吸收谱带的位置，波数为每厘米距离的波长中所包括波的数目。习惯上，往往把波长为  $2500\sim25000\text{nm}$ （波数  $4000\sim400\text{cm}^{-1}$ ）的谱区称为中红外（简称红外）区，把波长为  $780\sim2500\text{nm}$ （波数  $12820\sim4000\text{cm}^{-1}$ ）的谱区称为近红外区。绝大多数有机化合物和许多无机化合物分子振动的基频均出现在红外区域，这对于有机物结构的定性分析以及微量成分分析非常有效。而近红外区间出现较多的是分子化学键振动的倍频和合频，强度相对基频要弱得多，这一区域形成的光谱称做近红外光谱。通常又将这个范围划分为近红外短波区（ $780\sim1100\text{nm}$ ，波数  $12820\sim9090\text{cm}^{-1}$ ）和近红外长波区（ $1100\sim2500\text{nm}$ ，波数  $9090\sim4000\text{cm}^{-1}$ ）。由于近红外光谱消光系数显著比中红外光谱的低，所以只适用于常量分析，但近红外光谱测定较为简便，更适用于生产过程中的在线分析应用。

$\text{C}_{10}\sim\text{C}_{13}$  正构烷烯烃中二烯烃含量的变化，使得样品的红外光谱随之发生变化，其中的  $\text{C}=\text{C}$  键伸缩振动和  $=\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动、变形振动在中红外和近红外光谱中的吸收强度发生相应变化，因而可以中红外和近红外光谱发生吸收强度变化的区域为特征谱区，由该谱区的响应值预测样品的二烯烃含量。

本发明选用中红外和长波近红外两个谱区的特征光谱预测样品二烯烃的含量。当采用中红外光谱预测样品二烯烃含量时，可采用多元线性回归和偏最

小二乘法两种方法预测二烯烃含量。

采用多元线性回归法预测二烯烃含量的方法是：以所述中红外光谱中  $920\sim890\text{cm}^{-1}$  和  $1000\sim980\text{cm}^{-1}$  谱区为特征谱区，分别以所述两个特征谱区的光谱面积或二阶微分光谱面积为响应值，与样品标准方法测定的二烯烃含量相关联，建立多元线性回归校正方程。

采用偏最小二乘法预测二烯烃含量的方法是：以  $800\sim1100\text{cm}^{-1}$  为特征谱区时，以该谱区内经二阶微分处理的吸光度为响应值，与样品标准方法测定的二烯烃含量相关联，用偏最小二乘法建立校正模型。

由于  $C_{10}\sim C_{13}$  正构烃在中红外区域的吸收较强，测定其中红外光谱时，宜采用多重衰减全反射附件（ART）测量红外光谱，即本发明预测样品的二烯烃含量所用的中红外光谱优选多重衰减全反射光谱。ATR 是常用的中红外光谱测量附件之一，多用于液体、粉末和薄膜的测量。其测量原理是：当一束由光源发出的辐射光进入具有高折射指数的晶体后，如果在晶体与样品的界面上入射角大于临界角，则此光线几乎完全由此界面上反射。如果与晶体接触的样品对辐射有选择性吸收，则穿入反射面以下的辐射束因被样品吸收而减弱，从而使得全反射线束在这些波长的能量被衰减，所得反射谱也具有吸收谱的特点。一次全反射的能量变化不大，所得光谱的吸收谱带很弱。如果增加全反射的次数，则可使反射的吸收谱带增强，这就是多重衰减全反射。

本发明方法中，采用长波近红外光谱预测样品二烯烃含量时，因谱区内的吸光度较弱，宜采用偏最小二乘法建立校正模型。建立校正模型的方法是：以长波近红外光谱  $6000\sim6300\text{cm}^{-1}$  谱区为特征谱区，以该谱区内经二阶微分处理的吸光度为响应值，与样品标准方法测定的二烯烃含量相关联，用偏最小二乘法建立校正模型。

本发明方法测定样品二烯烃含量的标准方法为高效液相色谱法。测定样品的二烯烃含量为 0.1~1.7 质量%。

为检验模型的准确性，一般将用标准方法测定二烯烃含量的样品分成校正集和验证集。校正集样品数量较多，并且具有代表性，即校正集样品的二烯烃含量应涵盖所有预测定的二烯烃含量。而验证集则是随机抽取，将其样品当做未知样品，来验证校正模型的准确性。验证集样品数量较少，约为测试样品总数量的 1/3 左右。

上述建立校正方程所用多元线性回归的基本方法如下：

选定  $p$  个自变量、 $m$  次测量结果建立下列方程组：

$$y_1=b_0+b_1X_{11}+b_2X_{12}+\dots+b_pX_{1p}$$

$$y_2=b_0+b_1X_{21}+b_2X_{22}+\dots+b_pX_{2p}$$

$$Y_m = b_0 + b_1 X_{m1} + b_2 X_{m2} + \dots + b_p X_{mp}$$

将以上方程组写成下列矩阵形式：

$$Y = XB$$

$$\text{则 } B = (X'X)^{-1}X'Y$$

式中， $X'$ 为 $X$ 矩阵的转置矩阵， $(X'X)^{-1}$ 为 $(X'X)$ 的逆矩阵。

其中列向量

$$B = \begin{pmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \dots \\ b_p \end{pmatrix}$$

即为回归方程的回归系数，由回归系数就可建立多元线性回归方程。

本发明方法中，将比耳定律表示为  $C = PA_\lambda + E$ ，以此建立以特征光谱预测组分浓度的回归方程。所述比耳定律表达式中， $C$  为组分浓度， $A_\lambda$  为波长  $\lambda$  处的吸光度，亦可表示某光谱区域的面积， $E$  为预测值与实际值间的残差。以  $m$  次测定的组分浓度建立  $Y$  矩阵，以特征谱区的面积建立  $X$  矩阵，用上述多元线性回归方法即可建立回归方程。

所述偏最小二乘法 (PLS) 建立校正模型的方法简述如下：

(1) 将比耳定律表示为  $C = PA + E$ ，由此建立吸光度矩阵与组分浓度矩阵的关系，作矩阵分解如下：

$$A_{n \times p} = T_{n \times f} P_{f \times p} + E_A$$

$$C_{n \times m} = U_{n \times f} Q_{f \times m} + E_C$$

其中， $T$  和  $U$  分别为光谱矩阵和浓度矩阵的得分矩阵， $P$  和  $Q$  分别为光谱矩阵和浓度矩阵的载荷（即主成分）矩阵， $E_A$  和  $E_C$  分别为用 PLS 拟合  $A$  和  $C$  时引进的残差矩阵， $n$  为样品数， $p$  波长数， $m$  为组分数， $f$  为主成分数。

(2) 将  $T$  和  $U$  作线性回归

$$U_{n \times f} = T_{n \times f} B_{f \times f}$$

其中， $B$  为关联系数矩阵。

求得  $B$  矩阵值，即可通过下列步骤由未知样品的光谱求得其浓度。

首先由样品的光谱矩阵  $A_{\text{未知}}$  和校正得到的  $P_{\text{校正}}$  求出样品光谱的  $T_{\text{未知}}$ ，再按下式求未知样品的浓度

$$C_{\text{未知}} = T_{\text{未知}} B Q \quad (1)$$

实际计算时，把数据矩阵分解和回归并作一步，即光谱数据和浓度数据的分解同时进行，并且将浓度信息引入到光谱数据分解过程中，在每计算一个新

主成分之前，将光谱得分和浓度得分进行交换，使得到的光谱主成分光谱直接与被分析组分浓度相关。

PLS 算法简述如下：

(1) 模型建立(校正)

计算过程中， $D'$  表示某矩阵  $D$  的转置矩阵， $D^{-1}$  表示其逆矩阵。先将光谱数据和浓度数据均进行中心化处理。然后按步骤进行下列计算：

①取浓度矩阵  $C$  的一列记为  $c$ ，作为分解的初始迭代矢量赋值给矩阵  $U$  的分解矢量：

$$u=c$$

②以  $u$  代替  $T$  矩阵的分解矢量  $t$  来计算  $P$  矩阵的分解矢量  $v$

$$v' = uA(u' \cdot u)^{-1}$$

上述两步使用浓度矩阵  $C$  的一列作为初始迭代矢量来进行  $A$  矩阵的正交分解，即分解  $A$  矩阵时引入了浓度信息。

$$\text{③标准化处理: } v' = v' / |v'|$$

$$\text{④由 } v' \text{ 计算矢量 } t: t = Av (v' \cdot v)^{-1}$$

⑤以  $t$  代替  $U$  矩阵的分解矢量  $u$  计算  $Q$  矩阵的分解矢量  $q$

$$q' = t' \cdot C(t' \cdot t)^{-1}$$

此步使用  $A$  矩阵分解矢量  $t$  对  $C$  矩阵作分解，即在  $C$  矩阵分解时引入了光谱信息。

$$\text{⑥标准化处理: } q' = q' / |q'|$$

⑦由  $q'$  计算  $U$  矩阵的分解矢量  $u$ :

$$u = C(q' \cdot q')^{-1}$$

⑧判断  $s$  是否收敛，即  $\|t_{\text{前一轮}} - t_{\text{后一轮}}\|$  ( $t_{\text{前一轮}} - t_{\text{后一轮}}$  的范数) 是否小于某一常数  $\theta$ 。如果收敛则到第⑨步，否则回到②步，用⑦得到的  $u$  继续进行分解迭代。

⑨计算  $t$  与  $u$  之间的内部关系，进行回归运算:  $b = u' \cdot t(t' \cdot t)^{-1}$

上述各分解矢量均对应于第一主成分，记为  $t_1$ 、 $v_1$ 、 $u_1$ 、 $q_1$ 、 $b_1$ 。然后计算残差阵:

$$E_A = A - t_1 v'$$

$$E_C = C - u_1 q_1' = C - b_1 t_1 q_1'$$

然后以  $E_A$ 、 $E_C$  分别代替矩阵  $A$  和  $C$ ，返回上述①计算下一主成分，得到对应的矢量  $t_2$ 、 $v_2$ 、 $u_2$ 、 $q_2$ 、 $b_2$ ，依次类推，直到计算出  $A$  和  $C$  的全部主成分为止。

## 2、预测计算

对未知样品，光谱为  $A_{\text{未知}}$ ，根据关系  $A_{\text{未知}} = T_{\text{未知}} P'$  和校正时储存的  $P'$ ，

计算出  $T_{未知}$ , 再根据校正时储存的  $B$  向量和矩阵  $Q$ , 即可由式(1)计算出  $C_{未知}$ 。

### 3、最佳主成分的确定方法

上述用主成分和得分来拟合重建的光谱, 理想化的是重建的光谱包含样品的全部光谱信息而不含任何噪声。取主成分数过少, 对重建光谱产生拟合不够, 主成分数过多, 则对重建光谱产生过度拟合, 引入噪声。常用的交互验证法确定主成分数。即由标准方法测定的样品实际值组成浓度矩阵  $C$ , 用校正模型预测值组成预测浓度矩阵  $C_p$ , 则其残差平方和 (PRESS) 定义如下:

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (C_{p,j} - C_{i,j})^2$$

式中,  $n$  为校正样品数,  $m$  为被分析的组分数。

最小 PRESS 对应的主成分数  $f^*$  并不是最佳主成分数, 往往造成过度拟合。通常用 F 统计法或人工分析来确定主成分数。F 统计法如下:

$$F(f) = \text{PRESS}(f) / \text{PRESS}(f^*)$$

最佳的  $f$  比  $f^*$  小,  $f$  应尽可能小且满足  $F(f) < F_{\alpha, \beta}$  ( $\alpha=0.25$ ,  $\beta$  为自由度)。

以多元校正方法建立的校正模型, 常用的评价统计参数如下:

#### 1、模型校正评价参数

$$SEC = \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 / (n-1)}$$

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

式中:

$SEC$  —— 校正集样本标准偏差;

$R$  —— 校正集样本测定值与交互验证预测值相关系数;

$y_i$  —— 校正集中第  $i$  个样品的测定值;

$\hat{y}_i$  —— 校正集中第  $i$  个样品的预测值;

$\bar{y}$  —— 校正集所有样品测定值的平均值;

$n$  —— 校正集样品数目。

#### 2、模型验证评价参数

$$SEP = \sqrt{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 / (m-1)}$$

$$R = \sqrt{1 - \left( \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 \right) / \left( \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2 \right)}$$

式中：

$SEP$  —— 验证集样本标准偏差；

$R$  —— 验证集样本测定值与模型预测值相关系数；

$y_i$  —— 验证集中第  $i$  个样品的测定值；

$\hat{y}_i$  —— 验证集中第  $i$  个样品的预测值；

$\bar{y}$  —— 验证集所有样品测定值的平均值；

$m$  —— 验证集样品数目。

### 3、假设检验

假设光谱分析方法结果与标准方法结果之间无系统误差（即红外光谱分析方法得到的结果是准确的），那么两分析方法测定值之间差值平均值  $\bar{d}$  与 0 之间无显著差别，即  $\bar{d} = 0$ 。计算  $t$  检验统计量：

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{S_d / \sqrt{m}}$$

式中： $S_d$  —— 验证集样本残差的标准偏差；所述残差为样品测定值与预测值之差；

$\bar{d}$  —— 验证集样本残差均值；

$m$  —— 验证集样本个数。

对一定置信水平  $\alpha$ ，有  $|t| < t_{(\alpha, m-1)}$ ，说明假设是正确的，两方法测定结果一致。

### 4、重复性计算

$$\sigma_i = \sqrt{\sum_{j=1}^{l_i} \left( \hat{y}_{ij} - \bar{\hat{y}}_i \right)^2} / (l_i - 1)$$

重复测定值的标准偏差：

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^k l_{i\sigma_i}^2} / l$$

平均标准偏差：

式中： $\hat{y}_i$  ——第*i*个样品*l*次重复测量中第*i*个测定结果；

$\bar{\hat{y}}_i$  ——第*i*个样品测量值的平均值；

*l<sub>i</sub>* ——第*i*个样品的测定次数；

*l* ——总测定次数；

*k* ——样品数。

当重复测量的所有方差属于同一母体时，可用重复测量的平均标准偏差作为方法的重复性偏差计算方法的重复性，即：

$$r = t \times \sqrt{2}\sigma$$

式中：*r* ——重复性结果；

*t* ——重复测定自由度下，双边95%置信度的*t*分布的临界值。

本发明方法适用于测定C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>长链正构烷烯烃中的二烯烃含量，测试时可用中红外光谱，也可用长波近红外光谱。中红外光谱适合于实验室测定二烯烃含量，长波近红外光谱适合于生产过程中进行在线分析。

下面通过实例详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实例中测定样品二烯烃含量的标准方法为UOP-869法，即用高效液相色谱法(HPLC)测定C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub>长链烷烃脱氢生成的烷烯烃混合液中的二烯烃含量。该法时采用两根硅胶柱串连，流动相为异辛烷，示差检测器，利用带校正因子的面积归一法计算二烯烃含量，并以质量分数表示。

样品的中红外光谱采用美国Nicolet公司生产的Nicolet 560中红外光谱仪，0002-105型多重衰减全反射(ATR)附件：ZnSe晶体，45°入射角。测定方法如下：用滴管将试样滴到ATR晶体上，使其覆盖晶体的全部，迅速盖上盖子，快速扫描其光谱，扫描次数16次。采谱范围：4000~650 cm<sup>-1</sup>；分辨率：4cm<sup>-1</sup>。

样品的长波近红外光谱采用加拿大Bomem公司生产的Bomem 160长波近红外光谱仪。测定方法为：将待测样品倒入光程为5mm的石英样品池中，放入样品池架2分钟后以空气为参比进行光谱扫描，扫描次数为16次。采谱范围：10000~5000cm<sup>-1</sup>；分辨率：4cm<sup>-1</sup>。

### 实例 1

本实例用多元线性回归法建立回归方程，用于预测样品的二烯烃含量。

选取洗涤剂厂的 C<sub>10</sub>~C<sub>13</sub> 正构烷烯烃样品 120 个，用 UOP-869 法测定其二烯烃含量，取 82 个有代表性的样品组成校正集，用于建立回归方程，剩余的 38 个样品组成验证集，用于回归方程预测准确性的检验。

#### (1) 建立多元回归方程

分别以校正集样品中红外 ATR 光谱中 920~890cm<sup>-1</sup> 和 1000~980cm<sup>-1</sup> 谱区的光谱面积和二阶微分光谱面积为自变量，以样品的 UOP-869 法测定值为因变量建立多元回归方程。

以光谱面积为自变量建立的多元回归方程为：

$$Y_2 = 8.377148X_{10} + 30.23895X_{11} + 0.462525 \quad (2)$$

式中： Y<sub>2</sub>——二烯烃含量，质量%，

    X<sub>10</sub>——1000~980cm<sup>-1</sup> 区间光谱面积，

    X<sub>11</sub>——920~890cm<sup>-1</sup> 区间光谱面积。

以二阶微分光谱面积为自变量建立的多元回归方程为：

$$Y_2 = -168.39973X_{12} - 48.288308X_{13} - 0.052902 \quad (3)$$

式中： X<sub>12</sub>——1000~980cm<sup>-1</sup> 区间二阶微分光谱面积，

    X<sub>13</sub>——920~890cm<sup>-1</sup> 区间二阶微分光谱面积。

#### (2) 验证回归方程准确性

测定验证集样品中红外 ATR 光谱，确定其在 920~890cm<sup>-1</sup> 和 1000~980cm<sup>-1</sup> 谱区的光谱面积和二阶微分光谱面积，分别代入式(2) 和 (3)，由回归方程得到的样品二烯烃含量预测值与 UOP-869 法的测定值的比较结果见表 1。

由表 1 可知，由光谱面积和二阶微分光谱面积多元回归得到的预测值偏差均值 ( $\bar{d}$ ) 和标准偏差 (SEP) 均较小，说明两种方法的预测值与 UOP-869 法测定值均较为接近。

### 实例 2

本实例用偏最小二乘法，以中红外特征谱区的吸光度与 UOP-869 法的测定值建立校正模型，用于预测样品的二烯烃含量。

#### (1) 建立校正模型

取 63 个实例 1 中校正集样品，测定其中红外 ATR 光谱，取谱图中

800~1100cm<sup>-1</sup>谱区经二阶微分处理的吸光度与 UOP-869 法的测定值相关联, 用偏最小二乘法建立校正模型, 模型主要参数见表 2, 交互验证相关图见图 1。

### (2) 验证校正模型准确性

测定实例 1 中验证集样品的中红外 ATR 光谱, 确定谱图中 800~1100cm<sup>-1</sup> 谱区经二阶微分处理的吸光度, 代入校正模型, 得到样品于烯烃含量的预测值。模型主要校正结果见表 2, 验证结果见表 3。表 3 表明, 由验证集样品二烯烃含量计算得到的  $|t|$  值小于给定显著性水平 ( $\alpha=0.05$ ) 下  $t$  的临界值  $t_{0.05}(n)$ , 即中红外 ATR 光谱分析方法与 UOP-869 方法之间无显著性差异, 说明采用中红外 ATR 光谱方法测定的二烯烃含量是准确的。

### (3) 重复性试验

任意选择具有不同二烯烃水平的 2 个样品 (a 和 b), 采用中红外 ATR 光谱校正模型进行多次重复性测量, 结果见表 4。由表 4 可知, 本发明方法预测值的重复性优于 UOP-869 法。

## 实例 3

本实例用偏最小二乘法, 以长波近红外特征谱区的吸光度与 UOP-869 法的测定值建立校正模型, 用于预测样品的二烯烃含量。

### (1) 建立校正模型

取 63 个实例 1 中校正集样品, 测定其长波近红外光谱, 取谱图中 6000~6300cm<sup>-1</sup> 谱区经二阶微分处理的吸光度与 UOP-869 法的测定值相关联, 用偏最小二乘法建立校正模型, 模型主要参数见表 5, 交互验证相关图见图 2。

### (2) 验证校正模型准确性

测定实例 1 中验证集样品的长波近红外光谱, 确定谱图中 6000~6300cm<sup>-1</sup> 谱区经二阶微分处理的吸光度, 代入校正模型, 得到样品于烯烃含量的预测值。模型主要校正结果见表 5, 验证结果见表 6。表 6 结果显示, 由验证集样品二烯烃计算得到的  $|t|$  值均小于给定显著性水平 ( $\alpha=0.05$ ) 下  $t$  的临界值 ( $t_{0.05}(n)=2.02$ ), 即长波近红外光谱分析方法与 UOP-869 方法之间无显著性差异, 说明采用长波近红外光谱测定的二烯烃含量是准确的。

### (3) 重复性试验

任意选择具有不同二烯烃水平的 2 个样品 (a 和 b), 采用长波的红外光谱校正模型进行多次重复性测量, 结果见表 7。由表 7 可知, 本发明方法预测值的重复性优于 UOP-869 法。

表 1

编号	UOP-869法 测定值	光谱面积多元线性 回归结果	残差	二阶微分光谱面积 多元线性回归结果	残差
1	0.56	0.59	0.03	0.53	-0.03
2	1.49	1.40	-0.09	1.42	-0.07
3	1.63	1.53	-0.10	1.54	-0.09
4	0.43	0.49	0.06	0.47	0.04
5	1.49	1.39	-0.10	1.45	-0.04
6	1.62	1.53	-0.09	1.50	-0.12
7	0.41	0.26	-0.15	0.43	0.02
8	1.45	1.32	-0.13	1.45	0.00
9	0.49	0.38	-0.11	0.43	-0.06
10	1.35	1.35	0.00	1.37	0.02
11	0.45	0.35	-0.10	0.43	-0.02
12	1.55	1.58	0.03	1.52	-0.03
13	1.40	1.46	0.06	1.39	-0.01
14	1.36	1.31	-0.05	1.34	-0.02
15	0.48	0.53	0.05	0.51	0.03
16	0.58	0.56	-0.02	0.57	-0.01
17	0.44	0.38	-0.06	0.51	0.07
18	0.48	0.40	-0.08	0.47	-0.01
19	0.54	0.59	0.05	0.57	0.03
20	0.42	0.42	0.00	0.37	-0.05
21	0.31	0.32	0.01	0.38	0.07
22	0.37	0.35	-0.02	0.42	0.05
23	0.14	0.33	0.19	0.37	-0.14
24	0.51	0.51	0.00	0.36	-0.13
25	0.49	0.44	-0.05	0.36	0.08
26	0.28	0.32	0.04	0.51	-0.03
27	0.54	0.50	-0.04	1.29	0.07
28	1.22	1.26	0.04	1.16	0.10
29	1.06	1.03	-0.03	1.15	0.11
30	1.04	1.09	0.05	1.40	0.06
31	1.34	1.31	-0.03	1.37	0.02
32	1.35	1.40	0.05	1.50	-0.09
33	1.59	1.58	-0.01	1.38	0.15
34	1.37	1.48	0.11	1.46	0.09
35	1.54	1.36	-0.18	1.38	-0.16
36	1.41	1.40	-0.01	1.36	-0.05
37	1.12	1.18	0.06	1.25	0.13
38	1.39	1.41	0.02	1.42	0.03
<i>d</i>		-0.02		0.0002	
<i>SEP</i>		0.077		0.076	

表2

参 数		统计结果
校正集	样品数	63
	二烯烃最大值, 质量%	1.62
	二烯烃最小值, 质量%	0.14
验证集	样品数	38
	二烯烃最大值, 质量%	1.53
	二烯烃最小值, 质量%	0.16
预处理方法		二阶微分(21点)
主因子数		4
SEC		0.05
SEP		0.05
$R^2$		0.9843
UOP-869重复性要求		0.17

表3

编号	UOP-869法	中红外 方法	残差	编号	UOP-869法	中红外 方法	残差
1	0.21	0.25	0.04	20	0.98	1.04	0.06
2	0.32	0.32	0.00	21	1.42	1.50	0.08
3	0.39	0.38	-0.01	22	1.47	1.51	0.04
4	0.29	0.35	0.06	23	1.46	1.44	-0.03
5	0.41	0.39	-0.02	24	1.40	1.47	0.07
6	0.48	0.53	0.05	25	1.44	1.50	0.06
7	0.95	1.04	0.09	26	1.36	1.40	0.04
8	1.18	1.27	0.09	27	0.39	0.35	-0.04
9	1.46	1.48	0.02	28	0.44	0.41	-0.03
10	1.38	1.49	0.11	29	0.42	0.37	-0.05
11	1.53	1.48	-0.05	30	0.40	0.42	0.02
12	0.45	0.36	-0.09	31	0.43	0.45	0.02
13	0.17	0.22	0.05	32	1.44	1.38	-0.06
14	0.16	0.16	0.00	33	1.47	1.49	0.02
15	0.50	0.54	0.04	34	1.42	1.44	0.02
16	0.52	0.51	-0.01	35	1.44	1.49	0.05
17	0.51	0.57	0.06	36	1.32	1.34	0.02
18	0.40	0.37	-0.03	37	0.43	0.48	0.05
19	0.46	0.43	-0.03	38	1.46	1.43	-0.03
SEP				0.05			
$ t $				0.02			
$t_{0.05}(n)$				2.02			

表4

试验次数	a	b
1	1.43	0.32
2	1.49	0.32
3	1.43	0.35
4	1.45	0.37
5	1.50	0.30
6	1.45	0.31
7	1.45	0.32
8	1.45	0.29
9	1.45	0.34
10	1.45	0.32
11	1.52	0.32
平均值	1.46	0.32
标准偏差	0.029	0.023
平均标准偏差		0.026
重复性		0.08
UOP-869重复性		0.17

表5

参 数		统计结果
校正集	样品数	63
	二烯烃最大值, 质量%	1.62
	二烯烃最小值, 质量%	0.14
验证集	样品数	38
	二烯烃最大值, 质量%	1.53
	二烯烃最小值, 质量%	0.16
预处理方法		二阶微分(21点)
	主因子数	4
	SEC	0.07
	SEP	0.08
	R <sup>2</sup>	0.9758
UOP-869重复性要求		0.17

表 6

编号	UOP-869法	近红外法	残差	编号	UOP-869法	近红外法	残差
1	0.21	0.28	0.07	20	0.98	1.08	0.10
2	0.32	0.33	0.01	21	1.42	1.55	0.13
3	0.39	0.43	0.04	22	1.47	1.49	0.02
4	0.29	0.31	0.02	23	1.46	1.34	-0.12
5	0.41	0.44	0.03	24	1.40	1.40	0.00
6	0.48	0.44	-0.04	25	1.44	1.40	-0.04
7	0.95	1.03	0.08	26	1.36	1.43	0.07
8	1.18	1.22	0.04	27	0.39	0.43	0.04
9	1.46	1.51	0.05	28	0.44	0.34	-0.10
10	1.38	1.45	0.07	29	0.42	0.40	-0.02
11	1.53	1.43	-0.10	30	0.40	0.41	0.01
12	0.45	0.34	-0.11	31	0.43	0.47	0.04
13	0.17	0.38	0.21	32	1.44	1.32	-0.12
14	0.16	0.26	0.10	33	1.47	1.37	-0.10
15	0.50	0.53	0.03	34	1.42	1.28	-0.14
16	0.52	0.50	-0.02	35	1.44	1.27	-0.17
17	0.51	0.48	-0.03	36	1.32	1.30	-0.02
18	0.40	0.43	0.03	37	0.43	0.51	0.08
19	0.46	0.52	0.06	38	1.46	1.38	-0.08
	SEP				0.08		
	t				0.82		
	$t_{0.05}$ (n)				2.02		

表 7

试验次数	a	b
1	1.52	0.27
2	1.42	0.35
3	1.38	0.3
4	1.47	0.34
5	1.45	0.31
6	1.46	0.27
7	1.36	0.33
8	1.37	0.31
9	1.43	0.28
10	1.4	0.29
11	1.42	0.36
平均值	1.43	0.31
标准偏差	0.048	0.032
平均标准偏差		0.041
重复性		0.13
UOP-869重复性		0.17

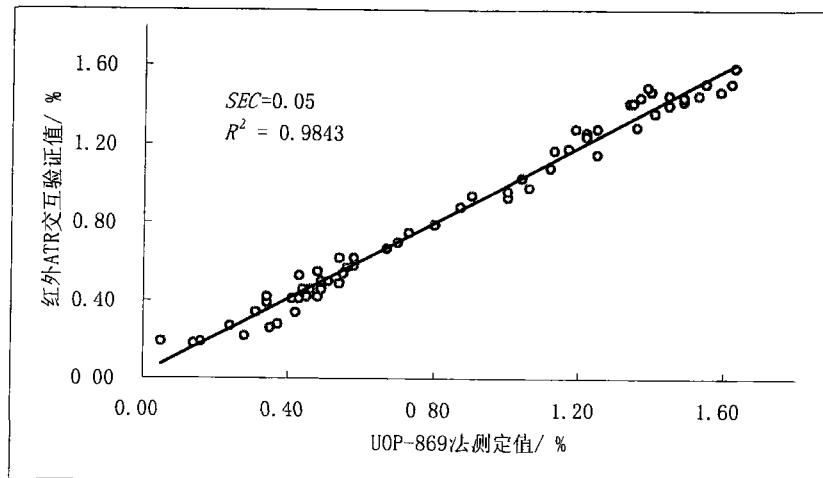


图 1

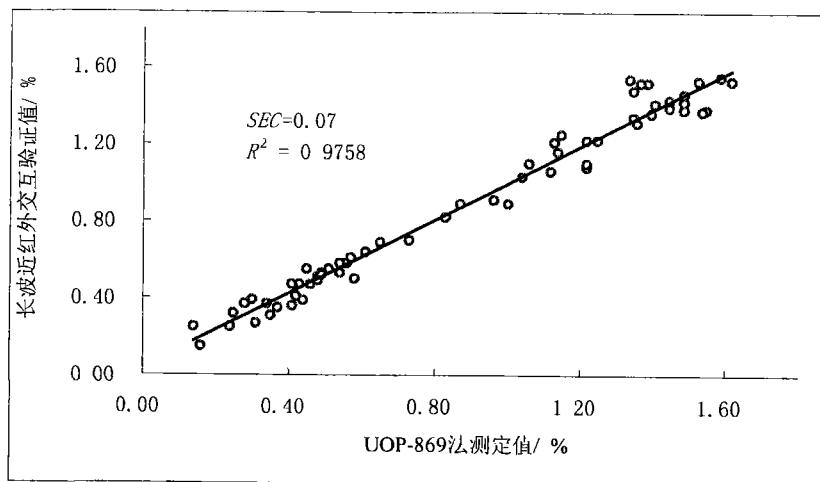


图 2