

在线近红外光谱分析仪的研制及应用^{*}

叶华俊^{1,2}, 刘立鹏², 夏阿林¹, 张学峰², 王 健¹

(1 杭州电子科技大学电子信息学院 杭州 310018;

2 聚光科技(杭州)有限公司 杭州 310052)

摘 要: 针对过程分析应用领域, 研制了一种在线近红外光谱分析仪。详细描述了该仪器系统的主要组成结构, 展现各模块功能特点。对该仪器进行性能测试, 结果显示该分析仪性能稳定, 超过了 USP1119 (美国国家药典) 规定的指标要求。实验室中的汽油样本建模实验和现场的重烷基苯与白糖应用结果表明, 该仪器具有响应速度快、建模能力强、预测精度高、可同时预测多种组分、使用维护方便、维护成本低和可靠性高等优点, 能够适应各种复杂的应用环境。

关键词: 近红外; 光谱分析; 在线

中图分类号: TG115.3 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 460.40

Development and application of on-line near infrared spectroscopy analyzer

Ye HuaJun^{1,2}, Liu LiPeng², Xia A lin¹, Zhang Xuefeng², Wang Jian¹

(1 Electronic Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;

2 Focused Photonics (Hangzhou), Inc., Hangzhou 310052, China)

Abstract: An on-line near infrared spectroscopy analyzer was developed for process analysis applications. The features and configuration of the analyzer are described in detail. The performance tests reveal that the analyzer performs well and meets the requirements of USP1119. Furthermore, the analyzer has been successfully applied to laboratory and field. Application results demonstrate that the analyzer has the merits of fast time response, excellent modeling capability, high accuracy and low maintenance cost, and can deal with complex industrial environment.

Key words: near infrared; spectroscopy analysis; on-line

1 引 言

近红外光谱区域按 ASTM 定义是指波长在 780~2526nm 之间电磁波。这一区域兼备了可见光区信号容易获取与红外光区光谱分析信息量丰富两方面的优点。由于近红外区的倍频与合频吸收强度弱, 光谱谱带宽而复杂, 重叠严重, 在早期限制了近红外光谱技术的应用。光电与计算机技术的不断发展, 特别是化学计量学在分析领域的广泛应用, 大大推动了近红外分析技术的发展^[1]。

近红外光谱分析技术被誉为“多快好省的绿色分析技术”, 是最符合目前工业生产需求的一种分析技术, 在发达国家被广泛应用于大型工业生产过程的在线分析。在线近红外光谱分析技术主要具有以下优势: 1) 仪器简单, 分析速度快; 2) 无浪费、无污染, 容易实现无损和在线检测; 3) 适应性广, 几乎适合各类样品(液体、粘稠体、涂层、粉末和固体)分析; 4) 多组分多通道同时测定; 5) 可使用光纤, 实现远程分析检测。基于以上优点, 近红外光谱分析已成为现代过程分析中的主流技术之一。

经济的快速发展, 必将导致生产模式由粗放型

收稿日期: 2008-02 Received Date: 2008-02

^{*}基金项目: 国家自然科学基金(50574035)、浙江省重大应用电子技术和新型电子元器件专项(2007C11091)、浙江省自然科学基金人才基金(R104315)资助项目

向精确控制型迅速转变。生产过程控制需要依赖先进的分析技术为其提供原材料、中间产品和最终产品“直接”质量参数(如组成、物理性质、化学性质和形态性质等)的实时信息,以便及时调整生产过程参数,使生产过程得到最优配置。传统的工业分析方法越来越无法满足现代工业过程的分析需求,而近红外光谱分析技术从生产原材料的鉴定,到生产过程中各参数的测定和中间产品的组分分析直至最后的成品品质分析,几乎可用于每一个质量控制环节,实现对生产过程的连续、实时的过程监控^[2-9]。

国内近红外光谱分析仪器大都依赖进口,进口产品高昂的价格和脱节的售后服务阻碍了该技术在我国的普及,严重影响了我国生产控制技术水平的进步。此外,近红外光谱分析技术能否有效工作,很大程度上依赖于校正模型,国外仪器的校正模型不仅价格昂贵,而且不适合国内的样品。因此,研制具有完全自主知识产权,性能与国外知名仪器相媲美的在线近红外光谱分析仪已刻不容缓。本文主要介绍了所研制的在线近红外光谱分析仪的总体设计及主要结构,并对其进行实验室及现场在线测试。

2 仪器系统

2.1 在线近红外分析系统

在线近红外分析系统按测样方式分为在线透射分析系统和在线漫反射分析系统。在线透射分析主要用于液体样品的测量;在线漫反射分析主要用于固体样品的测量。图 1 为在线近红外分析系统框图,其中图 1(a)为在线透射分析系统,图 1(b)为在线漫反射分析系统。

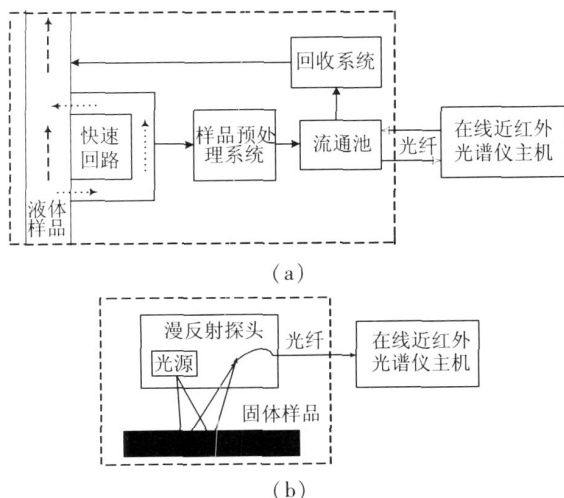


图 1 在线近红外分析系统

Fig. 1 On-line near infrared analysis system

在线透射分析系统主要包括快速回路、样品预处理、流通池、回收系统和在线近红外光谱分析仪主机。样品从快速回路中流入,通过预处理(除杂质、除泡、恒温、恒压)后进入流通池进行光谱采集,测量后的样品被回收系统回收。光信号则经光纤进入分析仪主机进行性质预测。

与在线透射相比,在线漫反射分析系统相对简单。主要包括在线近红外光谱分析仪主机和在线漫反射探头。漫反射探头中的光源发出的光与固体样品作用后,被光纤收集,进入在线分析仪主机进行样品性质预测。

2.2 在线近红外光谱分析仪

在线近红外光谱分析仪包括分析仪主机和测样附件。按测量方式不同可分为在线漫反射分析仪与在线透射分析仪,两者主要区别在于测样附件的不同。

图 2 为在线透射近红外光谱分析仪主机结构示意图。主要包括光谱仪、光源、接口电路以及数据处理模块,此外还包括正压防爆模块等辅助单元。从光源发出的光经过光纤传输到流通池,准直后与待测液体作用并被透镜收集进入光纤,传输到主机内的光谱仪获得光谱信号,经处理得到性质结果。

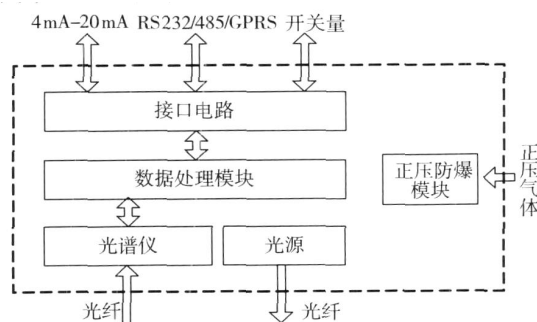


图 2 近红外光谱分析仪主机

Fig 2 The near infrared spectroscopy analyzer

接口电路实现分析仪和外部设备之间的数据和状态信息的通讯,并进行反馈控制。通过 GPRS 模块实现远程数据传输和分析仪运行状态的远程监控。正压防爆模块等辅助单元保证了分析仪的正常高效运行,并可应用于对安全有较高要求的场合。

测样附件主要包括在线透射流通池、在线浸入式光纤透射探头和在线漫反射探头。在线透射流通池主要测量流动性较好的液体样品;在线浸入式光纤透射探头主要用于测量透光性和流动性好的液体,可直接安装于液体管道,实现原位测量,其缺点是测量环境如气泡、液体的温度和压力变化会影响测量结果;在线漫反射探头主要用来测量固体颗粒和粉末。

在线近红外光谱分析仪的另一重要部分是分析模型,分析模型在近红外光谱分析中处于核心地位。只有建立稳定性、可靠性和动态适应性好的优秀分析模型,才

能对分析对象进行有效监控。

3 仪器光谱性能测试

对研制仪器的主要性能作了系统的测试,获得光谱范围、光谱分辨率、波长准确性和重复性、吸光度线性、吸光度噪声等性能指标参数。测试结果如下:光谱范围为

1000nm~2500nm;波长重复性小于 0.02nm;在 15 度到 35 度温度范围内,波长漂移小于 0.10nm;分辨率小于 6nm;杂散光小于 0.1% (1692nm);全谱扫描时间小于 0.2 秒。仪器波长准确性、吸光度线性和吸光度噪声实测参数与 USP1119(美国国家药典)要求对比列于表 1。表中显示所研仪器的实测参数远超过相关国际标准中对近红外仪器的指标要求。

表 1 在线近红外光谱仪的主要性能参数与 USP1119 对比

Table 1 Comparison of the main performance parameters of the analyzer with those of the USP1119		
性能参数	USP1119 要求	仪器实测参数
波长准确性	$\pm 1.0 \text{ nm}$ (1200nm)	$< 0.1 \text{ nm}$ (1128.7nm)
	$\pm 1.0 \text{ nm}$ (1600nm)	$< 0.1 \text{ nm}$ (1529.5nm)
	$\pm 1.5 \text{ nm}$ (2000nm)	$< 0.1 \text{ nm}$ (1970.1nm)
吸光度线性	斜率 = 1 ± 0.05 , 截距 = ± 0.05 (1150 - 1250nm, 1550 - 1650nm, 1950 - 2050nm)	斜率 0.996, 截距 - 0.0186 (1150 - 1250nm); 斜率 0.991, 截距 - 0.0170 (1550 - 1650nm); 斜率 0.987, 截距 - 0.0150 (1950 - 2050nm)
	高透过率 RMS $< 3.0 \times 10^{-4}$	高透过率 RMS = 1.3×10^{-5}
	低透过率 RMS $< 1.0 \times 10^{-3}$	低透过率 RMS = 7.0×10^{-5}

4 应用数据分析

4.1 实验室建模

使用分析仪获取 44 个 93 号汽油样本的近红外光谱数据,用于测定汽油的辛烷值 (RON)。随机选取 31 个样本数据建模,并用剩下的 13 个样本进行验证,结果如图 3 所示。图 3 为汽油辛烷值的化学值与预测值的相关图,可见预测结果较好,其中校正和验证相关系数分别为 $R_c = 0.949$ 和 $R_v = 0.941$,校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为 $\text{SEC} = 0.114$ 和 $\text{SEV} = 0.178$,优于国外同类仪器指标 (国外仪器的预测标准偏差在 0.3 左右)。

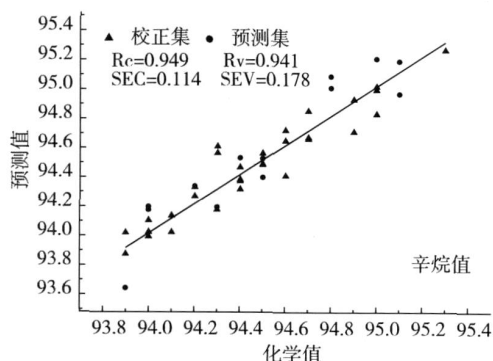


图 3 汽油辛烷值的化学值与预测值的关系

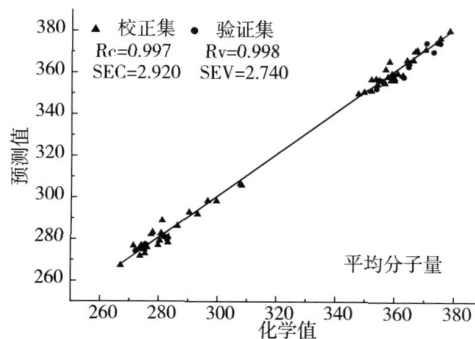
Fig 3 The correlation of the chemical and predicted octane numbers of gasoline

4.2 现场建模

研制的在线近红外光谱分析仪已用于国内某石化厂和广西某糖厂的过程在线分析,利用偏最小二乘算法进行现场建模,实现石化指标和白糖指标的在线测定,取得了较好的应用效果。

4.2.1 在线透射应用

在线分析仪在国内某石化厂现场获取 45 个样本的近红外光谱数据,用于测定重烷基苯的性质。随机选取 32 个样本数据建模,并用剩下的 13 个样本进行验证,结果如图 4 所示。图 4a 显示了重烷基苯平均分子量的化学值与预测值的相关关系,校正和验证相关系数分别为 $R_c = 0.997$ 和 $R_v = 0.998$,校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为 $\text{SEC} = 2.920$ 和 $\text{SEV} = 2.740$ 。测定平均分子量国标方法所要求的再现性标准偏差为 4.8,重复性标准偏差为 4.0,而现场建模校正及预测的标准偏差值均小于国标方法规定值,说明模型预测平均分子量的精密度优于国标方法。



(a)

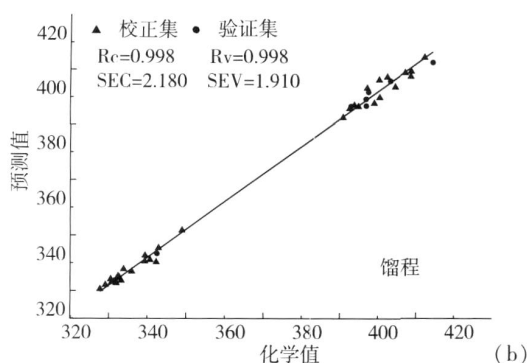


图4 重烷基苯平均分子量(a)及
馏程温度(b)的化学值与预测值的关系

Fig.4 The correlation of the chemical and predicted values of
average molecular weight (a) and distillation range
temperature (b) of heavy alkylbenzene

图4(b)显示了重烷基苯的95%馏程温度的化学值与预测值的关系,校正和验证相关系数分别为0.998和0.998,校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为2.180和1.910。对应的国标手工法测定的重复性标准偏差在3.3~3.9之间,自动测定方法的标准偏差在3.9~4.4之间;国标法手工测定的再现性标准偏差在5.6~7.2之间,自动测定的标准偏差在7.2~8.9之间。可见在线分析模型的校正及预测的标准偏差明显小于国标,模型预测馏程温度的精密度也优于国标方法。

4.2.2 在线漫反射应用

在广西某糖厂现场,使用在线漫反射分析仪在线获取29个白糖样本近红外光谱数据。随机选取21个样本数据进行建模,剩余8个样本作为验证样本进行预测,用于预测白糖的色度,结果如图5所示。可见,校正和验证集相关系数分别为0.983和0.974,校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为2.894和3.610。国标规定色度值两次测定值之差不得超过其平均值的4%,而用本仪器所测的色值与化学值之差基本上小于4%之内,满足糖厂应用要求。此外还可以对糖的其它指标如浊度、灰分、水分等进行预测。

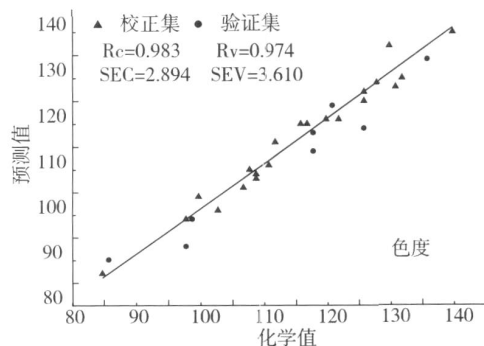


图5 白糖色度的化学值与预测值的关系

Fig.5 The correlation of the chemical and predicted
chroma values of white sugar

5 结 论

研制的在线近红外光谱分析仪具有现场在线测量、响应速度快、预测精度高、可同时预测多种组分、使用维护方便和维护成本低等优点,较好地满足了过程在线分析的迫切需要。该分析仪已成功应用于石油化工、制糖工业等领域,取得了较好的应用效果,并有一定的应用前景。它的推广将可以较大地提高我国的过程在线分析水平。

参考文献

- [1] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术 (第二版) [M]. 北京: 中国石化出版社, 2007, 1-11.
LU W ZH. Modern near infrared spectroscopy analytical technology (2nd edition) [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 1-11.
- [2] NMACULADA G M, CLAUD D G P, JESUS H M, et al. On-line non-destructive determination of proteins and infiltrated fat in Iberian pork loin by near infrared spectrometry with a remote reflectance fibre optic probe [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 453(2): 281-288.
- [3] KELLY J J. Prediction of gasoline octane numbers from near infrared spectral features in the range 660-1215 nm [J]. Analytical Chemistry, 1989, 61(2): 313-320.
- [4] ZBERMAN I, BICMAN J, SELA I. Use telecommunications for real time process control [J]. H. rocarbon Processing, 1996, 75(5): 91-97.
- [5] JEROME J, WORKMAN J R. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999 [J]. Applied spectroscopy reviews, 1999, 34(1, 2): 1-89.
- [6] WORKMAN J, JR KM, VELTKAM PD. Process analytical chemistry [J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(12): 4345-4364.
- [7] WILLIAMS PK, NORRIS K. Near-infrared technology in the agricultural and food industries (2nd edition) [M]. USA: American Association of Cereal Chemists Inc., St Paul, MN, 2001.
- [8] BLANCO M, SERRANO D. On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid [J]. The Analyst, 2000, 125(11): 2059-2064.
- [9] 王智宏, 林君, 武子玉, 等. 便携式矿物近红外光谱仪器的研制 [J]. 仪器仪表学报, 2005, 26(11): 1135-1138.
WANG ZH, LIN J, WU ZY, et al. Development of the portable mineral NIR spectrometer [J]. Chinese Jour-

nal of Scientific Instrument, 2005, 26 (11): 1135-1138

作者简介



叶华俊, 2000年于浙江大学获得学士学位, 2003年于浙江大学获得硕士学位, 现为杭州电子科技大学与聚光科技(杭州)有限公司联合实验室工程师, 主要研究方向为分析仪器技术。

E-mail: huajunye@yahoo.com.cn

Ye Huajun, He received BSc and MSc both from Zhejiang University in 2000 and 2003 respectively. Now he is a research engineer in the Joint Lab of Hangzhou Dianzi University and Focused Photonics, Inc. His research interest is analytical instrument technology.

E-mail: huajunye@yahoo.com.cn



刘立鹏, 2002年于江苏大学获得学士学位, 2005年于江苏大学获得硕士学位, 现为聚光科技(杭州)有限公司光电工程师, 主要研究方向为光电测量技术及仪器。

E-mail: lip.liu@hotmail.com

Liu Lipeng, He received BSc and MSc both from Jiangsu University in 2002 and 2005 respectively. Now he is an optoelectronic engineer in Focused Photonics (Hangzhou), Inc. His research interests include optoelectronic measurement and related instruments.

E-mail: lip.liu@hotmail.com