

# 应用 PLS 及 BP 神经网络定量分析 汽油中甲缩醛含量

孙亮, 李丽华\*, 张金生

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**建立了采用中红外方法测定汽油中甲缩醛含量的方法。通过实验室配比一定体积分数的甲缩醛-汽油混合物作为研究的基础数据,利用傅里叶红外光谱仪测定不同比例甲缩醛-汽油混合物的谱图,分别建立偏最小二乘法(PLS)和BP神经网络的中红外谱图分析的校正模型。其中偏最小二乘法甲缩醛定量模型的相关系数 $R^2$ 为0.975 3,预测均方根误差(RMSEP)为0.121;BP神经网络法甲缩醛定量模型的相关系数 $R^2$ 为0.974 2,预测均方根误差(RMSEP)为0.132。该方法是一种操作简便、快速可靠的分析甲缩醛含量的方法。

**关键词:**红外光谱;偏最小二乘法;BP神经网络;甲缩醛;主组分汽油

中图分类号:TQ015.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)06-0146-02

## Application of PLS and BP neural network method in quantitative analysis of methylal content in gasoline

SUN Liang, LI Li-hua\*, ZHANG Jin-sheng

(School of Institute of Petroleum and Chemical Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** A method for the determination of methylal content in gasoline products by mid-infrared spectroscopy is presented. Volume fractions of lab-prepared methylal-gasoline mixtures are used as basic experimental data. Spectra analysis of different proportions of methylal-gasoline mixture is determined by FTIR. BP neural network and infrared spectra analysis model of PLS are set up, respectively. For the quantitative model of PLS, the  $R^2$  and RMSEP are 0.975 3 and 0.121, respectively. For the model of the BP, the  $R^2$  and RMSEP are 0.974 2 and 0.132, respectively. It indicates that infrared method is a simple operated, rapid and reliable method for analysis of methanol content.

**Key words:** IR; PLS; BP neural network; methylal; main components of gasoline

甲缩醛具有良好的溶解性、低沸点、与水相容性好等优良的理化性能,广泛应用于化妆品、药品、家庭用品、工业汽车用品、杀虫剂、皮革上光剂、清洁剂、橡胶工业、油漆、油墨等产品中。同时,由于甲缩醛具有良好的去油污能力和挥发性,作为清洁剂可以替代F11和F113及含氯溶剂,因此是替代氟里昂,减少挥发性有机物(VOCs)排放,降低大气污染的环保产品<sup>[1]</sup>。甲缩醛能100%地溶解于汽油,汽油中添加5%~10%的甲缩醛后,提高了燃油的氧含量,燃料中的氧元素在燃烧过程中可促进燃料燃烧;低的沸点更有利于提高燃料的雾化质量,从而可以大幅度地减少碳烟微粒的生成量,氮氧化物的排放也大量减少。由于燃烧的改善能使发动机热效率大大提高,甲缩醛质量分数为10%时,发动机的热效率在不同负荷时能提高约2%<sup>[2-4]</sup>。

中红外光谱区的波长范围是2.5~25 μm,该谱区承载的分析信息主要是分子含氢基团振动的倍频

与合频特征信息。有机分子均含有C—H、O—H、N—H、S—H等含氢基团,他们的不同倍频与合频振动特征,再加上倍频的合频、合频的倍频等振动方式的组合所形成的振动信息包含了含氢基团的主要构成信息,而这些信息均能反映到中红外谱图上,使该谱图能分析化学结构类型相当广泛的样品<sup>[5-8]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及处理软件

WQF-520 傅里叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司生产);DTGS 探测器, HF-8 型固定厚度液体池(0.5 mm),波数为7 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,透过率重复性为0.5% T,扫描次数为32;处理软件为德国Bruker公司生产的OPUS红外处理软件。

### 1.2 实验样品制备

在实验室条件下配置不同浓度的甲缩醛-汽油

混合液,其中甲缩醛用分析纯度 99.39% 的无水甲缩醛,基础汽油来自炼油厂的 97<sup>#</sup> 主组分汽油,配制成体积分数为 1.0% ~ 20.0% 范围内的汽油样品 80 个。由于含水量极少,在室温下甲醇与汽油未明显分层,因此没有添加助溶剂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PLS 法

#### 2.1.1 光谱的预处理

光谱预处理主要是对光谱背景的校正。由于样品的原始红外光谱中常常受到仪器高频噪声、基线漂移及杂散光等因素的影响,得到的原始谱图的两端可能出现无效信号。若将此部分实验数据引入多元校正模型,极可能导致模型回归与预测能力下降。所以笔者采用一阶微分、矢量归一化、基线校正及二阶微分等方法对光谱进行多种预处理,结果如表 1 所示。

表 1 不同预处理方法下校正集样品建模结果

预处理方法	主因子数	$R^2$	PRESS	RMSEC
无	6	0.9398	1.213	0.231
一阶微分	4	0.9594	1.148	0.132
矢量归一化	5	0.9395	2.551	0.151
自动基线校正	4	0.9519	2.158	0.179
一阶微分 + 基线校正 + 15 点平滑	5	0.9761	1.103	0.126
矢量归一化 + 一阶微分	6	0.9682	3.149	0.189
二阶微分	5	0.9602	3.201	0.238

#### 2.1.2 主因子数的选取

主因子数为主体成分的个数,也即建模时的阶数,他的选取结果对模型的误差有很大的影响。主因子数与预测残差平方和(PRESS)密切相关,由交叉检验得到的主因子数与 PRESS 的关系如图 1 所示。当主因子数为 5 时,PRESS 值最小,故选择建模的主因子数为 5。

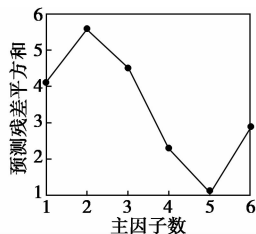


图 1 预测残差平方和随选取因子数的变化

#### 2.1.3 PLS 定量交叉检验模型的建立

采用 PLS 方法处理后发现无样品出现异常,从表 1 可以看出,原始谱图经过基线校正、一阶微分、15 点曲线平滑处理后效果最佳,定量模型校正集相

关系数  $R^2$  为 0.981 2,校正集均方根误差 RMSEC 为 0.126。采用上述方法处理后得到的 PLS 交叉检验模型如图 2 所示,PLS 模型的预测集相关系数  $R^2$  为 0.975 3,预测集均方根误差 RMSEP 为 0.121。

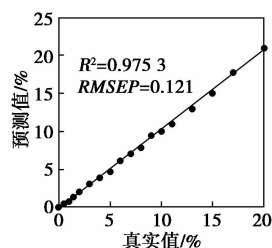


图 2 PLS 模型交叉检验模型

### 2.2 BP 神经网络算法

#### 2.2.1 BP 神经节点的确立

取波长范围 800 ~ 1 800 的吸光度为输入值,将波长分割为 200 等份,即每 10 nm 取 1 个吸光度平均值,共计输入结合点 100 个;输入层的节点数为 1,即汽油样品的甲缩醛含量值。而隐含节点数的选择较为复杂,通过检验预测结果的好坏来确定。由多次试验结果得出隐含节点数为 35,这样就避免了因隐含节点数过多而出现过拟合现象<sup>[9]</sup>。

#### 2.2.2 训练参数的选取

考察人工神经网络优劣的主要因素就是训练次数和预报能力,所以既要保证模型预测结果的可靠性,又不希望训练次数过多、学习时间过长。笔者选择样本 80 个,其中建模集样本 40 个,预测集样本 40 个。学习速率对检测结果的影响较大,他的值一般取 0.01 ~ 0.8 之间,过大会使系统不稳定,过小又会导致训练时间加长。经过多次调试确定:动量因子为 0.74,训练次数为 4 000 次,结果如图 3 所示。

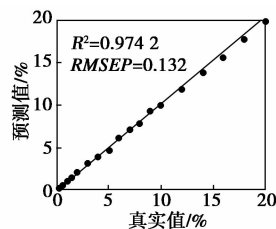


图 3 BP 模型交叉检验模型

## 3 结论

比较并研究了 PLS 和人工神经网络测定汽油中的甲缩醛含量,结果表明:PLS 的相关系数  $R^2$  为 0.975 3,预测集均方根误差 (RMSEP) 为 0.121;

(下转第 149 页)

纯);实验用水为经 Milli-Q 净化系统制备的去离子水。

## 1.2 色谱条件

ZORBAX SB-C18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm, Agilent);流动相为甲醇-水(体积比为 55:45);流速为 1 mL/min;紫外光检测,波长为 254 nm;进样量为 10 μL;柱温为 20℃。

## 1.3 聚合物的制备

分子印迹聚合物的合成和处理方法:将 1.5 mmol 5-甲基苯并三唑加入到含 8.4 mL 甲苯的 20 mL 试管中,依次加入 6 mmol 甲基丙烯酸(0.511 mL)、30 mmol 乙二醇二甲基丙烯酸酯(5.64 mL)、60 mg 偶氮二异丁腈引发剂,超声使固体溶解,然后冰水浴中通氮气 10 min,氮气保护下胶塞密封,冰水浴中放置 90 min 后于 60℃ 水浴聚合 24 h。将得到的棒状聚合物固体研磨,过 38 μm 和 65 μm 筛子,微粒用丙酮沉降 3 次,每次 30 min,弃去上浊液,沉淀放置空气中至半干状态,然后 60℃ 真空干燥过夜。聚合物微粒干法装入 100 mm × 5 mm HPLC 柱中(约 0.7 g),然后依次用 300 mL 乙酸-甲醇(体积比为 1:9)、300 mL 甲醇在线冲洗(0.4 mL/min)。非印迹聚合物(NIP)在无模板存在下用同样的方法制备和处理。处理后的 38~65 μm 的微粒从 HPLC 柱中取出,干燥后用于固相萃取。

## 1.4 实际水样的测定

分子印迹固相萃取:将 200 mg 按 1.3 所述方法制备并处理过的干燥的 MIP 及 NIP 粒子(38~65 μm)装于内径 1 cm、长 10 cm 的固相萃取小柱

中,柱中底部和上部塞上玻璃筛板。环境水样先过 0.22 μm 滤膜,用 1:1 盐酸调节 pH=3。上样前萃取柱依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化,然后 100 mL 水样以 2 mL/min 的速度上样。上样后萃取柱用空气吹扫 30 min,然后用 4 mL 3% 异丙醇的二氯甲烷淋洗,4 mL 甲醇洗脱,洗脱液用氮气吹至 0.10 mL 左右,用 55% 甲醇水溶液定容至 1 mL,按 1.2 色谱条件测定。

HLB 柱固相萃取:HLB 固相萃取柱(500 mg/6 mL)上样前依次用 5 mL 甲醇、5 mL 水活化,100 mL 水样(pH=3)以 5 mL/min 的流速上样;上样后萃取柱用空气吹扫 30 min,然后用 4 mL 30% 的甲醇水溶液淋洗,最后用 3 mL 甲醇洗脱,洗脱液用温和氮气流吹至 0.10 mL 左右,用 55% 甲醇水溶液定容至 1 mL,按 1.2 色谱条件测定。

## 1.5 标准曲线的绘制

准确称取苯并三唑、5-甲基苯并三唑、5,6-二甲基苯并三唑、5-氯-苯并三唑各 30.0 mg 于 100 mL 容量瓶中,甲醇定容,得 300 μg/mL 混标储备液。临用时,采用流动相逐级稀释成质量浓度分别为 0.06、0.12、0.24、1.20、6.00、30.00 μg/mL 系列混标溶液,用于标准曲线的测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固相萃取条件的优化

#### 2.1.1 淋洗与洗脱溶剂的优化

以 1 mL 0.2 μg/mL 的目标化合物混标水溶液为对象考查分子印迹固相萃取的实验条件。为了使

版社,2005:83-95。

- [3] 严衍禄.现代仪器分析(第三版)[M].北京:中国农业大学出版社,2010.
- [4] 徐广通,袁洪福,陆婉珍.现代近红外光谱技术及应用进展[J].光谱学与光谱分析,2000,20(2):135-140.
- [5] McClure W F. Near-infrared spectroscopy: The giant is running strong [J]. Anal Chem, 1994, 66(1): 43A-53A.
- [6] 李华琼.红外光谱在化学中的应用[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [7] 冯新沪,史永刚.近红外光谱及其在石油产品分析中的应用[M].北京:中国石化出版社,2002.
- [8] 负维歌.现代近红外光谱分析技术在油品成分应用分析[J].化学工程与装备,2008,8(3):120-129.
- [9] Leardi R, Seasholtz M B, Pell R J. Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm; Prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data [J]. Anal Chim Acta, 2002, 461(2): 189-200. ■

(上接第 147 页)

BP 神经网络法定量模型的相关系数  $R^2$  为 0.974 2, 预测均方根误差(RMSEP)为 0.132。采用 PLS 和人工神经网络法均可以实现汽油中甲缩醛的含量检测,对快速检测油品质量起到了积极作用,对含甲缩醛汽油的推广及其品质保证有重要的作用。同时,中红外光谱吸收法分析速度快,检测单个样品仅需 2~4 min,并且操作简单,分析成本低,重复性好,结果准确,在油类检测行业中具有较为广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] 方泽军,纪常伟,汪硕峰.汽油添加剂的现状与发展趋势[J].小型内燃机与摩托车,2008,37(1):87-91.
- [2] 严衍禄.近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出