

# 柴油硫含量的中红外光谱技术检测方法

陈海亮 杨海燕

靖江市产品质量综合检验检测中心 江苏靖江 214500

**摘要:** 本文阐述了柴油中硫含量检测的重要性, 并且对柴油检测中红外光谱技术进行了介绍, 简述了中红外光谱检测技术的原理, 并对其在柴油中硫含量的检测技术以及方法进行了简单的介绍, 以期对柴油质量的监管工作起到借鉴作用。

**关键词:** 柴油; 硫含量; 检测技术

柴油机使用的燃料呈现多样化的现状, 导致人们建立了柴油机建立了错误的印象, 认为其对燃料品质要求低。随着如今环保问题凸显, 柴油在燃烧中由于质量问题也会产生负面的, 燃油带来的污染问题等越发受到关注。在柴油中硫含量的超标, 在燃烧使用中首先会对柴油机的正常工作造成负面影响, 同时柴油燃烧产生的排放也会造成环境污染。在相关的研究中证实, 虽然柴油中含硫量超标不会加重对机油的腐蚀, 同时也不会破坏活塞清洁度。但柴油中的硫在燃烧后, 积碳中硫化物含量的增大, 存在造成活塞卡死的可能, 导致相关部件磨损情况加剧。同时由于高硫含量带来的影响, 会缩短机油的寿命周期。柴油中硫含量的超标, 对于柴油机以及环境都会造成较大的影响。低硫或无硫柴油是未来的发展趋势。为保证柴油的质量, 对其中含硫量进行检测的技术是重要的保障线。

## 一、中红外光谱技术的应用原理概述

基于红外辐射在大气中传输的特点进行划分, 红外光谱可以分为三类, 分别是远红外、中红外以及近红外。红外光谱产生的原因是由于化合物分子能级跃迁造成的。在中红外光谱区中, 其产生主要是由于分子振动和转动的基频。中红外光谱比起近红外光谱而言, 其谱带灵敏度更优良, 不同基团都存在特定的吸收位置。一般情况下, 我们提到的红外光谱值得就是中红外光谱。红外光谱分析中主要分为两类, 分别是定量分析和定性分析<sup>[1]</sup>。

### 1. 中红外光谱的定量分析

在定量分析中, 中红外光谱的工作原理是通过对比吸收峰强度的方式实现的。其原理是基于朗伯-比尔定律实现的。在测定时混合物的各组中, 要保证其至少需要存在一个不受影响的吸收峰特征。在定量分析中, 分析的方式主要存在两个方向。首先是基于谱带强度以及谱带面积, 通过对面积和强度进行量化测量。除此之外,

还可以通过计算的方式, 对堆叠情况进行分析, 进而实现准确的定量分析, 其中包括对强峰旁的肩峰等的计算。

### 2. 中红外光谱的定性分析

在对样品的定性分析中, 通过红外光谱的方式进行检测, 如果忽略掉人为操作中导致的误差, 这种检测方式引起的极限误差是  $\pm 1\%$ 。但在实际操作中必然要大于这个值。在红外光谱检测应用中, 定性分析是用的较多的技术, 主要有以下三种功能<sup>[2]</sup>。

#### (1) 对已知物的鉴定

在已知物品的鉴定中, 主要是通过试样图谱与样品的图谱进行对照的方式进行鉴定。如果两张图谱存在差异, 则说明这两种物品不是同一化合物, 或者该样品当中存在杂质。如果两个图谱的峰值位置以及形状等完全相同, 则认定该种样品是标准品。在对照中如果采用计算机进行检索, 则会通过相似度的方式进行判定。

#### (2) 未知物的鉴定

在对于未知化合物进行鉴定中, 对于已收录的化合物进行鉴定时, 一般通过两种方式来对标光谱。首先是通过谱带索引的方式, 寻找与实验样品相同的式样光谱吸收图谱, 以此确定化合物的类别种类。其次是通过光谱进行解析, 对实验样品的结构进行判断, 然后通过化学分类索引的方式进行对照核查。

#### (3) 新化合物的结构分析

在面对新的化合物时, 通过红外光谱方式能实现对官能团的结构分析。但在复杂化合物的机构分析中, 仅仅通过红外光谱的方式难以确定其具体的结构, 还要与核磁共振等技术相配合使用, 才能是实现复杂化合物结构的分析解构。

## 二、柴油硫含量中红外光谱检测方法讨论

### 1. 中红外光谱数据采集

在外光谱检测中, 首要的环节是完成数据采集。在

本文中选用的红外光谱仪型号是WQF-510A。该设备具有多种辅助功能,通过软件控制的方式,能调整仪器的积分时间、实现波长校准等。首先通过光纤的方式,将光源和一起链接在一起,令光源发出的光能照射在柴油上,在通过柴油后落在光谱仪上。最后通过软件的方式,对数据进行收集保存。数据保存的格式是txt文件的形式。在整个文件的信息组成中主要分为两部分。其一是波长数值部分,其二是光谱信息部分。在进行光谱数据采集前,首先要打开光源进行预热,时间大约为25min左右,以此保证光源的效果处于稳定的状态。在此之后将待检测的柴油准备好,然后将其倒入到容器当中。为降低其他因素对实验结果的影响,在实验中每个样品采集十条光谱,以这一组数据中的平均值作为样品数据,提高实验数据的准确性<sup>[3]</sup>。

### 2. 光谱预处理

在完成数据收集后,要对原始光谱的数据进行处理加工,通过预处理的方式获取优质光谱数据。在此之后采用PLS方法对获得的光谱数据进行分析。在模型的评价中,根据相关的评价指标对模型的剩余预测偏差等进行评定。在基于建模效果分析的基础上,选择合适的光谱。在本实验中选择的是原始光谱<sup>[4]</sup>。

### 3. 特征波长提取

原始光谱具有计算量大,冗余信息多等特点。在波长的选择中,在此分别RCA、GA、SPA的方式进行分析。在所有分析方法中,RCA是应用中最常用的方法。在基于PLS模型后,获得的回归曲线如图1所示。在波长的筛选中,通过设置法治的方式进行筛选。在本次实验中设置的回归系数值为0.0003时,在此基础上选定了7个波长。回归系数值为0.0005时,选定了5个波长。

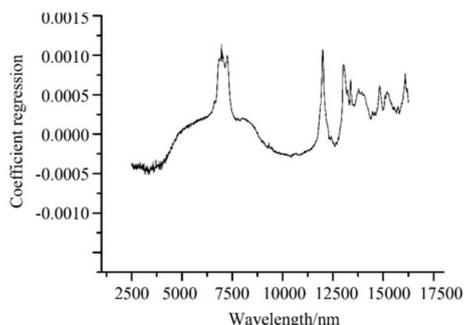


图1 PLS模型回归系数图

SPA在筛选波长点的特征波长以及消减冗余信息中具有杰出的效果,在解决线性问题是有显著的功效。通过这种方式降低波长数量以及冗余信息,这对于提高整体模型的计算效率具有显著的效果。在本次实验中,该

方式下选取的特征波长点有八个,其具体分布情况如图2所示。基于获取的变量进行建模时,RMSEP的值的表现处于稳定状态,具体的变量关系如图3所示。

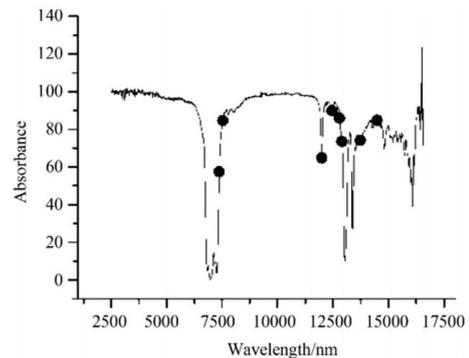


图2 SPA提取特征波长

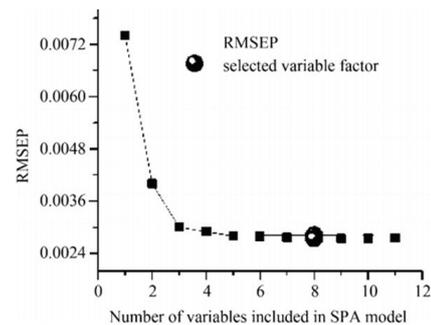


图3 SPA运算得到的RMSEP随因子数变化而变化的值

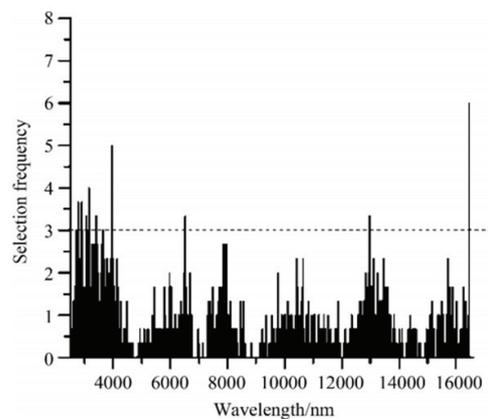


图4 运行遗传算法挑选特征波长的频率值

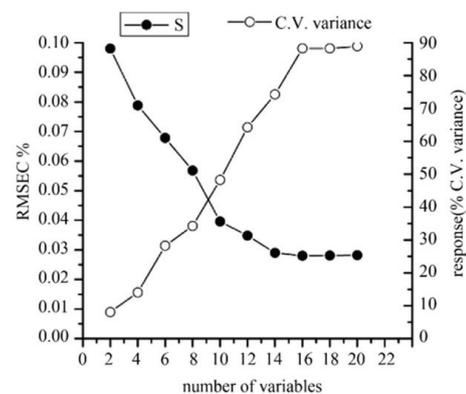


图5 运行遗传算法得到的response(% C.V. variance)和预测误差RMSEC

在遗传算法建模变量如图4所示,其中横线代表的是变量阈值,在横线上方表示保留变量。在选择分析中,排除频率低的横线下数据。阈值设定为3时,选择了一共十六个波长,基于这十六个波长畸变量建模时,获取的RMSEC值趋于稳定状态。其具体变化如图5所示。

在上述三种模式的对比中,通过应用红外光谱分析技术对柴油当中蕴含的硫含量进行分析。将三种方法选定相应的波长分别输入到PLS、MLR、LS-SVM模型当中进行分析。在数据结果当中,在对柴油中硫含量进行分析中,特征变量代表性方面,GA算法要略逊于RCA和SPA算法模型。在实验中RCA算法需要通过手动的方式,对实验得出的波长进行挑选,因此这种方法中人为因素会产生较大的影响。在柴油的油硫含量预测模型中,SPA算法的代表性高更加,更适合用于建立预测模型<sup>[5]</sup>。

### 三、结束语

本文对中红外光谱技术进行了概述,并对其在柴油

硫含量的检测中的应用进行了讨论。在基于不同的波长选定方法的基础上,对算法模型进行的分析,以期对柴油硫含量的中红外光谱技术检测效果的提升做出贡献,促进我国柴油质量的提高,为柴油安全和环保事业做出一份贡献。

### 参考文献:

- [1]张子良,马红,王文.基于紫外荧光分析的汽柴油硫含量检测方法研究[J].质量安全与检验检测,2021,31(03):6-7.
- [2]孙牧.三种检测柴油硫含量方法的对比与分析[J].江苏科技信息,2020,37(20):37-40.
- [3]热孜万古丽·艾拜都拉.汽柴油中硫含量的检测研究[J].当代化工研究,2020(04):34-35.
- [4]滕军.工业品中苯胺类、硝基苯类化合物及硫化物含量检测方法研究[D].东华大学,2019.
- [5]焦志锋,杨晗玉,吐然古丽·玉素甫,牛宏帅.以紫外荧光分析为基础的汽柴油硫含量检测方法探究[J].云南化工,2018,45(08):124-125.

