

偏最小二乘法建立柴油燃料中生物燃料 (脂肪酸甲酯) 红外光谱定量模型

FTIR-057

摘要：生物柴油作为一种典型的“绿色能源”，具有环保性能好、发动机启动性能好、燃料性能好，原料来源广泛、可再生等特性，对经济可持续发展、推进能源替代、减轻环境压力、控制城市大气污染具有重要的战略意义。本文参考 NB/SH/T 0916-2015《柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定》，使用岛津 IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪建立了生物柴油的 PLS（偏最小二乘法）定量模型，在 0.00~10.00% 浓度范围相关系数大于 0.998，样品分析 RSD=0.57%。

关键词：柴油燃料 生物柴油 脂肪酸甲酯 偏最小二乘法 PLS

生物柴油是由动植物油脂或废弃油脂与醇（例如甲醇和乙醇）反应制得的脂肪酸单烷基酯，最典型的为脂肪酸甲酯（FAME），纯的生物柴油以 BD100 表示。一般将生物柴油的体积比为 X% 的生物柴油混合燃料称为 BX，主要应用形式为 B5 柴油、B10 柴油、B20 柴油等。

生物柴油是典型的“绿色能源”，具有发动机启动性能好、燃料性能好，原料来源广泛、可再生等特性，另外，无需改动柴油机，可直接添加使用。我国现行的 GB 19147-2016《车用柴油》中要求脂肪酸甲酯含量不

大于 1.0%（此标准不适用于以生物柴油为调和组分的车用柴油），GB 25199-2017《B5 柴油》规定了 B5 柴油定义，指体积分数为 1%~5% 的 BD100 生物柴油与体积分数 95%~99% 的石油柴油的调和燃料。

参考 NB/SH/T 0916-2015《柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定》，使用岛津 IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪建立了柴油燃料中生物柴油的定量模型，并对样品中实际含量进行了检测。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 IRAffinity-1S 傅里叶变换红外光谱仪
水平衰减全反射 ATR-8200HA



1.2 测试条件

波长范围：4000~650 cm^{-1}
分辨率：4 cm^{-1}

扫描次数：32
切趾函数：Happ-Genzel

■ 实验结果

2.1 数据采集

选取低、高、超高十六烷值柴油燃料（DCCF），脂肪酸甲酯 FAME 体积分数 0.00~10.00% 之间低浓度校正模型，校正集共计 34 个浓度点，使用水平衰减全反射（ATR）样品池对试样红外光谱数据进行采集（见图 1）。

表1 校正集A包含不同含量脂肪酸甲酯浓度（体积分数）列表

校正集 A	FAME 体积分数 (%)		
	DCCF-低	DCCF-高	DCCF-超高
1	0.00	0.00	0.00
2	0.25	0.25	0.25
3	0.50	0.50	0.50
4	1.00	1.00	1.00
5	1.50	1.50	1.50
6	2.00	2.00	2.00
7	2.50	2.50	2.50
8	4.00	5.00	4.00
9	5.00	6.00	5.00
10	6.00	7.50	7.50
11	7.50	10.00	10.00
12	10.00	-	-

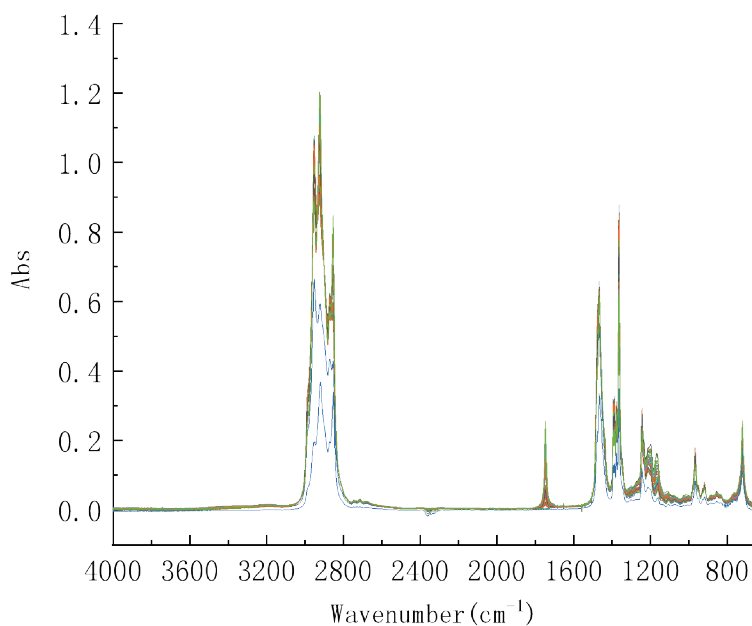


图1 校正集A光谱数据总图

2.2 模型建立

参照 NB/SH/T 0916-2015 标准要求，以 $1800\text{ cm}^{-1}\sim 1692\text{ cm}^{-1}$ ， $1327\text{ cm}^{-1}\sim 940\text{ cm}^{-1}$ 光谱区间光谱数据（见图 2）与脂肪酸甲酯浓度（见表 1）进行关联，采用均值中心化、潜变量（主因子）=3 条件建立校正模型。

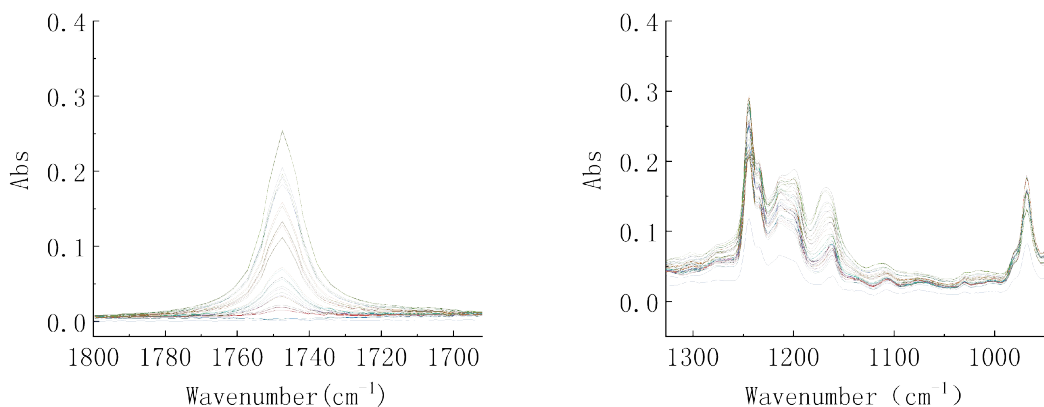


图2 模型选定区间 (1800 cm⁻¹~1692 cm⁻¹, 1327 cm⁻¹~940 cm⁻¹) 光谱数据

潜变量 PC=3 时, 校正集模型相关系数 R²_Y 值大于 0.998, 验证标准偏差 SEQ=0.124 < 0.21 (循环测定的标准偏差总和 PSEQ)。

	Predicti.	R ² _Y	Q ² _Y	PRESS	RMSEP	Bias	SEP	Slope	Offset	Correlation
PCs		1	2	3	4	5	6	7	8	9
PC 1	1	0.96905166...	0.96905166...	9.85317626...	0.55489797...	-8.3266726...	0.56377690...	0.96905166...	0.10445063...	0.98440421...
PC 2	2	0.99741221...	0.99741221...	0.82368558...	0.16045692...	3.46944695...	0.16302439...	0.99741221...	0.00873376...	0.99870527...
PC 3	3	0.99849441...	0.99849441...	0.47933973...	0.12239022...	6.93689390...	0.12434859...	0.99849441...	0.00508133...	0.99924692...

图3 预测诊断数据表

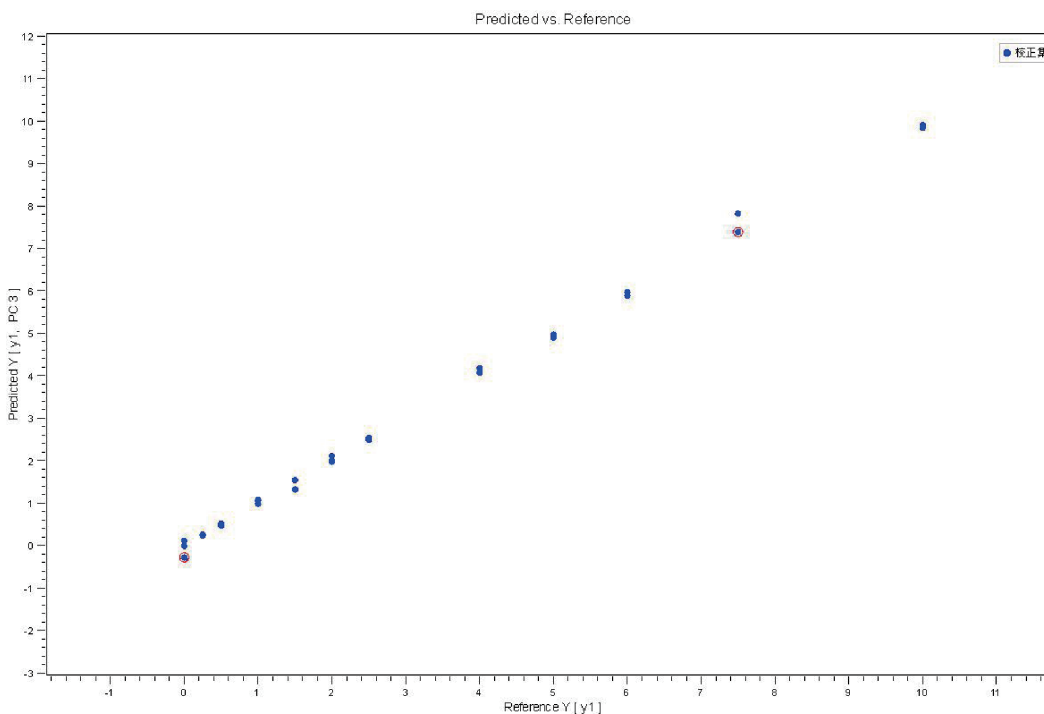


图4 预测值与参考值相关性

2.3 样品分析

表2 样品分析结果

序号	样品名称	含量 (%)	平均值	RSD (%)
1	UNK-1	7.53	7.50	0.57
2	UNK-2	7.47		

■ 结论

使用 IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪、水平衰减全反射 ATR 附件采集了不同含量柴油样本红外光谱数据，参考 NB/SH/T 0916-2015《柴油燃料中生物柴油（脂肪酸甲酯）含量的测定》进行建模分析并进行样品含量预测。本方法无需复杂的前处理过程，配合 ATR 附件直接测试的方法，非常适合批量油品的快速准确分析，满足质量控制的要求。