

应用近红外光谱法对环己酮含量进行快速测定

魏祥晖¹ 李 玮²¹湖南省有色地质勘查研究院 长沙 410015; ²中国石油庆阳石化公司 庆阳 745115)

摘 要 对于工业生产中环己酮含量的测定来说,常用的气相色谱方法分析速度慢,不能充分满足工艺过程中反馈控制的要求。为了解决此问题,本论文应用近红外光谱法对环己酮含量进行快速测定,分析结果与实际值之间的标准偏差为 0.13,能够完全满足相应工业生产中的精度要求。该方法具有测量速度快、分析成本低、无污染、操作简单方便等特点,在所建立分析模型的适用范围内,能对样品进行准确、快速的分析。

关键词 近红外光谱法、气相色谱、环己酮含量

中图分类号 O434.3

Determination of Cyclohexanone Contents by Near Infrared Spectroscopy

Wei Xianghui¹, Li Wei²¹Research Institute for Non-ferrous Metal Geology Prospecting, Changsha, 410015;²Qingyang Petrochemical Company, CNPC, Qingyang, 745115)

Abstract For determination of cyclohexanone content in the industrial production, the commonly used gas chromatography method is slow and can not fully meet the technological requirements of feedback control in the process. To solve this problem, a rapid method for determining cyclohexanone contents by near infrared spectroscopy is described in this paper. The results(standard error: 0.13) by NIR method are coincident with those determined by reference method (GC). The NIR method has advantages such as high-speed, lower analysis cost, no pollution and simplicity. In the prediction range of built calibration model, NIR method can obtain correct results.

Key words Near Infrared Spectroscopy; Gas Chromatography; Cyclohexanone Content

环己酮是工业生产尼龙6和尼龙66的重要原料,主要通过环己烷的氧化得到^[1]。为了满足通过工艺参数调节,提高环己烷转化率,工业生产中需要及时对反应产物中的环己酮含量进行快速检测。常用的测定环己烷含量的气相色谱法分析速度慢,不能充分满足工艺上的要求。近红外光谱分析方法是近年来发展起来的一种快速分析方法^[2],该方法集光谱测量技术、化学计量学、计算机技术、基础测量技术于一体的测量技术。该技术通过已知样品的光谱与组成或性质进行关联,用多元校正方法建立分析模型,然后根据分析模型和未知样品的光谱预测其组成或性质。近红外光谱分析技术是当前采用较多的快速分析技术之一,它与先进控制技术结合,可明显提高工业生产效率。许多国家的石化企业,如美国、英国、法国、日本等,都已将近红外光谱分析技术用于原油蒸馏、汽油调合、催化裂化、催化重整、蒸汽裂解等装置的生产监测与控制,通过及时指导工艺操作,实现质量“卡边”控制,增加产品收率,保证产品质量,提高生产管理水平^[2-5]。本论文应用近红外光谱技术对环己酮含量分析进行研究,建立了测定环己酮含量的分析模

型,对未知样品的预测结果与色谱法所得结果一致,准确性及重复性满足色谱法的要求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

MATRIX-F 傅里叶近红外光谱仪(德国 Bruker 公司生产); InGaAs 检测器; 扫描光谱范围: 12800 ~ 4000cm⁻¹; 分辨率: 2cm⁻¹, 近红外石英液体探头测量。气相色谱仪: 带 FID 检测器。

1.2 样品及基础数据

共采集了 95 个环己酮样品及其基础数据, 65 个作为校正集样品建立分析模型, 其它 30 个样品作为预测集样品对分析模型进行验证, 基础数据由相应的气相色谱方法得到。

1.3 光谱采集

图 1 为环己酮样品的近红外光谱图, 由图可以看出, 在谱图的高频区段, 因为受到可见光的影响, 噪声较大, 在建模过程中, 一般会避开有较大噪声的

光谱区段,以增强模型的适用性。而在低频吸收带,由于接近中红外区,光谱吸收受中红外的影响,同样是建模应该避免的部分。

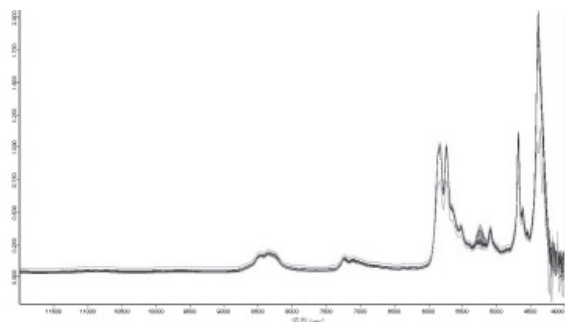


图1 环己酮样品的近红外光谱图

2 模型建立及评价

2.1 光谱预处理

环己酮样品的近红外光谱的处理是通过智能化软件 OPUS 进行的,经过一系列优化后,采用一阶导数 + 矢量归一化(SNV) (17 点平滑),模型建立的最佳区间为 $9001.9 \sim 7497.7\text{cm}^{-1}$ 和 $6101.5 \sim 4597.4\text{cm}^{-1}$ 。

2.2 模型的建立及相关参数的设置

依据智能化软件 OPUS 对建模光谱数据的处理,然后使用偏最小二乘法(PLS)建立起预测环己酮含量的分析模型,用交互验证的方法得到主因子数 - RMSECV 的变化图,最终确定环己酮含量分析模型的最佳主因子数为 6,如图 2 所示。

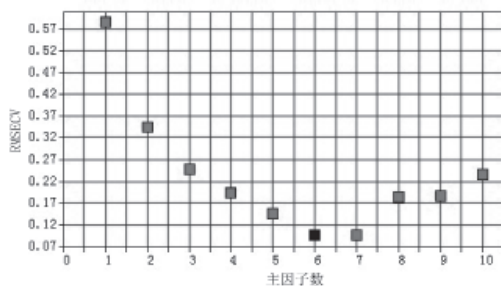


图2 环己酮含量分析模型的 RMSECV - 主因子数图

环己酮光谱与环己酮含量之间的相关关系可由模型建立完毕后得到的相关系数和交互验证的结果来判断,模型经交互验证后,相关系数(R^2)为 99.84,均方差(RMSECV)为 0.0967,预测值与色谱法实测值结果见图 3。

2.3 模型验证

用所建立的环己酮含量分析模型对 30 个未知样品进行测定,预测结果(预测值)和气相色谱法分析结果(实际值)进行对比,见表 1。

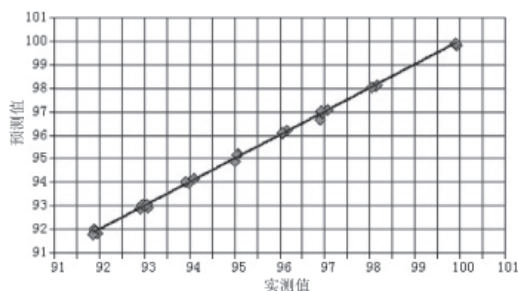


图3 环己酮含量预测值与色谱实测值对比

表1 近红外光谱方法和气相色谱法二者之间所得结果的对比

编号	实测值/%	预测值/%	偏差
1	91.88	91.96	-0.08
2	91.95	91.85	0.11
3	91.91	91.91	0.00
4	91.85	91.82	0.03
5	92.92	92.88	0.04
6	93.08	92.93	0.15
7	92.95	93.05	-0.10
8	93.06	93.06	0.00
9	93.91	94.07	-0.16
10	93.98	93.99	-0.01
11	94.1	94.13	-0.03
12	93.9	94.01	-0.11
13	95.08	95.20	-0.11
14	95.01	94.89	0.12
15	95.05	95.13	-0.08
16	95.1	96.03	-0.93
17	96.05	96.07	-0.02
18	96.16	96.18	-0.02
19	96.01	95.89	0.12
20	96.07	96.10	-0.03
21	96.89	96.74	0.16
22	97.07	97.08	-0.01
23	96.94	96.93	0.01
24	96.92	97.03	-0.11
25	98.13	98.07	0.06
26	98.15	98.15	0.00
27	98.16	98.21	-0.05
28	98.03	98.04	-0.01
29	99.93	99.90	0.03
30	99.9	99.90	0.00
平均偏差		-0.03	
标准偏差		0.19	

从上表可以看出,对于环己酮含量的测定,近红外光谱法和气相色谱法所得结果之间的标准偏差为 0.19,小于气相色谱法的再现性,说明近红外光谱方法能够得到与色谱法相当的结果。

3 结论

本文应用近红外光谱法对环己酮含量进行快速测定。结果表明,在所建立的模型样品范围内,可对环己酮含量进行准确的分析,其分析结果不仅完全能够满足气相色谱法重现性和再现性的要求,而且样品分析成本低,速度快,能满足对生产指导的需要。

参考文献

- [1] 谢文莲,李玲,郭灿城. 精细化工中间体,2003,33(1),8-12
- [2] 陆婉珍,袁洪福,褚小立,王艳斌等编制. 当代中国近红外光谱技术,北京:中国石化出版社,2006
- [3] D. Lambert, et al,Hydrocarbon Process,1995,12, 103-108
- [4] 许禄. 化学计量学方法,北京:科学出版社,1997
- [5] 俞惟乐. 分析测试技术与仪器,1994,(3):1~9
- [6] Min-Sik, et al, Bull. Korean Chem. Soc. 1998,19(11), 1189-1193