

近红外光谱油品快速分析仪的研制

李 轲¹ 李 琪¹ 宋小平¹ 杜 彪² 刘 帆¹ 张 鑫¹ 张正东^{1*}

(1.中国计量科学研究院 环境计量中心, 北京 100029;

2.北京易兴元石化科技有限公司, 北京 101300)

摘要: 基于近红外光谱方法的快检技术是实现油品快速分析的重要手段, 而高性能近红外油品分析仪是实现成品油现场快速分析的可靠工具。针对近红外油品快检仪器严重依赖国外进口设备以及国内同款设备性能不足和传统近红外油品快检模型准确性和普适性差等问题, 中国计量科学研究院研制了高性能的台式和便携式近红外光谱油品分析仪, 实现了多项油品性质的准确检测以及相似油品的种类识别。研制过程中发表学术论文 10 篇, 申请发明专利 5 项。业内专家认为该类仪器达到国外中高档设备水平, 该仪器已经在石化企业和市场监管机构中得到示范性的推广应用。

关键词 近红外光谱仪; 傅里叶变换; 便携式; 油品快速分析; 有效特征光谱

中图分类号: O657.33 **文献标识码:**

Development of oil rapid analyzer for near-infrared spectroscopy Title in English

LI Ke¹, LI Qi¹, SONG Xiaoping¹, DU Biao², LIU Fan¹, ZHANG Xin¹,
ZHANG Zhengdong^{1*}

(1.Center for Environmental Metrology, National Institute of Metrology, Beijing, 100029, China;

2. Beijing Yixingyuan Petrochemical Technology Co., Ltd., Beijing, 101300, China)

Abstract: The rapid detection technology based on near-infrared spectroscopy is an important means to achieve oil rapid analysis, and the high-performance near-infrared oil analyzer is a reliable tool for on-site rapid analysis of refined oil products. In response to the serious dependence of near-infrared oil rapid inspection instruments on imported equipment, as well as the insufficient performance of the same domestic equipment, and the poor accuracy and universality of traditional near-infrared oil rapid inspection models, the National Institute of Metrology has developed high-performance desktop and portable near-infrared oil analyzers, achieving accurate detection of multiple oil properties and identification of similar oil types. We have published 10 academic papers and applied for 5 invention patents during the development process. Industry experts believe that this type of instrument has reached the level of high-end equipment abroad, and they has been demonstrably promoted and applied in petrochemical enterprises and market regulatory agencies.

Keywords: Near-infrared spectrometer; Fourier transform; portable; oil rapid analysis; effective characteristic spectrum

基金项目: 国家市场监督管理总局市场监管技术保障专项项目(2023YJ03)、国家市场监督管理总局科技计划项目(2021MK153)、中国计量院基本科研业务费项目(AKYZZ2332 和 AKYZZ2131)资助。

作者简介: 李轲(1990-), 博士, 助理研究员, 研究方向: 化学计量, 邮箱: like@nim.ac.cn; 通讯作者: 张正东(1976-), 博士, 副研究员, 研究方向: 化学计量, 邮箱: zhangzhengdong@nim.ac.cn。

1、引言

成品油是我国重要战略物资和特殊商品，同时也是被施以重点管理的危险化学品。近年来，在“双碳”战略和中国油气改革的大背景下，油品质量快速升级、成品油市场化进程加快，但与此同时，越来越多的成品油质量问题被曝光。成品油质量合格与否也事关大气污染治理和人民群众的身体健康，其已经成为了全民关注的重点问题^[1]。传统的成品油检测方法能够实现油品性质的准确分析，但是这些方法通常耗时费力、并且只能在固定场所的实验室内实施，这种状况已经无法满足现场、快速检测的需求^[2]。

近红外光谱能反映有机化合物中含氢基团（C-H 和 O-H 等）振动光谱的倍频和合频吸收，适合以碳氢化合物为主要成分的燃油样品分析^[3-5]。该技术以其具有的简便、快捷、高效、价廉、不破坏样品、化学试剂消耗少和环境友好等优点而在成品油快速分析中得到大量的研究应用^[6-9]。现有的近红外油品快速分析方法通常使用全波长光谱或者利用长选择方法选择的光谱进行建模，如无信息变量消除（UVE）^[10]、连续投影分析（SPA）^[11]、移动窗口偏最小二乘法（MWPLS）^[12]、区间偏最小二乘法（iPLS）^[13]、模拟退火（SA）^[14]、遗传算法（GA）^[15]、蚁群优化（ACO）^[16]和投影中的可变重要性（VIP）^[17]等，但全波长光谱或者波长选择方法筛选光谱都严重依赖光谱质量，容易导致环境因素或仪器性能因素引入干扰谱段或者噪声谱段，造成光谱变量与性质指标之间的“假相关”问题^[18]。除此之外，由于国产的近红外光谱油品分析仪器性能不足，无法获取油品准确的光谱数据，导致该行业严重依赖国外进口设备，而这又容易导致“卡脖子”问题，不利于石化行业或市场监管部门使用此类设备开展社会生产活动以及开展有效执法。因此，建立高准确性的近红油品快速分析方法，并研发高性能的近红外油品分析仪器对于保证我国燃油质量具有重要意义。

本研究从利用化学组成分析特征光谱谱段和研制多种检测模式的近红外光谱仪器出发，开发了基于有效特征光谱谱段的油品理化性质定量分析及燃油种类定性分析技术，和台式傅里叶变换近红外光谱仪以及多种检测方式的便携式近红外光谱仪。搭载快检方法的近红外油品分析仪用于汽柴油的理化性质分析及燃油种类分析。本研究旨在发展国产化的高性能近红外油品分析仪，促进近红外光谱快检技术在石化行业 and 市场监管机构种的推广应用，有效保证我国的燃油质量安全。

2、硬件特点及关键技术

按单色器分光原理的不同，常见的近红外光谱仪主要分为两种，光栅型近红外光谱仪和傅里叶变换近红外光谱仪^[19]。光栅型近红外光谱仪通常采用全息凹面光栅作分光元件，不同波长的光通过光栅因衍射和多光束干涉而色散。该类仪器光路图如图 1 所示，光源发出复色光束，准直后与待测样品发生作用，进而通过入射狭缝照射到光栅上，色散为单色光，从单色器出射的不同波长单色光的出射角度不同，通过转动光栅按照波长顺序依次通过出射狭缝，最终到达检测器被检测。

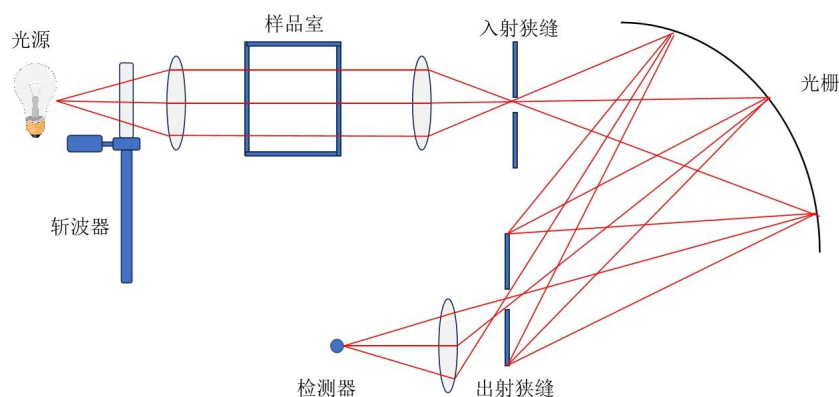


图1 光栅型近红外光谱仪光路图

傅里叶变换近红外光谱仪没有色散元件，主要由光源、迈克尔逊干涉仪、检测器和记录仪等部件构成，其核心部件是迈克尔逊干涉仪，它将光源发出的光信号以干涉图的形式进行傅里叶变换，最终将干涉图还原成光谱图。迈克尔逊干涉仪工作原理如图2所示，光源发出的光经光束分裂器分为相等的两部分，光束I和光束II。光束I被动镜反射，沿原路返回到光束分裂器并被反射到检测器，此时在检测器上得到光束I和光束II的相干光。当动镜发生匀速移动时，两束光的相干光发生周期性的强度变化，最终得到干涉图。经过样品吸收和傅里叶变换后即可得到样品的近红外光谱图。

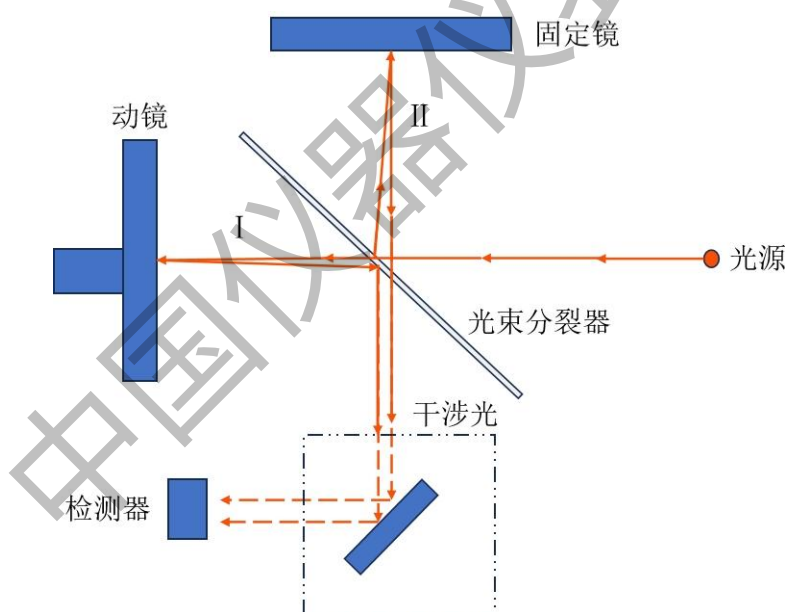


图2 迈克尔逊干涉仪工作原理图

两种类型的近红外光谱仪各有优缺点，相较于傅里叶变换原理的近红外光谱仪，色散型的近红外光谱设备价格便宜，易于微型化或者小型化，而傅里叶变换近红外光谱仪的光谱扫描速度快、检测灵敏度高。目前，傅里叶变换近红外光谱仪已经成为该类型仪器的主导产品。为了减少我国对进口傅里叶变换近红外光谱仪的严重依赖，提高国产化仪器性能，中国计量科学研究院的专业科研团队对该类仪器展开科研攻关，研制了高性能的近红外光谱仪。该仪器使用了创新性研制的高精度位移干涉技术和超连续红外光源两步定位零光程差干涉峰值技术。其中高精度位移干涉系统采用高精度直线电机平台代替传统复杂的运动结构实现高精度位移。直线电机可以匀速推动移动干涉反射镜，精度和振动都显著优于步进移动方式，同

时设置了绝对零位，并可通过纳米光栅或者激光干涉仪进行反馈控制。实际中装置平台行程为 2.048 mm，激光分辨率 158.2 nm，因此波数分辨率可达 0.46 cm^{-1} 。超连续光源两步定位零光程定位技术引入了第二路 1250~1370 nm 窄波长超连续红外光源，该光源与光谱仪近红外光源共光路，同时较窄的光谱范围又能将相干长度扩大 7~10 倍，在使用慢速高精度扫描时，能精确定位峰值位置。上述技术的使用提高了仪器的分辨率和灵敏度，该仪器的主要性能参数为：波数重复性小于 $1\text{ cm}^{-1}@6523\text{ cm}^{-1}$ ，波数准确度优于 $\pm 1\text{ cm}^{-1}@6523\text{ cm}^{-1}$ ，信噪比优于 10000:1，该参数可以达到同类型国外中高档设备的水平。

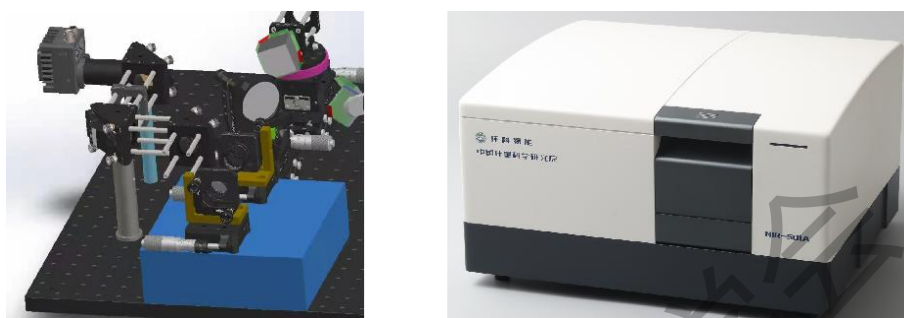


图3 研制的傅里叶变换近红外光谱仪内部构造及外观图

现场分析是近红外光谱快速检测技术发展的主要趋势^[20-21]，便携式近红外光谱仪具有携带方便、易于实现样本现场检测和快速分析的优点，更加适合于分散性较广的加油站中成品油的现场质量分析。为了满足石油化工行业对便携式近红外光谱仪的迫切需求，中国计量科学研究院也研制了便携式近红外油品分析仪。所研制的便携式近红外光谱均是基于光栅式分光原理，配置了高性能卤素灯近红外光源和铟镓砷（InGaAs）探测器。为了满足不同检测样品特点的需求，研制了三种检测模式的便携式近红外光谱仪器，透反射式和比色皿式近红外油品分析仪是将样品置于比色皿中，通过离线模式实现样品检测，两者模式均可实现样品的准确分析，只是比色皿式近红外油品分析仪需要的样品量更少，约 4 mL，并且该仪器也配置了帕尔贴散热附件，能够保证检测过程中样品恒温，消除温度对样品光谱质量的影响。光纤探头式近红外光谱仪可以实现样品的在线和远距离测试，尤其适合野外、不便于携带易碎器皿环境下的快速分析。三种仪器主要性能参数为：光谱范围是 900-1700 nm，波长准确度优于 0.5 nm；波长重复性小于 0.5 nm，具有良好的仪器性能。



图4 三种检测模式的便携式近红外油品分析仪。A:透反射式；B:比色皿式；C:光纤探头式

3、软件及方法

化学结构决定了物质的性质，化学物质中不同的官能团或化学键具有其对应的特征光谱谱带^[22]。利用基于化学结构的特征谱带进行建模可以提高模型的预测性能和可解释性^[23-24]。基于此原理，本研究建立了基于有效特征光谱谱段的油品快速分析方法。以分析汽油中的乙醇含量为例介绍该方法的基本原理，如图 5 所示，通过分析乙醇的分子结构，结合理论计算等方法确定近红外光谱中的特征光谱谱段，进一步确定各谱段与乙醇分子相应基团的相应关系，优化各谱段的建模权重以及光谱预处理方法等建模条件，在最佳条件下建立汽油中乙醇含量的快速分析方法。相较于通过全波长光谱和变量重要性投影方法选择的特征光谱所建立快速分析模型方法，基于有效特征光谱谱段的快检方法准确度分别提高了 49%和 37%。

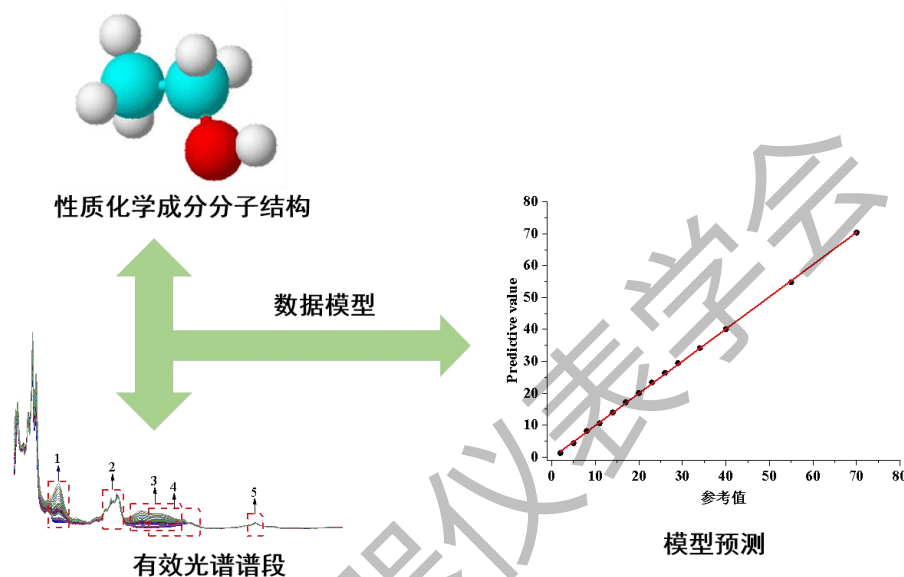


图 5 基于有效特征光谱谱段的汽油中乙醇含量快速分析原理图

对于由多种化学成分决定的油品理化性质，通过决定该理化性质的 10~20 种关键成分确定该性质的近红外光谱特征谱段，基于此建立该性质的近红外光谱快速分析方法。目前该方法已经实现汽油、乙醇汽油和柴油的研究法辛烷值、十六烷值、饱和蒸汽压、芳烃含量、多环芳烃含量和氧含量等 40 余项理化性质指标的快速分析。基于有效特征光谱谱段的快速检测方法与标准方法的测试结果比较可见（图 6 和图 7），近红外快检方法与标准方法测试真值之间的误差值均小于标准方法再现性参数，说明近红外快检方法能够实现汽柴油理化性质指标的准确分析。

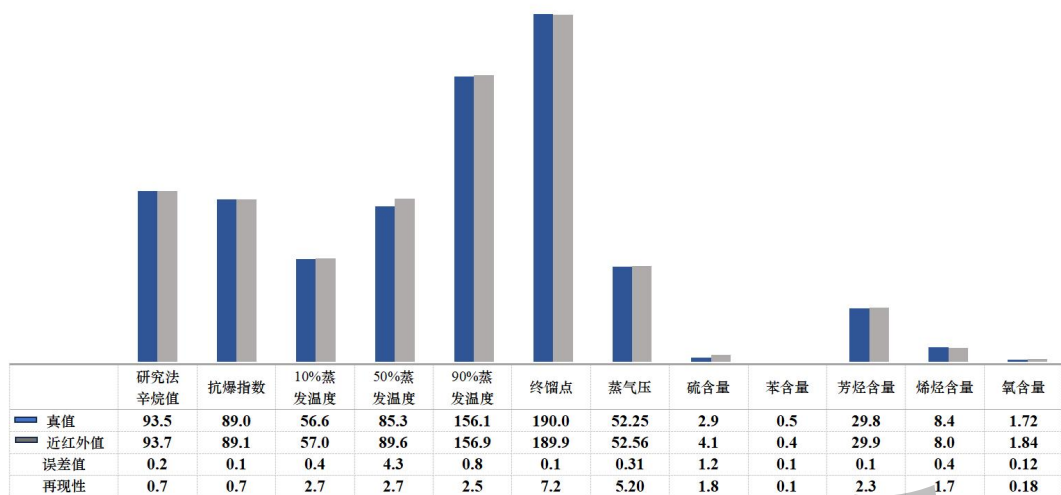


图6 汽油、乙醇汽油部分性质指标的快检方法与标准方法测试结果比较

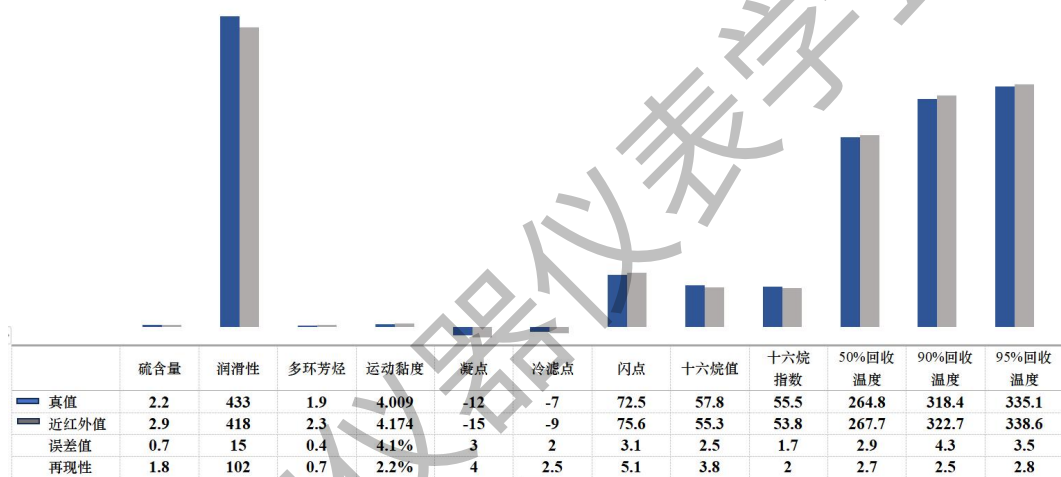


图7 柴油部分性质指标的快检方法与标准方法测试结果比较

为满足市场监管部门和石化行业对组成、性质相近油品种类快速判别的需求，本课题组在已有研究基础上，进一步开发了基于有效特征光谱谱段的油品种类识别方法。通过分析性质相近油品中有差异的关键化学成分，以此确定其在近红外光谱区域的有效特征光谱谱段，利用此谱段和化学计量学判别算法，建立燃油种类的快速识别方法。由图8可见，该方法对于柴油和喷气燃料（图8A）以及甲醇汽油和乙醇汽油（图8B）的种类判别的三维评分图相对紧凑，两种油品没有交叉，识别准确率可以达到100%，而通过全波长光谱建立的油品种类识别方法未能准确识别全部测试样品，识别准确率在90%左右。

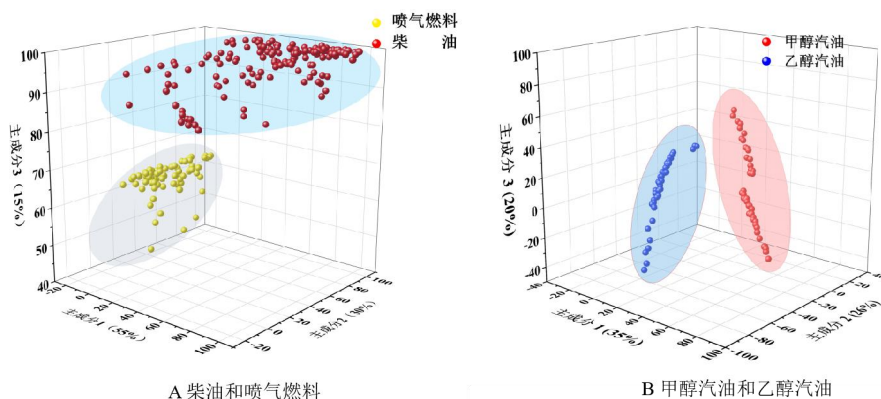


图 8 基于近红外光谱技术的性质相近油品种类识别结果：A：柴油和喷气燃料；B：甲醇汽油和乙醇汽油

较传统近红外光谱快检方法，本课题组建立的方法具有更高的准确度和油品种类识别率。因此，基于有效特征光谱谱段的油品快速分析方法是一种高准确性的快检方法，既能够用于油品理化性质指标的准确分析，也能够用于性质相似油品的种类识别。

4、应用

目前，中国计量科学研究院研制的近红外光谱油品分析仪得到了业内专家的认可，认为“研制的傅里叶变换红外光谱仪较好的解决了国产化近红外光谱仪分辨率和准确性较差的问题，性能指标基本达到国外同类设备水平；基于特征谱段的快检方法具有较高的准确度，满足国标方法再现性要求，所研制的整套近红外油品分析系统可用于成品油质量筛查中”。因此，该仪器已经得到中化集团的青睐，目前该类仪器已经在中化集团的炼厂、加油站和检测公司得到示范性的推广应用，为该单位取得巨额经济效益。

该类仪器也已经服务于市场监管部门的油品质量监查活动。2022 年，中国计量科学研究院研制的近红外光谱多功能分析仪和便携式近红外油品分析仪参与了市场监管总局举办的“诚信加油万里行”的成品油抽查活动，完成了 2836 座加油站、9685 批次油品质量的抽查，而 2023 年将完成 10 万余座加油站中 90% 的检测覆盖，该活动对于流通领域的成品油质量实现了良好的监督。国产化近红外油品分析仪在该活动中的使用突破了常规检测方法检测结果单一、检测周期长、样品需求大的问题，大大提高了油品检测的效率。这也对保障消费者权益，促进成品油质量提升具有重要意义。

除此之外，本单位研制的便携式近红外油品分析仪也已经在国家管网集团等关乎国家能源和安全的单位中得到使用，快速分析油品品质以及识别相似油品种类，为保证相关单位的油品质量安全提供了可靠、便捷的工具。总的来说，本单位成功研制了国产化的高性能近红外光谱设备，打破了欧美国家高端近红外油品分析设备对我国的技术垄断，有效保证了我国的油品质量安全，并促进了国产化仪器的发展与应用。

5、结论

本研究成功研制了兼具高性能硬件和高准确性分析方法的近红外光谱油品分析仪，台式和便携式光谱仪也可以满足各种应用场合的油品快速分析需求。基于有效特征光谱谱段的油品快速分析方法既可以实现油品的定量分析，也可以实现油品种类的定性分析，相较于利用全波长光谱建立的油品快速分析方法，该方法具有更高的分析准确度。目前，中国计量科学研究院研制的近红外油品分析仪已经在部分石化企业和市场监管机构中得到应用，该仪器有望在石化行业的更多企业和政府机构中得到应用，有效提高相关企业的经济效益，保证我国的燃油质量安全。

参考文献

- [1] Kerric A, Mazerolle M J, Giroux J F, et al. Halogenated flame retardant exposure pathways in urban-adapted gulls: Are atmospheric routes underestimated[J]. *Sci. Total Environ.* 2023, 860: 160526.
- [2] Li M G, Xue J, Du Y, et al. Data Fusion of Raman and Near-Infrared Spectroscopies for the Rapid Quantitative Analysis of Methanol Content in Methanol–Gasoline[J]. *Energy Fuels* 2019, 33 (12):12286-12294.
- [3] 温晓燕, 徐艳艳, 李茂刚, 等. 分段直接校正模型转移结合近红外光谱技术的甲醇汽油中甲醇定量分析方法研究[J]. *分析化学*, 2021, 49(10):1758-1765.
- [4] Hong F W, Chia K S. A review on recent near infrared spectroscopic measurement setups and their challenges [J]. *Measurement* 2021, 171: 108732.
- [5] Ozaki Y. Infrared Spectroscopy-Mid-infrared, Near-infrared, and Far-infrared/Terahertz Spectroscopy [J]. *Analytical Sciences* 2021, 37(9): 1193-1212.
- [6] Novikova N I, Matthews H, Williams I, et al. Detecting Phytoplankton Cell Viability Using NIR Raman Spectroscopy and PCA[J]. *ACS Omega* 2022, 7 (7): 5962-5971.
- [7] Wang H, Chu X, Chen P, et al. Partial Least Squares Regression Residual Extreme Learning Machine (PLSRR-ELM) Calibration Algorithm Applied in Fast Determination of Gasoline Octane Number with Near-Infrared Spectroscopy[J]. *Fuel* 2022, 309: 122224.
- [8] Moreira M, Felício A, de França J. Evaluation of the Influence of Sample Variability On the Calibration of A NIR Photometer for Quantification of Ethanol in Gasoline[J]. *Meas. Sci. Technol.* 2019, 30 (7): 075501.
- [9] Castro R C, Ribeiro D S M, Santos J L M, et al. Comparison of Near Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy for the Identification and Quantification Through MCR-ALS and PLS of Peanut Oil Adulterants[J]. *Talanta* 2021, 230: 122373.
- [10] Jiang W, Lu C, Zhang Y, et al. Moving-Window-Improved Monte Carlo Uninformative Variable Elimination Combining Successive Projections Algorithm for Near-Infrared Spectroscopy (NIRS) [J]. *J Spectrosc* 2020, 2020: 3590301.
- [11] Sun Z, Fan J, Wang J, Wang F, et al. Assessment of the Human Albumin in Acid Precipitation Process Using NIRS and Multi-Variable Selection Methods Combined with SPA[J]. *J. Mol. Struct.* 2020, 1199: 126942.
- [12] Wang S H, Zhao Y, Hu R, et al. Analysis of Near-Infrared Spectra of Coal Using Deep Synergy Adaptive Moving Window Partial Least Square Method Based on Genetic Algorithm[J]. *Chin. J. Anal. Chem.* 2019, 47 (4): e19034-e19044.
- [13] Song X, Du G, Li Q, et al. Rapid Spectral Analysis of Agro-Products Using an Optimal Strategy: Dynamic Backward Interval PLS–Competitive Adaptive Reweighted Sampling[J]. *Anal. Bioanal. Chem.* 2020, 412 (12): 2795-2804.
- [14] Pourdarbani R, Sabzi S, Kalantari D, et al. Automatic Non-Destructive Video Estimation of Maturation Levels in Fuji Apple (*Malus Malus Pumila*) Fruit in Orchard Based on Colour (Vis) and Spectral (NIR) data[J]. *Biosyst. Eng.* 2020, 195: 136-151.
- [15] Kawamura K, Tsujimoto Y, Nishigaki T, et al. Laboratory Visible and Near-Infrared Spectroscopy with Genetic Algorithm-Based Partial Least Squares Regression for Assessing

- the Soil Phosphorus Content of Upland and Lowland Rice Fields in Madagascar[J]. *Remote Sens.* 2019, 11 (5):506.
- [16] Zhang Y, Li M, Zheng L, et al. Spectral Features Extraction for Estimation of Soil Total Nitrogen Content Based on Modified Ant Colony Optimization Algorithm[J]. *Geoderma* 2019, 333: 23-34.
- [17] Kaneko H, Kono S, Nojima A, et al. Transfer Learning and Wavelength Selection Method in NIR Spectroscopy to Predict Glucose and Lactate Concentrations in Culture Media Using VIP-Boruta[J]. *Anal. Sci. Adv.* 2021, 2 (9-10): 470-479.
- [18] Li K, Zhang C, Du B, et al. Selection of the Effective Characteristic Spectra Based on the Chemical Structure and Its Application in Rapid Analysis of Ethanol Content in Gasoline[J]. *ACS Omega* 2022,7: 20291-20297.
- [19] 褚小立, 邓勇, 杜一平, 等, 近红外光谱分析技术实用手册[M].北京: 机械工业出版社, 2016: 15-23.
- [20] Wu J, Du Z H, LIU J, et al. Research on shortwave NIR spectroscopy and its application to in situ flammable liquid detection [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.* 2008, 28(9): 2087-2089.
- [21] Correia R M, Domingos E, Cao V M, et al. Portable near infrared spectroscopy applied to fuel quality control [J]. *Talanta*, 2018, 176: 26-33.
- [22] Khan B, Khalid M, Shah M R, et al. Synthetic, Spectroscopic, SC-XRD and Nonlinear Optical Analysis of Potent Hydrazone Derivatives: A Comparative Experimental and DFT/TD-DFT Exploration[J]. *J. Mol. Struct.* 2020, 1200: 127140.
- [23] Yun Y H, Wang W T, Tan M L, et al. A Strategy that Iteratively Retains Informative Variables for Selecting Optimal Variable Subset in Multivariate Calibration[J]. *Anal. Chim. Acta* 2014, 807: 36-43.
- [24] Yun Y H, Li H D, Deng B C, et al. An Overview of Variable Selection Methods in Multivariate Analysis of Near-Infrared Spectra[J]. *Trends Anal. Chem.* 2019, 113: 102-115.