

近红外光谱在四氢呋喃聚合反应过程分析中的应用

徐永业^{1,2}, 刘全³, 姚成¹

(1. 南京工业大学, 南京, 210009; 2. 扬子石油化工股份有限公司研究院, 南京, 210048;

3. 热电(上海)科技仪器公司, 上海, 200031)

摘要 在线近红外光谱分析技术是目前发展最快和最具前景的过程分析技术之一, 本文探讨用近红外光谱法测定聚四氢呋喃混合液中水含量、固含量及其分子量的可行性。实验结果表明近红外光谱法准确可靠, 重复性和稳定性良好, 适用于工业现场的原位和在线检测。

关键词 近红外光谱, 聚合反应, 过程分析, 四氢呋喃, 水含量, 分子量

Application on Process analysis by Near Infrared Spectroscopy in Tetrahydrofuran Polyreaction

Xu Yong-ye^{1,2}, Liu Quan³, Yao Cheng¹

(1. NanJing University of Technology, NanJing, 210009; 2. The Research Institute of YangZi Petrochemical Co. Ltd., NanJing, 210048, China; 3. Thermo Electron (ShangHai) Scientific Instruments Corp. ShangHai, 200031)

Abstract The on-line near-infrared(NIR) spectroscopy process analytical technique is one of the most advanced and promising monitoring. The paper explores the feasibility of the method to determine the contents of water and solid matter and molecular weight of polymer in mixed polytetrahydrofuran liquids by means of using NIR spectroscopy. The results of experimentation show that the presented method has a good repeatability and stability and can be applied to on-line detection in industrial process.

Key words near infrared spectroscopy, polyreaction, process analytical, tetrahydrofuran, content of water, molecular weight

1. 前言

在过程分析中, 光谱类仪器如紫外、近红外、红外、拉曼光谱和x-射线荧光光谱都起着及其重要的作用, 尤其是近红外光谱分析技术, 因其仪器较简单、分析速度快、非破坏性和需要样品量少, 几乎适合各类样品(液体、粘稠体、涂层、粉末和固体)的分析, 具有多组分多通道同时测定等特点。近几年, 随着化学计量学、光纤和计算机技术的发展, 在线近红外光谱分析技术正以极快的速度应用于农牧、食品、化工、石化、制药和烟草等领域^[1]。

近红外光谱(NIR)分析是光谱测量学、化学计量学和计算机信息处理技术结合的产物, 它可由混合物的NIR光谱得到产品的物理与化学性质。近红外光谱是物质中含氢基团分子振动吸收强度的表现, 所以非常适合测量有机物混合物如食品、药物、油品和聚合物等产品的性质^[2]。NIR测量速度很快, 如果建立了合适的样品模型, 则可以通过一张NIR光谱快速得到几十种被测物的性质参数, 同时近红外光可以通过长距离的光纤传输, 实现实时在线测量。在分子领域, 近红外光谱技术的一个重要应用是在线监控聚合物的合成过程, 主要用来监测反应过程中单体浓度、聚合物浓度、分子量、转化率以及反应动力学和机理研究等^[3]。

由四氢呋喃(THF)通过阳离子开环聚合可制取聚四氢呋喃(PTMEG), 聚四氢呋喃又称聚四亚甲基醚二醇(分子简式 $\text{HO}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n\text{H}$), 它是生产嵌段聚氨酯和聚醚弹性体材料的重要原料。本文研究了在磷钨杂多酸(分子简式 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=2\sim6$))存在条件下合成PTMEG聚合过程中的混合液的测试方法。研究表明^[4], 磷钨杂多酸能够催化四氢呋喃进行开环聚合的原因是其部分结晶水失去之处四氢呋喃通过质子进行配位而被激活。体系中水含量不仅对反应活性有明显的影响, 而且决定了反应产物聚四氢呋喃的分子量大小。在工业生产中, 为了获得较高的收率和质量稳定的产品, 必须严格监控反应器中的物料比例尤其是水

含量和产物PTMEG的分子量与收率。采用常规分析方法需要频繁采样，且分析结果也必然滞后，难以满足装置的稳定运行和优化操作的要求。如果可以实时监控反应体系中的物料组成、水含量以及聚合产物的收率和分子量，则具有显著的经济效益。

2. 实验部分

2.1 仪器和设备

Antaris 傅立叶变换近红外光谱仪（美国 Thermo Nicolet 公司），铟镓砷（InGaAs）检测器，TQ 定量分析软件；Agilent 1100 高效液相色谱仪（美国 Agilent 公司）；831 KF 微量水分测定仪（瑞士 Metrohm 公司）。

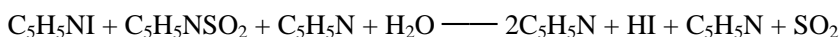
2.2 分析聚四氢呋喃混合液的常规方法^[5]

2.2.1 固含量的测定

为了快速测定混合液中 PTMEG 的收率，在常温下把混合液均匀涂于干燥滤纸上，用小风扇吹干四氢呋喃，差减法测得混合液中聚四氢呋喃与杂多酸催化剂的含量之和，称为固含量。

2.2.2 微量水分的测定

采样经典的卡尔-费休法，用微库仑水分仪测定，反应机理是：



利用碘的电子得失，来指示反应的终点测定混合液中水的含量。

2.2.3 分子量和分子量分布的测定

用凝胶色谱法测定混合液中的 PTMEG 数均相对分子量和分子量分布。

2.3 光谱测绘实验步骤

将待测样品装入光程 1mm 石英液体池中，利用液体采样分析系统采集其近红外光谱。光谱采样条件：以仪器内置背景为参比，光谱范围：3800~11000 cm^{-1} ；分辨率 4 cm^{-1} ；扫描次数 32 次。样品的原始近红外光谱图如图 1。

2.4 聚四氢呋喃混合液样品类型

取聚合反应器中的混合液样品作为测试样，共得到样品 72 个，用常规方法测得水含量浓度范围在 1220~3150 mg/L ；固含量质量分数范围在 4.7~37.3%；数均相对分子量范围在 1930~2550。

3. 结果与讨论

3.1 数据处理方法

光谱数据经一阶导数技术处理和 Norris 导数平滑滤波后，采用偏最小二乘 (partial least square, PLS) 回归法建立定量校正模型，以校正集样品的交叉验证均方差 (RMSECV) 及其相对偏差 (RSECV) 为指标优化建模参数，模型对未知样品的预测效果用预测误差均方根 (RMSEP)、相对偏差 (RSEP) 及相关系数 (R) 来考核。RMSECV、RSECV、RMSEP、RSEP 和 R 的计算方法见文献^[6]。

3.2 近红外光谱的预处理

在混合液中含有约 0.2% 的水分，每个聚四氢呋喃分子含有 2 个端羟基，同时，四氢呋喃分子中的氧原子和混合液中的氢原子缔合形成氢键，这些 OH 基团的振动吸收峰重叠在一起。为了得到更好的定量结果，本文采用一阶导数法处理混合液近红外光谱图。见图 2、图 3 和图 4。

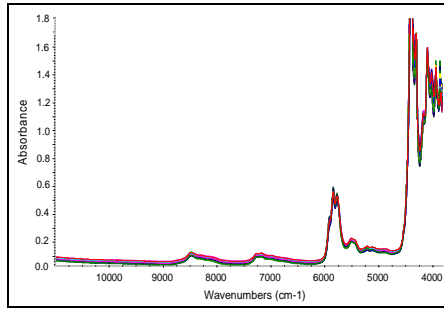


图 1 聚四氢呋喃混合液近红外光谱图

Fig.1 Original near infrared(NIR) spectra

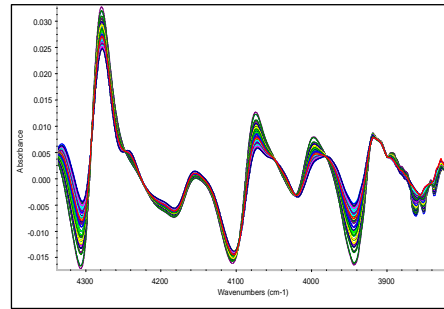


图 2 一阶导数光谱图 (4350cm⁻¹~3800cm⁻¹)

Fig.2 First derivative spectra (4350cm⁻¹~3800cm⁻¹)

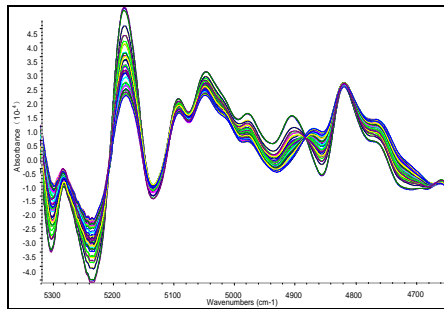


图 3 一阶导数光谱图 (5300cm⁻¹~4650cm⁻¹)

Fig.3 First derivative spectra (5300cm⁻¹~4650cm⁻¹)

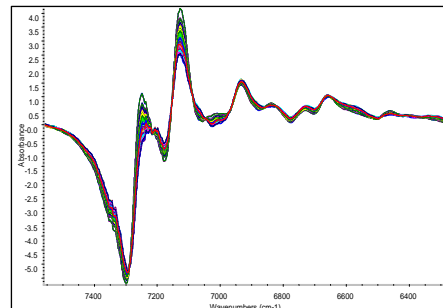


图 4 一阶导数光谱图(7500cm⁻¹~6300cm⁻¹)

Fig.4 First derivative spectra (7500cm⁻¹~6300cm⁻¹)

3.3 光谱范围选择

根据样品的特点进行模型优化, 将光谱区域分为三个波段, 选择表 1 的光谱范围建立了优化的校正模型。

表 1 校正模型光谱范围的选择

Table 1 NIR spectra wavenumber ranges of calibration models

项目 item	光谱范围(cm⁻¹) Wavenumber Range		
水含量 Content of water	7500~6400	5300~4650	
固含量 Content of solid matter		5300~4650	4350~3850
分子量 Molecular weight	7500~6400	5300~4650	4350~3850

3.4 校正集模型参数选择

PLS 主因子数的选择和交叉验证结果采用 PLS 法建立定量校正模型时, 为避免出现“过拟合”现象, 需要对主因子数进行合理选择。本文采用留一交叉验证法, PLS 主因子数优化见图 5, 模型预测值与真值关系见图 6, 校正模型使用的参数见表 2。

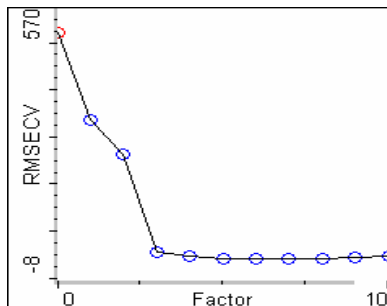


图 5 水含量校正模型主因子数与 RMSECV 关系图

Fig 5 Correlation between factor of calibration model and RMSECV

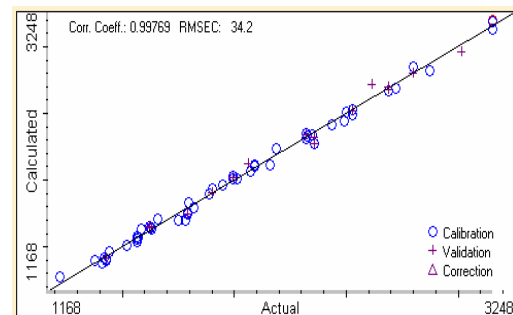


图 6 水含量校正集和验证集样本 NIR 预测值与真值相关图

Fig 6 Correlation between NIR predicted and actual value

表 2 校正模型参数

Table2 Parameter of calibration models

项目 Item	水含量 Content of water	固含量 Content of solid matter	分子量 Molecular weight
校正集样本数 Calibration set sample number	54	54	54
主因子数 Factor	5	5	4
相关系数 R	0.9977	0.9986	0.9936
交叉验证均方差 RMSECV	34.2	0.455	59.7
预测误差均方根 RMSEP	41.5	0.454	39.1

3.5 校正模型的可靠性检验

由 18 个样品组成的验证集，用建立的分析模型预测其组成，将近红外光谱测定的结果与常规方法测定的结果进行比较，并进行成对t检验，结果列于表 3。可以看出，两种方法的测定结果有很好的一致性，两种方法成对t检验的结果小于显著水平为 0.05 时的t分布值 ($t_{0.05(20)}=2.09$)，说明在模型适用的范围内，近红外光谱方法与常规方法测定结果一致。

表 3 校正模型的检验

Table3 Validation of calibration models

项目 Item	水含量 Content of water	固含量 Content of solid matter	分子量 Molecular weight
验证集样本数 test set sample number	18	18	18
组成范围 Composition rang	1420~2960mg/L	6.2~36.0%	2040~2550
差值平均值 Average deviation	1.94	-0.05	-11.74
差值标准偏差 Standard error of deviation	42.69	0.46	49.32
t	0.18	0.44	1.01

3.6 近红外光谱的重复性

取某样品 10 份，按前述方法分别扫描其 NIR 光谱，并计算其平均光谱及其相对标准偏差(RSD)光谱，其中 RSD 光谱反应了各次测量的光谱信息在各个波数点处的相对标准偏差。计算得到水含量、固含量和分子量的 RSD 分别为 0.35%、0.27%和 0.43%，可见重复性良好，且优于常规方法。

4. 结论

与常规方法相比，近红外光谱分析方法测定聚四氢呋喃混合液中的固含量、水含量和聚四氢呋喃的数均分子量具有方法简单、分析速度快、不消耗有机溶剂、精密度好等优点。但由于近红外光谱方法是二次分析方法，必须依靠常规方法提供参考数据，在实际分析中可能出现预测值异常的样品，此时应采用常规方法测定其基础数据，添加到模型中，扩充模型的适用性。实验结果说明只要选择合适的采样方式和仪器方法，就可以利用近红外光谱在工业生产中对四氢呋喃聚合反应进行原位分析以及物料和其它中间产品的在线检测。

参考文献

- 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 在线近红外光谱过程分析技术及其应用. 现代分析仪器, 2004, 2: 3~21.
- 陆婉珍等. 现代近红外光谱分析技术. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- Dallin, Paul. Process Control and Quality. 1997. 9(4): 167~172.
- 刘志豪. 杂多酸催化四氢呋喃开环聚合的研究. 天津: 天津大学. 2000.
- 武海涛, 方兆为, 王晓燕. 杂多酸催化四氢呋喃聚合的研究. 精细石油化工. 2004. 7. 4: 32~35.
- Blanco M, Coello J, Iturriaga H. Chemometrics and Intelligent Laboratory System, 2000,

50: 75~82.

作者简介：徐永业，男，1969 年生，高级工程师，南京工业大学在读研究生，主要从事油品和塑料分析。