

分析测试

基于近红外光谱分析的 土壤污染柴油含量预测方法研究

叶嘉富¹, 车磊^{1,2}, 杨帆¹, 彭黄湖^{1,2*}, 梁宏宝³, 吴圣姬¹

(1.湖州师范学院工学院, 浙江湖州 313000; 2.浙江宜可欧环保科技有限公司, 浙江湖州 313000;
3.东北石油大学机械科学与工程学院, 黑龙江大庆 163318)

摘要:为了快速定量测量柴油污染土壤中的柴油含量, 扩大近红外光谱技术在污染土壤监测中的应用, 制备了含柴油的高岭土样本集 F1 和含柴油的实际土壤样本集 F2, 对近红外光谱检测数据建立了 BP 神经网络、随机森林和支持向量机回归 3 种预测模型。结果表明, 预测模型对样本集 F1 的预测精度良好, 但无法准确预测样本集 F2 中的柴油含量。通过加标和重复加标处理, 改善了实际土壤中柴油含量的预测效果。与直接建模相比, 由柴油高岭土样本加入少量实际土壤样本后建立的近红外光谱模型, 能更准确地预测柴油含量。

关键词:近红外光谱; 柴油污染土壤; 定量预测模型; 加标和重复加标

中图分类号: TH841

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0221-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.043

Research on prediction method for diesel content in contaminated soil based on near infrared spectroscopy analysis

YE Jia-fu¹, CHE Lei^{1,2}, YANG Fan¹, PENG Huang-hu^{1,2*}, LIANG Hong-bao³, WU Sheng-ji¹

(1.College of Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China;

2.Zhejiang Eco Environmental Technology Co., Ltd., Huzhou 313000, China;

3.School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: In order to quickly and quantitatively measure the diesel content in diesel-contaminated soil and expand the application of near-infrared spectroscopy technology in monitoring the contaminated soil, a diesel-containing kaolin sample set F1 and a diesel-containing actual soil sample set F2 are prepared, and their near-infrared spectra are detected, and three prediction models including BP neural network, random forest and support vector machine regression are established according to the detection data. The results show that the prediction models have good prediction accuracy for sample set F1, but cannot accurately predict the diesel content in sample set F2. Then, the prediction of diesel content in actual soil is improved through spiking and repeated spiking. The near-infrared spectral model established from diesel kaolin samples is predicted after adding a small amount of actual soil samples. Compared with direct modeling, it can predict diesel content more accurately.

Key words: near-infrared spectroscopy; diesel contaminated soil; quantitative prediction model; spike and repeated spikes

柴油是一种轻质石油产品, 成分复杂, 含有饱和烃、芳香烃和苯系物等 2 000 多种化合物。《中国统计年鉴》相关数据展示, 2020 年柴油的消费总量为 14 283 万 t, 平均每天能源消费量为 39 万 t。然而, 柴油泄漏事故时有发生, 易造成严重的土壤污染^[1]。为了修复柴油污染土壤, 需定量测量土壤中的柴油含量, 若污染程度超过了监管标准, 则需要采取清理措施。传统的土壤污染分析方法有气相色谱法等, 这些方法不仅耗时、成本昂贵, 而且大多局限于实验室环境。因此, 一种能够快速、实时定量监测

土壤中总石油烃的方法对及时修复和经济高效的现场管理具有重要意义。土壤中的总石油烃通常以高度异质的方式分布, 由于土壤特性和污染物特性的差异性, 需要对样本进行大量分析, 从而对不同污染程度的土壤采取相应的补救措施^[2-3]。近红外光谱技术具有检测速度快、不破坏检测对象等优点, 可简化样品检测过程。相关学者已经开展了对土壤中总石油烃含量的研究^[4-5]。Altinpinar 等^[6]利用手持式近红外光谱仪定性区分和定量测定不同类型土壤样本中碳氢化合物污染物(汽油、柴油和原油), 结

收稿日期: 2023-09-22; 修回日期: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078225); 浙江省基础公益研究计划项目(LGF22E080025)

作者简介: 叶嘉富(1998-), 男, 硕士生; 彭黄湖(1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为有机污染土壤快速修复与检测技术, 通讯联系人, penghh@zjhu.edu.cn。

果表明交叉验证的标准误差为 0.3% ~ 0.5%。Okparanma 等^[7]测定石油污染热带雨林土壤中多环芳烃的含量,使用气相色谱法作为参考化学方法,近红外漫反射光谱表现出良好的预测精度(R^2 为 0.77~0.89)。研究表明近红外光谱测试方法可成为新型快速监测突发性土壤石油污染监测评价方法。

近红外光谱分析技术实现快速检测的关键是基于多元分析方法回归模型的开发和验证,需要在近红外光谱数据和目标品质参数之间建立高精度的预测模型。国外利用近红外光谱分析技术对土壤中总石油烃浓度的无损检测已经做过很多研究。Malley 等^[8]利用近红外光谱方法预测受柴油影响的土壤,多元逐步线性回归模型较为稳定, R^2 在 0.68~0.72 范围内。Schwartz 等^[9]将未污染的样本与柴油、煤油和 95%辛烷混合得到目标浓度为 0~12 000 mg/kg 的样品,建立了偏最小二乘回归模型,研究表明近红外光谱在准确性方面与商业实验室差异不大。Forrester 等^[10]利用 NIR 和 MIR 区域的漫反射光谱估算土壤中总石油烃浓度,研究表明实验室测量和近红外模型预测($R^2 = 0.92$)之间存在良好的相关性。近红外光谱模型一旦建立,总是期望其具有较长的使用时间和较广泛的使用范围,但基于初始条件构建的模型往往会出现精度下降问题,从而使得原始训练样本无法覆盖新预测样本集的预期可变性范围。相对于新预测样本集的重新建模,原始模型数据集的优化作为一种数学方法更具有可行性。

本研究制备了含柴油的高岭土样本集 F1 和含柴油的实际土壤样本集 F2,使用便携式近红外光谱仪采集数据,建立 BP 神经网络、随机森林和支持向量机回归 3 种不同的预测模型,利用加标及重复加标方法对数据集进行优化,以期解决无法准确预测实际土壤样本集 F2 中的柴油含量问题。这对现场污染土壤的监测,简化传统方法的烦琐过程,提高模型精度具有重要的研究意义。

1 材料与仪器

1.1 材料

200 目的高纯度高岭土来自安州德化工有限公司,柴油是从附近加油站购买的中石化 0# 成品油,正己烷购买自阿拉丁,未污染土壤收集于湖州师范学院工学院。对采集的土壤用 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱干燥 24 h,剔除明显石子和植物根系,并研磨过 200 目筛子。

实验配置了 200 份含柴油的高岭土样品(样本集 F1)和 100 份含柴油的实际土壤样品(样本集 F2)。将高岭土和预设的不同质量的柴油进行充分混合,采用以下方法制备柴油高岭土样品。在室温条件下,将柴油溶解于正己烷中,分别配成浓度为 100、200、500 g/L 的正己烷溶液。将正己烷溶液以一定比例加入到土壤中,完全混合,以得到目标浓度的均质柴油高岭土样品。正己烷被用作溶剂,以保证柴油在土壤样品中均匀分布。将样品进行干燥,放在通风橱下静置 6 h,搅拌 3~4 次,将正己烷挥发去除。最终制备出 200 个实验室样品,高岭土中柴油含量 1 g/kg(0.1%)~200 g/kg(20%),递增梯度为 1 g/kg(0.1%),每份样品质量为 10 g。例如,配置目标含量为 200 g/kg(10%)的样品,需要 9 g 高岭土和 0.002 L 的 500 g/L 含柴油的正己烷溶液。

同样的,采集的未污染土壤按照上述步骤进行操作,制备出 100 个实验室样品,柴油含量 1 g/kg(0.1%)~200 g/kg(20%),递增梯度为 2 g/kg(0.2%),每份样品质量为 10 g。所有实验室柴油土壤样品均保存于密封玻璃罐中,存储在 4°C 的冰箱冷藏环境下以防止碳氢化合物进一步挥发^[11]。本实验未测出柴油土壤样品的实际含量值,后续的建模按照原先设定的含量值作为输入。

1.2 仪器设备

采用上海复享仪器设备有限公司生产的便携式近红外光纤光谱仪,光谱扫描范围为 900~2 600 nm,波长间隔为 7 nm。后续采用 The Unscrambler V10.4 软件进行光谱预处理,Matlab R2022b 软件进行变量选择和建模。

2 实验方法

建立光谱测量系统,首先以计数模式对光谱进行测量,以保证光谱的识别和正常采集。在反射支架上放置一个标准白板,以确保光谱仪能够检测到明显的信号,将积分时间设置为 40 ms。设置背景光谱和参考光谱后,进入反射率测量模式,在反射支架上放置样品,为了避免光谱采集实验的不稳定性和外界环境的干扰,每个样品测量 5 次取平均值,保存光谱数据用于后续的光谱分析。

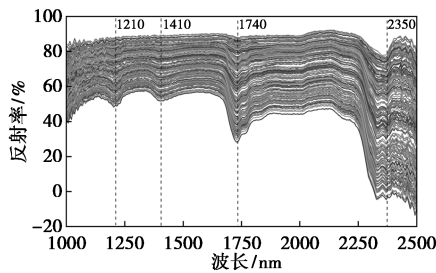
为了使训练集中的样本按照空间距离均匀分布,建立了 Kennard-Stone(K-S)算法进行划分。K-S 算法首先选择训练集中欧氏距离最大的 2 个样本,然后计算剩余每个样本与训练集中每个已知样本的欧氏距离,找到最大和最小距离的候选样本。

将它们添加到训练集中,直到达到所需的样本数量。设定样本集 F1 的划分比例为 2:1,133 个样本用于建立模型,67 个样本用于测试模型。

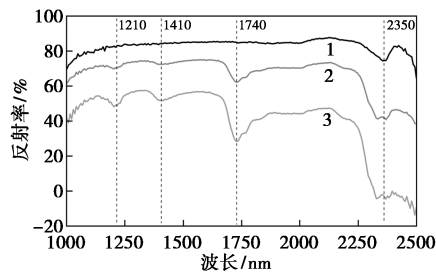
3 结果与讨论

3.1 近红外光谱分析

200 个柴油-高岭土样本集 F1 和 100 个柴油-实际土壤样本集 F2 的近红外光谱原始图如图 1、图 2 所示。结果表明,在近红外光谱区域出现明显的波



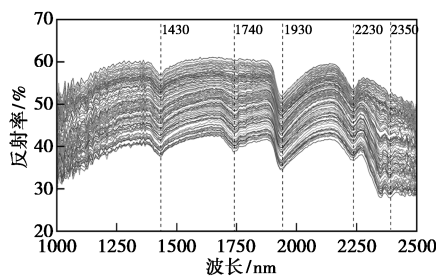
(a) 200 个柴油-高岭土样品曲线



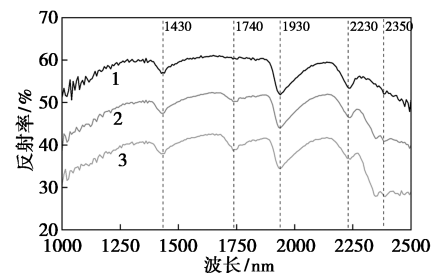
1—0.1%; 2—10%; 3—20%

(b) 3 个不同柴油含量的高岭土样品曲线

图 1 样本集 F1 原始近红外光谱曲线



(a) 100 个柴油-实际土壤样品曲线



1—0.1%; 2—10%; 3—20%

(b) 3 个不同柴油含量实际土壤样品曲线

图 2 样本集 F2 原始近红外光谱曲线

长变化主要在 1 210、1 410、1 740、2 350 nm 附近,光谱中主要包含 C—H 倍频和合频的吸收信息,如 1 210 nm 附近的吸收是甲基 C—H 的二级倍频峰,1 410 nm 附近的吸收是亚甲基 CH 的第一组合倍频峰,1 740 nm 附近是甲基和亚甲基 CH 的一级倍频峰,伸缩振动和弯曲振动的组频吸收带有 2 个光谱区,较弱的在 1 300~1 400 nm,较强的在 2 000~2 400 nm^[11-15]。从图 2 中可以看出,在 1 430、1 740、1 930、2 230、2 350 nm 处有明显波峰,其中 1 430、1 930 nm 为水分吸收峰^[16-17],2 230 nm 是由于黏土矿物的 Al—OH 基团引起。

3.2 3 种光谱预处理的全谱 PLSR 模型

由于周围环境中的干扰,设备仪器自身存在的噪声以及土壤颗粒的不均匀等因素,光谱图出现连续的干扰波峰,需要对数据做进一步处理。考虑到波长两端由噪声引起仪器信噪比变差,没有实际分析价值,所以在数据处理前舍弃这些数据,使用 1 000~2 500 nm 的光谱范围来建立模型。对原始光谱进行 3 种预处理,即标准正态变量变换算法(SNV)、SG 卷积平滑算法和 SNV+SG 组合算法,再代入至 PLSR 进行交叉验证。其中,SG 卷积平滑多项式次数选择为 2,窗口大小选择为 5。预处理后的结果如表 1 所示,由表可得,SG 卷积平滑的 R^2 和 RMSE 均优于 SNV 和 SNV+SG 组合算法,故选择 SG 卷积平滑处理后的数据进行波段提取。

表 1 光谱预处理的全谱 PLSR 模型结果

预处理方法	R^2	RMSE
SNV	0.9131	0.0170
SG	0.9715	0.0097
SNV+SG	0.9647	0.0109

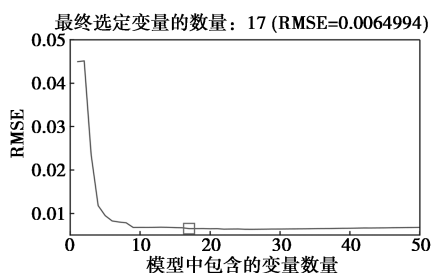
注: R^2 为决定系数, RMSE 为均方根误差。

3.3 SPA 和 CARS 特征波段提取

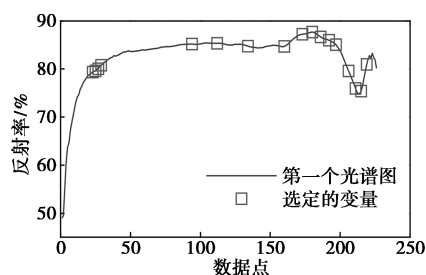
特征波段算法提取,即从原始光谱中提取尽可能包含柴油相关特征的消息,减少无关数据,利用这些波段建立定量预测模型。原始光谱(1 000~2 500 nm)共包含了 226 个数据点,为了简化模型,将 SG 卷积平滑预处理之后的光谱数据用连续投影算法(SPA)和竞争性自适应加权抽样算法(CARS)进行提取。

SPA 是将波段投影到其他波段上,对投影向量大小进行对比,选取投影向量最大的波段作为有效波段,然后通过多元线性回归模型筛选出特征波段^[18]。图 3(a)表示模型的均方根误差与输入变量数的关系图,当建模时输入 17 个变量, RMSE 值基

本达到稳定。由图 3(b)可以看出,当 RMSE 最小值为 0.006 4,共选取了 17 个特征波段用于后续建模。



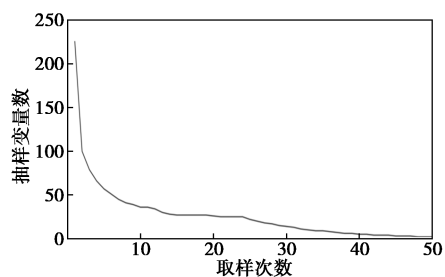
(a) RMSE 随模型变量数的变化关系



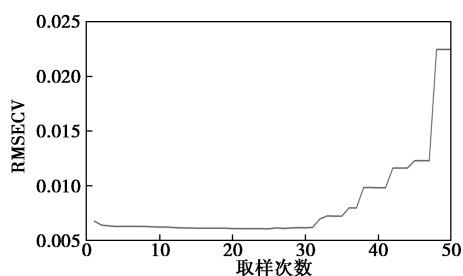
(b) 选取的光谱波段

图 3 SPA 特征波长选择结果

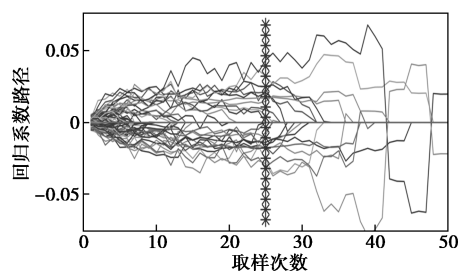
CARS 是通过去除光谱数据中的无效波段、减少数据冗余和改进光谱建模效果的一种算法。在偏最小二乘法模型中,采用自适应重加权采样方法选择权重绝对值较高的波段,然后进行交叉均方验证,选择误差最小的波段作为特征波段^[19]。对于 2 个样本集的特征波段提取结果如图 4 所示。图 4(a)表明采样次数到 24 次左右时,在指数衰减函数的作用下,变量数减少。结合图 4(b)和(c)可得,迭代次数到 25 次时,交互验证均方根误差值最小,共选取了 22 个特征波段用于后续建模。



(a) 变量数的变化



(b) RMSECV 的变化



(c) 回归系数的变化

图 4 CARS 特征波长选择结果

3.4 预测模型

利用 BP 神经网络、随机森林 (random forest, RF) 和支持向量机 (support vector machine, SVM) 3 种回归预测模型进行建模。其中, BP 神经网络最大迭代次数为 1 000 次,训练精度为 $1e-6$,学习效率为 0.01,初始权重和阈值一般在 0~1 之间,避免梯度消失和爆炸问题的发生,提高神经网络稳定性。在随机森林模型中,决策树的个数为 100,分裂点抽取属性个数为 5。SVM 惩罚因子为 4,径向基核函数参数为 0.8。由前所述,将 2 种提取方法选出的样本集 F1 与 2 个样本集的特征波长分别作为 BP、RF 和 SVM 的输入。样本集 F1 的 BP、SVM 和 RF 模型分析结果见表 2。

表 2 样本集 F1 的 BP、SVM 和 RF 模型分析结果

特征波段提取	模型	训练集		测试集	
		R^2	RMSE	R^2	RMSE
SPA	BP	0.9949	0.0041	0.9938	0.0043
	RF	0.9920	0.0052	0.9881	0.0060
	SVM	0.9930	0.0048	0.9936	0.0044
CARS	BP	0.9971	0.0031	0.9952	0.0038
	RF	0.9915	0.0054	0.9870	0.0062
	SVM	0.9931	0.0048	0.9938	0.0043

表 2 表明,经过 SPA 和 CARS 算法的特征波段提取,3 种模型的测试集 R^2 均大于 0.98。其中, CARS 提取特征波段建立的 BP 神经网络的效果最优,训练集的 R^2 为 0.997 1, RMSE 为 0.003 1,测试集的 R^2 为 0.995 2, RMSE 为 0.003 8。这主要是由于高岭土建立的柴油样本集表现出规律性,随着柴油含量的增加,在近红外光谱中的 1 210、1 410、1 740、2 350 nm 处波峰面积逐渐最大,导致模型预测效果优异。将样本集 F1 作为训练集,样本集 F2 作为测试集,建立 BP、RF 和 SVM 模型,模型分析结果如表 3 所示。

表3 样本集 F1 和 F2 的 BP、SVM 和 RF 模型分析结果

特征波段 提取	模型	训练集		测试集	
		R^2	RMSE	R^2	RMSE
SPA	BP	0.9962	0.0035	0.1655	0.0527
	RF	0.9937	0.0045	0.0840	0.0552
	SVM	0.9940	0.0044	0.1001	0.0547
CARS	BP	0.9947	0.0042	0.3030	0.0481
	RF	0.9936	0.0046	0.2026	0.0515
	SVM	0.9935	0.0046	0.2482	0.0645

分析表3可知,CARS比SPA的模型预测结果好,其中CARS提取特征波段建立的BP神经网络效果最好,训练集的 R^2 为0.9947, RMSE为0.0042,测试集的 R^2 为0.3030, RMSE为0.0481, RF效果最差。在训练集中,3种模型表现优异,但在测试集效果普遍较差,这与表2的结果相反,是因为天然土壤相比高岭土有更复杂的有机物,对柴油光谱产生干扰,高岭土无明显杂峰,出现了预测效果差的结果,为此开展加标和重复加标研究。

3.5 加标和重复加标

从样本集 F2 中随机抽取 10 个样本,进行加标和重复加标(见表4)。对于加标,将所选的样本重新纳入训练集,并重新建立回归模型,然后将新的模型应用于样本集 F2 中的剩余样本,以评估模型的性能。对于重复加标,将所选的样本重复 20 次纳入训练集,确保实验室样品和现场样品在数量上保持一致,以评估模型的性能^[20]。

表4 加标和重复加标的分析结果

特征波段 提取	改进方法	模型	训练集		测试集	
			R^2	RMSE	R^2	RMSE
SPA	加标	BP	0.9788	0.0083	0.8516	0.0223
		RF	0.9890	0.0061	0.7489	0.0282
		SVM	0.9919	0.0051	0.8824	0.0202
	重复加标	BP	0.9976	0.0028	0.9755	0.0089
		RF	0.9973	0.0032	0.8871	0.0187
		SVM	0.9933	0.0043	0.9669	0.0106
CARS	加标	BP	0.9951	0.0039	0.8804	0.0199
		RF	0.9863	0.0067	0.8081	0.0252
		SVM	0.9929	0.0048	0.8996	0.0182
	重复加标	BP	0.9965	0.0033	0.9952	0.0039
		RF	0.9966	0.0034	0.9253	0.0157
		SVM	0.9952	0.0040	0.9857	0.0069

从表4和图5可以看出,加标和重复加标后的模型性能得到了提高,在加标中,CARS提取特征波段建立的SVM模型得到了最优结果,训练集的 R^2 为0.9929, RMSE为0.0048,测试集的 R^2 为0.8996, RMSE为0.0182;在重复加标中,CARS提取特征波段建立的BP神经网络模型得到了最优结果,训练集的 R^2 为0.9965, RMSE为0.0033,测试集的 R^2 为0.9952, RMSE为0.0039。2种特征波长提取方法中,采用CARS提取的特征波长输入到模型得到的结果比SPA效果好。CARS和SPA分别提取了22、17个特征波长数量,虽然SPA算法比CARS更简化模型,但去除了有价值的特征波长。

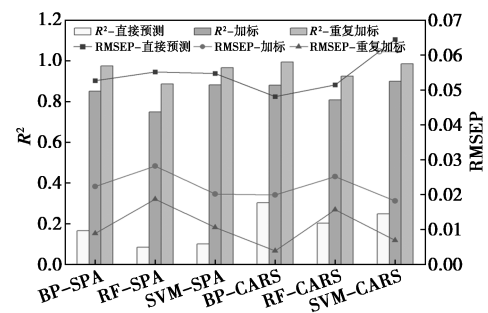


图5 BP神经网络模型、RF模型和SVM模型结果

本文中构建的高岭土样品和实际土壤样品在许多方面存在差异:土壤固有的物理和化学性质、水分含量和结构,给近红外光谱带来了显著的变异性。预测模型在样本集 F2 上表现不佳,加标有效地解决了这个问题,将少量的现场样品添加到训练集中,形成一个新的加标训练集。重复加标使训练集中的实验室和现场样品数量大致相等,增加了现场样品在模型校准中的影响,以改善模型结果。研究表明,加标和重复加标只需从实际土壤样本集中选取少量的样品,便可以使模型测试效果得到明显提升,该方法不同于以往的近红外光谱预测土壤中柴油含量的研究,为现场样品中柴油的快速定量检测提供了一个快速、经济的方法。

4 结论

(1)制备了含柴油的高岭土样本集 F1 和含柴油的实际土壤样本集 F2,采用便携式近红外光谱仪分别对 2 个样本集中的柴油含量进行建模预测并比较模型性能,对采集的光谱数据进行预处理和特征波长选取,并结合不同的化学计量学方法。

(2)采用 SPA 和 CARS 2 种特征波长选取算法,并结合 SG 卷积平滑预处理方法,建立 BP 神经

网络、随机森林和支持向量机回归 3 种不同的预测模型。其中, CARS 可以较好地剔除冗余信息, 并压缩了共线性信息, 减少建模的时间和模型的复杂度。

(3) 建立的近红外光谱预测模型对样本集 F1 的预测精度优异, 但对样本集 F2 的精度较差。加标和重复加标都提高了对样本集 F2 的预测精度, 在加标中, 经过 CARS 算法提取后的 SVM 模型得到了最优结果, 测试集的 R^2 为 0.899 6; 在重复加标中, 经过 CARS 算法提取后的 BP 神经网络模型得到了最优结果, 测试集的 R^2 为 0.995 2。该方法对土壤污染柴油含量的快速检测具有重要意义, 也为近红外光谱技术快速无损检测土壤污染柴油含量提供参考和应用价值。

参考文献

- [1] 李康, 宋昕, 丁达, 等. 加热气氛对柴油污染土壤低温热处理的影响[J]. 土壤, 2021, 53(2): 336-342.
- [2] 李丽, 董万涛, 张兴, 等. 石油污染土壤修复技术研究进展[J]. 四川环境, 2020, 39(4): 200-205.
- [3] 李凤果, 陈明, 师艳丽, 等. 我国农用地土壤污染修复研究现状分析[J]. 现代化工, 2018, 38(12): 4-9.
- [4] 王建伟, 陶飞. 近红外光谱技术在农产品检测中的应用研究进展[J]. 安徽农业通报, 2021, 27(17): 155-158.
- [5] 王永, 杨国耀, 乔俊峰, 等. 便携式近红外光谱仪及其在农业中的应用现状[J]. 江苏农业科学, 2022, 50(7): 10-17.
- [6] Altinpinar S, Sorak D, Siesler H W. Near infrared spectroscopic analysis of hydrocarbon contaminants in soil with a hand-held spectrometer[J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2013, 21(6): 511-521.
- [7] Okparanma R N, Coulon F, Mouazen A M. Analysis of petroleum-contaminated soils by diffuse reflectance spectroscopy and sequential ultrasonic solvent extraction-gas chromatography[J]. Environmental Pollution, 2014, 184: 298-305.
- [8] Malley D F. Near-infrared spectroscopy as a potential method for routine sediment analysis to improve rapidity and efficiency[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(6): 181-188.
- [9] Schwartz G, Ben-Dor E, Eshel G. Quantitative analysis of total petroleum hydrocarbons in soils: Comparison between reflectance spectroscopy and solvent extraction by 3 certified laboratories[J]. Applied and Environmental Soil Science, 2012, 2012: 1-11.
- [10] Forrester S T, Janik L J, McLaughlin M J, et al. Total petroleum hydrocarbon concentration prediction in soils using diffuse reflectance infrared spectroscopy[J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(2): 450-460.
- [11] Douglas R K, Nawar S, Alamar M C, et al. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques[J]. Science of The Total Environment, 2018, 616/617: 147-155.
- [12] 朱宏林, 郭岩锋. 直馏柴油预处理及其蒸汽裂解性能优化研究[J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(4): 48-53.
- [13] 詹白勺, 杨建国, 刘雪梅, 等. 应用近红外可见光谱快速测量柴油十六烷值[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(6): 1749-1753.
- [14] 孔翠萍, 褚小立, 杜泽学, 等. 近红外光谱方法预测生物柴油主要成分[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 805-810.
- [15] Douglas R K, Nawar S, Coulon F, et al. Evaluating visible and Near-Infrared (vis-NIR) Reflectance Spectroscopy sensitivity to weathering for enhance assessment of contaminated soils[C]. Proceedings of the 14th International AquaConSoil, F, 2017.
- [16] 张瑶, 李民赞, 郑立华, 等. 基于近红外光谱分析的土壤分层氮素含量预测[J]. 农业工程学报, 2015, 31(9): 121-126.
- [17] 蔡亮红, 丁建丽. 基于高光谱多尺度分解的土壤含水量反演[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 406-415.
- [18] 肖艳, 辛洪波, 王斌, 等. 基于小波变换和连续投影算法的黑土有机质含量高光谱估测[J]. 国土资源遥感, 2021, 33(2): 33-39.
- [19] 刘爽, 于海业, 朴兆佳, 等. 基于高光谱技术反演大豆生理信息的特征波长提取方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 3542-3548.
- [20] Guerrero C, Stenberg B, Wetterlind J, et al. Assessment of soil organic carbon at local scale with spiked NIR calibrations: Effects of selection and extra-weighting on the spiking subset[J]. Eur J Soil Sci, 2014, 65(2): 248-263. ■

(上接第 220 页)

- [2] 赵建河. LNG 冷能用于液体 CO₂ 及干冰制备过程工艺开发及优化[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [3] Xin Yue, Zhang Yindi, Xue Peng, et al. The optimization and thermodynamic and economic estimation analysis for CO₂ compression-liquefaction process of CCUS system using LNG cold energy[J]. Energy, 2021, 236(121376): 1-15.
- [4] 张婷. 精馏法制高纯二氧化碳工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2021.
- [5] 段松. 合成氨脱碳气低温回收二氧化碳工艺模拟[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [6] 李栋平. 低温甲醇洗 CO₂ 尾气治理工艺探讨[J]. 煤化工, 2020, 48(5): 41-44.
- [7] Li Chuanyan, Gao Yahui, Xia Shuqian, et al. Calculation of the phase equilibrium of CO₂-hydrocarbon binary mixtures by PR-BM EOS and PR EOS[J]. Transactions of Tianjin University, 2019, 25(5): 540-548.
- [8] 董亦华, 成鸣峰, 严艺敏. 上海 LNG 接收站冷能利用可行性路径初步研究[J]. 上海节能, 2018, (1): 35-42.
- [9] 高慧翔, 吴炜. 从环境安全方面探讨环保制冷剂的判定和选择[J]. 制冷与空调(四川), 2015, 29(6): 699-705.
- [10] 李琳琳. 常温纳米 ZnO 脱硫剂制备方法及脱硫性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006. ■