

分析与测试

编者按:红外光谱技术可利用物质对不同波长红外辐射的吸收特征,对分子结构和化学组成进行分析,普遍用于定性分析和定量分析等,具有适用范围广、样品用量少、操作方便的特点,是现代分析化学和结构化学最常用的分析工具之一。红外光谱根据波长的不同可分为近红外、中红外、远红外,各个分析技术由于反映不同的信息,因此应用到不同的实验分析中。

本期“红外光谱技术”专题收录 3 篇文章,包括中红外光谱技术在油品快速分析中的研究进展、基于 NIRS 快速测定火炭母水分和浸出物的含量、基于近红外光谱法快速评价功能香基质量稳定性研究,对红外光谱技术在不同领域的分析、检测、评价具有一定的指导意义。

中红外光谱技术在油品快速分析中的研究进展

张鑫¹,张正东²,杜彪³,王桂萱^{*1},刘帆²,李琪²,李轲^{*2}

(1.大连大学 环境与化学工程学院,辽宁 大连 116622;2.中国计量科学研究院,北京 100029;

3.北京易兴元石化科技有限公司,北京 101301)

摘要:燃油是我国重要的战略资源,燃油质量优劣直接影响发动机的安全使用和环境污染物的排放。为了响应“双碳”政策,降低劣质“快销”燃油的使用,便捷、快速、准确的现场分析方法至关重要。红外(IR)光谱是一种产生大量组分信息的分析技术,可以减少获取油品质量信息的时间、成本和样品量,在预测燃油性质方面有很好的应用。其中,中红外光谱技术(MIR)以简便、快捷、高效、环境友好等优点已被用于燃油甲醇、烯烃和芳烃等的多种理化性质的检测。对 MIR 结合化学计量学在燃油分析中的应用进行总体概述,同时介绍了用于油品快速检测的 MIR 与其他光谱数据融合技术,对 MIR 的发展进行了展望,多种维度信息的数据有效融合是未来红外光谱仪器发展的重要方向。

关键词:中红外光谱技术;原油;汽油和柴油;数据融合;油品快速分析

中图分类号:O433.4 **文献标识码:**A **文章编号:**0258-3283(2024)08-0059-07

DOI:10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0133

Research Progress on Oil Rapid Analysis by Mid-Infrared Spectroscopy ZHANG Xin¹, ZHANG Zheng-dong², DU Biao³, WANG Gui-xuan^{*1}, LIU Fan², LI Qi², LI Ke^{*2} (1. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China; 2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China; 3. Beijing Yixingyuan Petrochemical Technology Co., Ltd., Beijing 101301, China)

Abstract: Fuel is an important strategic resource in our country, and the quality of fuel directly affects the safe use of engines and the emission of environmental pollutants. In order to respond to the “dual carbon” policy and reduce the use of inferior “fast-moving” fuels, a convenient, fast, and accurate on-site analysis method is crucial. Infrared (IR) spectroscopy is an analytical technique that generates a large amount of component information, which can reduce the time, cost, and sample amount needed to obtain information on oil quality, and thereby has a good application in predicting fuel properties. Mid-infrared spectroscopy (MIR), with its advantages of being simple, fast, efficient, and environmentally friendly, has been used to detect various physicochemical properties of fuels, such as methanol, olefins, and aromatics. This article provided an overview of the application of MIR combined with chemometrics in fuel analysis, introduces the integration of MIR and other spectroscopic data fusion

收稿日期:2024-03-04;网络首发日期:2024-05-22

基金项目:国家市场监督管理总局市场监管技术保障项目(2023YJ03);国家市场监督管理总局科技计划项目(2021MK153);中国计量院基本科研业务费项目(AKYZZ2131)。

作者简介:张鑫(1998-),男,山西吕梁人,硕士生,主要研究方向为光谱分析。

通讯作者:王桂萱, E-mail: tumuxinxi@163.com; 李轲, E-mail: likebeijing123@163.com。

引用本文:张鑫,张正东,杜彪,等.中红外光谱技术在油品快速分析中的研究进展[J].化学试剂,2024,46(8):59-65。

techniques for rapidly testing oil product, and finally, prospects the development of MIR technology. The effective integration of multi-dimensional information data is an important direction for the future development of infrared spectroscopic instruments.

Key words: mid-infrared spectroscopy; crude oil; gasoline and diesel; data fusion; oil rapid analysis

2023 年 3 月, 中国石油集团经济技术研究院发布《国内外油气行业发展报告》, 国内石油消费量将达到 7.56 亿 t, 同比增长 5.1%; 成品油消费量为 3.98 亿 t, 增长 9.1%。随着燃油消耗量的持续高位运行, 燃油质量成为重大的民生和环保问题。国家响应这一挑战, 实施了多项燃油质量标准如 GB/T 36170、GB/T 17930、GB/T 18351 和 GB/T 19147 等。但常规的理化分析方法由于便携性较差、检测周期长等因素^[1-3], 无法满足市场监管和石油化工行业对于油品即时现场分析的迫切需求, 这促使了对快速、准确的油品快速分析技术的发展成为提升国内油品质量的关键途径。

光谱分析技术是通过测量物质的吸收或者散射等信号而实现样品快速检测的方法, 以简便、快捷、高效、环境友好等优点在油品快速分析应用中受到了越来越多的关注^[4,5]。而其中的中红外光谱技术能够反映油品中红外活性化学结构的基频振动信息^[6], 结合先进的数据分析技术如化学计量学和机器学习能够实现复杂组成的燃油样品的理化性质分析和种类识别。Zhang 等^[7]采集柴油与生物柴油混合物的 MIR 光谱, 以 550~1 500 cm^{-1} 指纹信息作为模型输入变量建立 PLS 模型成功测定混合物的运动黏度。Barra 等^[8]利用 MIR 建立 PLS 模型, 同时测定柴油的 10 个理化性质指标, 如密度、黏度、闪点和十六烷值等, 结果显示 PLS 模型对上述理化性质的测定结果较为准确。Máquina 等^[9]利用 MIR 技术建立测定生物柴油和纯柴油的定量分析 PLS 模型和定性识别 PLS-DA 模型, 在测定柴油中生物柴油含量的 PLS 模型的测定结果中, 相关系数可达到 0.99。而在 PLS-DA 模型的识别结果中, 对纯柴油和生物柴油的识别成功率达到 100%。Cámara 等^[10]利用傅里叶变换红外光谱技术(FT-IR)结合多元曲线分析-迭代最小二乘法(MCR-ALS)对成品油柴油中的掺假物进行定性识别, 识别结果的误差较小, 且相关系数接近 1, 证明该技术对柴油掺假物的定性识别准确率较高。Mazivila 等^[11]利用 MIR 技术和软独立建模方法(DD-SIMCA)准确识别巴西商用柴油与掺假柴油, DD-SIMCA 模型的灵敏度和特异性可达到 100%。中红外光谱技术的优势

在于其非侵入性、对样品无需特殊处理的特点, 大大简化了实验步骤并缩短了实验时间。基于中红外光谱技术的油品快速分析研究与发展将对提高该技术在油品快速检测中的效果具有重要意义。

本文主要综述了中红外光谱技术结合化学计量学预测原油和两种主要成品油—汽油和柴油主要性质的研究进展, 介绍了用于燃油快速分析的中红外光谱技术与其他光谱技术联用技术的研究进展, 对基于中红外光谱技术的油品快速分析技术的发展进行了展望。数据融合可以从多种维度对样品的理化性质进行解释, 为油品快速分析领域提供新的思路和技术支持。

1 红外光谱技术概述

红外光谱(Infrared Spectrometry, IR)是指在电磁辐射光谱区域中比可见光的波长长, 而比微波的波长短的分子吸收光谱^[12]。红外光谱区域覆盖了较宽的电磁波谱区域, 根据实验技术和应用的不同, 通常将红外区划分为 3 个波区: 近红外光区、中红外光区和远红外光区^[13]。图 1 展示了 3 个红外光谱区域的波长和波数范围, 近红外光谱的波长(或波数)范围是 0.78~2.5 μm (12 500~4 000 cm^{-1}), 中红外光谱的波长(或波数)范围是 2.5~50 μm (4 000~400 cm^{-1}), 远红外光谱的波长(或波数)范围是 25~300 μm (400~33 cm^{-1})。远红外光谱由于光的能量太低, 测试比较困难, 导致其在油品分析中的应用极少。相比之下, 中红外光谱和近红外光谱在油品性质分析中得到了较为广泛的应用。近红外光谱技术在油品快速分析中的研究进展, 可以参考文献[14], 在此不再赘述。

中红外光谱反映了样品分子振动能级之间跃迁的基频信息, 能够代表 O—H 键、N—H 键、C=O 键和 C—H 键等几乎所有化学键的吸收峰。由于各官能团具有不同的红外特征吸收频率, 因而中红外光谱经常应用于测定样品的化学官能团。如图 2 所示, 1 500~4 000 cm^{-1} 波数范围内展示了中红外光谱区域官能团的吸收情况。而 800~1 500 cm^{-1} 的波数范围被命名为指纹区^[15], 其吸收来自于各分子振动能级的复杂相互作用, 可以提供化

合物的分子结构信息。基于以上特点,中红外光谱既可以用于油品理化性质的定性分析,也可以用于油品成分含量的定量分析,并且由于具有较宽的吸收光谱带、较强的信号吸收强度和特异性的信号吸收峰的特点,中红外光谱已经被广泛用于油品分析中。

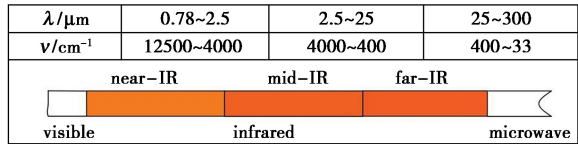


图 1 红外光谱波长范围^[12]
Fig.1 Spectrum ranges of IR^[12]

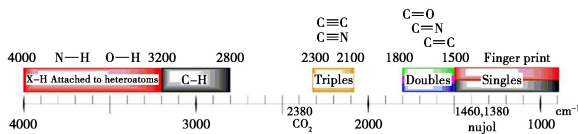


图 2 官能团在中红外光谱区域的吸收特性^[12]
Fig.2 Absorption of the functional groups in mid-IR region^[12]

2 中红外光谱技术在原油分析中的应用

原油是国民经济发展的重要战略资源,与人民的社会生活息息相关^[16]。原油是由沉积盆地中的有机质在特定条件下形成的,不同产地甚至同一产地不同层位的原油性质差异较大。因此,为了充分了解原油的质量特点,确定其生产和精炼条件,有必要对原油的性质进行评价^[17]。目前,我国已经建立了完善的原油性质评价的方法,参照相关标准方法能够实现原油性质的准确评价,然而这些方法的存着分析时间较长、测试成本较高等问题。为了能够及时得到原油的评价结果、提高经济效益,石油化工领域的科研工作者也

进行了原油快速评价技术的研究^[18],而中红外光谱技术以其具有的分析速度快、成本低和易于实现现场分析的特点而在原油性质快速评价中得到大量应用^[19,20]。

Li 等^[21]利用中红外光谱技术和谱图搜索法建立了一种快速识别原油类型方法,与近红外光谱技术相比,中红外光谱技术可以鉴别出高度相似的混合原油。Garmarudi 等^[22]建立基于衰减全反射中红外光谱技术的原油样品地质分类方法,并对比了主成分分析、聚类分析和类比较独立建模(SIMCA)3 种方法的分类效果。结果表明,SIMCA 是一种基于红外光谱对原油样品进行来源分类的可靠化学计量技术,对于混合样品也能进行满意的分类。该方法对于 111 个验证集样本的预测均方根误差、方法精密度、回归系数分别为 1.41%、96.7%、0.957。

多元校正结合中红外光谱技术已经成为一种替代传统原油理化参数的测定方法^[23]。Rodrigues 等^[24]使用中红外光谱技术实现了原油密度的测量,在此基础上对比了 SBC(斜率和偏差校正)、DS(直接标准化)和 PDS(分段直接标准化)3 种模型转移方法在不同仪器间转移模型的效果。结果证实,将 PDS 传递的光谱应用于 OPLS(潜在结构的正交投影)模型,其精度在统计上等于 PLS 原始模型的精度,取得了良好的模型转移效果。Rivera-Barrera 等^[25]采用偏最小二乘回归(PLSR)算法和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)技术建立了用于快速分析原油总酸值的方法。在最佳的条件下,模型参数分别为:校正集预测相关系数 R^2 为 0.981,校正集内部交叉验证均方根误差(RMSEC)为 0.317 mg KOH/g 原油;验证集预测系数 R^2 为 0.996,验证集预测均方根

表 1 中红外光谱技术在原油理化性质指标快速分析中的应用案例

Tab.1 Application of mid-infrared spectroscopy in rapid analysis of physical and chemical properties of crude oil					
分析类别	性质指标	建模方法	样品数量/个	年份	参考文献
定量分析	硫含量	偏最小二乘法、支持向量机	101	2022	[28]
定性分析	原油产地	主成分分析、聚类分析和簇类独立软模式法	251	2019	[29]
定量分析	饱和物,芳烃,树脂和沥青质馏分	遗传算法、支持向量机	60	2021	[30]
定量分析	硫含量	偏最小二乘法	1 300	2021	[31]
定量分析	水含量	偏最小二乘法	75	2020	[32]
定量分析	密度	序列正交偏最小二乘回归	42	2023	[33]
定性分析	海洋溢油种类	主成分分析和偏最小二乘回归	10	2019	[34]
定量分析	密度	偏最小二乘回归和支持向量机	20	2020	[35]
定量分析	总酸值、碱性氮含量和硫含量	支持向量机	93~194	2020	[36]
定量分析	密度、50 ℃ 运动粘度,饱和烃,芳烃,树脂和沥青质含量	支持向量机	200	2022	[37]

误差(RMSEP)为 0.160 mg KOH/g 原油,取得了较好的分析结果。相较于标准测试方法,该方法具有分析速度快、试剂无污染、成本低的优点。中红外光谱技术也与其他光谱技术联用实现了原油的准确分析。De 等^[26]使用中红外光谱技术和偏最小二乘算法建立了用于原油的密度、粘度、硫含量和倾点等 7 种性质的快速分析模型方法,并将该方法与 IR+¹HNMR、IR+¹³CNMR 和 IR+¹HNMR+¹³CNMR 数据融合建立的模型方法比较,单纯的中红外光谱模型具有更小的 RMSEP 值。该方法可以获得比单一光谱数据模型更准确的分析结果。Moro 等^[27]使用原油的傅立叶变换中红外(FT-IR)和 ¹HNMR 和 ¹³CNMR 这 3 种光谱,建立了基于中级数据融合策略的偏最小二乘(PLS)回归模型,实现了硫含量、总氮含量和总酸值等 7 种原油性质的快速分析,结果证实,该方法可以获得比单一光谱数据模型更准确的分析结果。上述两个实例产生了不同的分析结果,这可能是与样品制备方法和数据融合方法不同所致。初级的数据融合方法无法充分利用红外光谱技术和核磁共振波谱技术的互补优势。其他案例见表 1。

3 中红外光谱技术在汽柴油中的应用

汽油和柴油是社会生活中使用最多的两种轻质油品,两者的主要化学组成不同,汽油的主要成分是碳数为 C4~C12 的烃类化合物,柴油的主要成分是碳数为 C10~C22 的烃类化合物。除此之外,两种油品中也含有少量的氧化物、氮化物和硫化物等。化学成分的不同导致了两种油品的性质不同,标准方法能够实现汽柴油理化性质的准确分析,但是其一般只在固定场所的实验室内实现,存在着分析速度慢、成本较高、无法现场分析的问题。因此,用于汽柴油理化性质分析的中红外光谱技术得到了开发。

中红外光谱技术在汽柴油等复杂样品体系中的分析应用离不开化学计量学的发展,其可以依靠偏最小二乘法、支持向量机、主成分回归等多元定量分析方法实现汽柴油理化性质的定量分析。Liu 等^[38]建立了中红外光谱技术快速检测甲醇汽油中甲醇含量的方法,使用无信息变量消除(UVE)方法对中红外波长进行筛选,消除光谱中的无关变量,进一步使用偏最小二乘法(PLS)、主成分回归(PCR)和最小二乘支持向量机(LS-SVM)3 种方法分别建立甲醇汽油中甲醇含量的

定量预测模型。经比较可得,UVE-PLS 模型建模效果最好,线性相关系数 r 和预测均方根误差(RMSEP)分别为 0.923、2.705。实验表明,中红外光谱是一种检测甲醇汽油中甲醇含量可行且较准确的方法。Li 等^[39]使用偏最小二乘(PLS)、极限学习机(ELM)和随机森林(RF)算法,分别建立了中红外光谱和拉曼光谱法测定汽油中煤油含量的方法。结果表明,中红外光谱和拉曼光谱均可以有效检测汽油中的煤油含量,但是光谱经 Savitzky-Golay(SG)导数叠加标准正态变量变换(SNV)方法预处理后,中红外光谱的 PLS 模型可以获得最好的模型预测结果,其预测相关系数和预测均方根误差分别为 0.982 8、0.782 8。Sitoe 等^[40]利用水平衰减全反射的傅里叶变换中红外光谱技术建立了定量分析柴油中混合浓度范围(v/v)为 0.25%~30.00%的生物柴油的方法。通过对比区间偏最小二乘(iPLS)、后向区间偏最小二乘(biPLS)和协同区间偏最小二乘(siPLS)等变量选择方法建立的模型可得,经 iPLS 方法选择 101 个光谱变量后建立的数据模型可以获得最好的模型预测结果,模型参数分别为校正集交叉验证均方根误差(RMSECV)为 0.25%,预测集验证均方根误差(RMSEP)为 0.24%,检出限(LD, v/v)为 0.40%,定量限(LQ, v/v)为 0.13%。

中红外光谱技术也可以依靠簇类的独立软模式(SIMCA)、支持向量机、判别偏最小二乘法、主成分分析方法等定性建模方法实现汽柴油的种类识别和原料来源判断等。Hu 等^[41]利用中红外光谱技术实现了醇类汽油的类型判别和含量的定量分析。采集并分析甲醇汽油和乙醇汽油的中红外光谱图,采用随机森林(Random Forest, RF)对甲醇汽油、乙醇汽油样品进行判别分析,当决策树个数为 61 时,判别正确率达到 98.28%。随后选择最优的光谱预处理方法建立甲醇汽油和乙醇汽油的最小二乘支持向量机(LS-SVM)模型,光谱经标准正态变量变换(SNV)校正处理后建立的甲醇汽油甲醇含量测定 LS-SVM 模型的预测相关系数 R_p 为 0.951 9,预测均方根误差(RMSEP)为 1.766 3;乙醇汽油中乙醇含量测定 LS-SVM 模型的预测相关系数 R_p 为 0.951 5,预测均方根误差 RMSEP 为 1.770 3。所建立的方法为甲醇汽油、乙醇汽油的定性判别和其含量测定提供技术参考和理论依据,具有重要意义。总的来说,中红外光谱技术在汽柴油性质的定性分析和定量分析中已

经得到了较广的应用(表 2),随着各化学计量学算法的改进和红外光谱设备性能的提升,基于中

红外光谱技术的快速检测方法将在汽柴油中得到更为广泛的应用。

表 2 中红外光谱技术在汽柴油理化性质指标快速分析中的应用案例

Tab.2 Application of mid-infrared spectroscopy in rapid analysis of physical and chemical properties of gasoline and diesel

分析类别	性质指标	建模方法	样品数量/个	年份	参考文献
定量分析	汽油中的甲醇	偏最小二乘	120	2019	[49]
定量分析	汽油中石蜡、烯烃、环烷烃和芳烃含量	支持向量机回归	116	2022	[50]
定量/定性分析	柴油中棉花生物柴油	偏最小二乘法、偏最小二乘判别分析	82/80	2019	[9]
定量分析	柴油中麻风树甲基生物柴油	偏最小二乘(PLS)、区间偏最小二乘(iPLS)和协同偏最小二乘(siPLS)回归法	74	2020	[51]
定量分析	柴油运动粘度,密度,十六烷值	多线性回归、人工神经网络	70	2021	[52]
定量分析	柴油粘度、密度、颜色、闪点、电导率、十六烷值、冷滤点、倾倒点,40%的蒸馏馏分和含水量	偏最小二乘回归	50	2022	[8]
定性分析	汽油种类	深度置信网络	50	2021	[53]

不同的光谱技术能够从多个角度反映分子结构的不同信息,多种光谱技术的联用技术可以提高分析准确性^[42]。在汽柴油理化性质的分析,使用较多的是中、近红外光谱的数据融合方法。Gaydou 等^[43]使用近红外和中红外光谱数据融合的方法定量分析柴油/生物柴油混合物中植物油的含量。结果显示数据融合的模型方法比单一光谱模型具有更小的预测偏差,同时使用两种光谱的快检方法能够提高定量分析的准确性。Luna 等^[44]结合线性和非线性回归方法,建立了评估大豆油/生物柴油混合物样品折射率、相对密度和总脂肪酸甲酯的近红外和中红外光谱数据融合模型,该模型的预测结果与标准值具有更高的线性相关性,预测偏差满足标准方法再现性的要求。基于数据融合策略的中近红外光谱数据融合方法已经成为一种分析汽柴油理化性质的有效工具,中红外光谱与拉曼光谱、核磁共振氢谱的数据融合方法已经在食品^[45]、农业^[46]和环保^[47]等领域中得到应用,今后相关方法也有望在汽柴油理化性质分析中得到开发应用^[48]。

本课题组^[2,3,48]对红外光谱油品快速分析方法进行了研究,建立了基于有效光谱谱段的油品快速分析技术,实现了成分相近油品之间的定性识别和汽油中甲醇含量、乙醇含量和芳烃含量等性质的快速分析。该方法根据决定理化性质的主要化学成分分子结构选择有效的特征光谱谱段建立模型,降低了噪声和其他干扰成分对建模谱段的干扰,提高了模型准确率。所建立的汽油中芳烃含量快检模型的预测均方根误差(RMSEP)为 0.070 5,检测误差满足相应标准方法再现性要求,实现了芳烃含量的快速、准确分析^[43]。同时,

本研究也进行了用于油品快速分析的中、近红外光谱数据融合方法研究,从多角度获取样品有效特征信息,目前该方法能够实现柴油黏度和闪点的准确分析,其分析准确度优于单一光谱建立的快检技术,基于中、近红外光谱数据融合的快检方法有望在汽柴油更多理化性质分析中得到开发应用。

4 结论与展望

本文阐明了中红外光谱(MIR)技术在燃油快速检测领域的重大价值,从原油到成品油(如汽油和柴油)对众多理化属性进行了准确和迅速的分析。然而,为了在市场监管和石油化工领域扩大这一技术的应用,提高分析结果的可靠性,未来的研究努力应聚焦在以下关键领域。

4.1 特征谱段选择的创新技术

建立基于化学结构信息的特征谱段选取技术,提高现有快检方法的准确性和通用性,实现燃油更多甚至全项理化性质指标的同时分析。

4.2 多维度光谱数据融合

MIR 单一维度的光谱包含信息具有局限性,通过数据融合强化多维度信息的综合利用,从多角度全面解析燃油的化学组成,以获得更加可靠的分析结果。

4.3 谱图标准化

因不同厂商生产的仪器间存在差异,导致所构建的分析模型难以在不同设备之间通用,限制了模型的普遍应用。谱图标准化可以确保同一分析模型在不同仪器间的有效使用,提高模型的普适性和灵活性,进而推动红外光谱技术的应用。

中红外光谱燃油快速分析技术的发展和应
用,有望促进燃油质量检测方式的变革,现场、准
确、快速中红外光谱检测方法的使用将给石油化
工领域带来巨大的经济效益。

参考文献:

- [1] LI M, XUE J, DU Y, et al. Data fusion of raman and near-infrared spectroscopies for the rapid quantitative analysis of methanol content in methanol-gasoline[J]. *Energy Fuels*, 2019, **33**(12): 12 286-12 294.
- [2] LI K, ZHANG C, DU B, et al. Selection of the effective characteristic spectra based on the chemical structure and its application in rapid analysis of ethanol content in gasoline[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(23): 20 291-20 297.
- [3] 李轲, 鲁冰, 杜彪, 等. 汽油中乙醇光谱特征谱段的有效选取及应用[J]. 计量科学与技术, 2022, **66**(5): 19-24.
- [4] PIRUTIN S K, JIA S, YUSIPOVICH A I, et al. Vibrational spectroscopy as a tool for bioanalytical and biomonitoring studies[J]. *Anal. Chem.*, 2023, **24**(8): 6 947.
- [5] WEBER A, HOPLIGHT B, OGILVIE R, et al. Innovative vibrational spectroscopy research for forensic application[J]. *Anal. Chem.*, 2023, **95**(1): 167-205.
- [6] 陈斌, 郑小欢, 耿德春, 等. 基于多参数融合的红外光谱对混合物的组分识别研究[J]. 分析测试学报, 2023, **42**(3): 323-329.
- [7] ZHANG W B, YUAN W Q, ZHANG X M, et al. Predicting the dynamic and kinematic viscosities of biodiesel-diesel blends using mid- and near-infrared spectroscopy[J]. *Appl. Energ.*, 2012, **98**: 122-127.
- [8] BARRA I, ALAOU M M, EL M T, et al. Prediction of diesel fuel quality indicators using FT-MIR spectroscopy and chemometrics[J]. *Infrared Phys. Techn.*, 2022, **122**: 104 096.
- [9] MÁQUINA A D V, SITO E B V, BUIATTE J E, et al. Quantification and classification of cotton biodiesel content in diesel blends, using mid-infrared spectroscopy and chemometric methods[J]. *Fuel*, 2019, **237**: 373-379.
- [10] CÁMARA A B F, DE C L S, DE M C L M, et al. MCR-ALS and PLS coupled to NIR/MIR spectroscopies for quantification and identification of adulterant in biodiesel-diesel blends[J]. *Fuel*, 2017, **210**: 497-506.
- [11] MAZIVILA S J, BORGES N W. Detection of illegal additives in Brazilian S-10/common diesel B7/5 and quantification of Jatropha biodiesel blended with diesel according to EU 2015/1513 by MIR spectroscopy with DD-SIMCA and MCR-ALS under correlation constraint[J]. *Fuel*, 2021, **285**: 119 159.
- [12] ZHANG W B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2012, **16**(8): 6 048-6 058.
- [13] BOWER N W, BAGLEY F G, KAUFFMAN B G. Principles of instrumental analysis. 4th edition (Skoog, D. A.; Leary, J. J.)[J]. *J. Chem. Educ.*, 1992, **69**(8): 266-267.
- [14] 李轲, 杜彪, 肖哲, 等. 基于近红外光谱技术的油品快检方法研究进展[J]. 计量科学与技术, 2022, **66**(12): 3-10; 26.
- [15] LIN M, AL-HOLY M, AL-QADIRI H, et al. Discrimination of intact and injured listeria monocytogenes by fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2004, **52**(19): 5 769-5 772.
- [16] 陆婉珍, 褚小立. 中红外光谱-原油的快速评价[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2012, **34**(1): 1-5.
- [17] MERDRIGNAC I, ESPINAT D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: The state of the art[J]. *Oil Gas Sci. Technol.*, 2007, **62**(1): 7-32.
- [18] 褚小立, 陈瀑, 李敬岩, 等. 近红外光谱分析技术的最新进展与展望[J]. 分析测试学报, 2020, **39**(10): 1 181-1 188.
- [19] 陈瀑, 李敬岩, 褚小立, 等. 中红外光谱-拉曼和红外光谱快速评价原油性质的可行性比较[J]. 石油炼制与化工, 2016, **47**(10): 98-102.
- [20] 周枫然, 韩桥, 张体强, 等. 傅里叶变换红外光谱技术的应用及进展[J]. 化学试剂, 2021, **43**(8): 1 001-1 009.
- [21] LI J Y, CHU X L, TIAN S B, et al. The identification of highly similar crude oils by infrared spectroscopy combined with pattern recognition method[J]. *Spectrochim. Acta A*, 2013, **112**: 457-462.
- [22] GARMARUDI A B, KHANMOHAMMADI M, FARD H G, et al. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics[J]. *Fuel*, 2019, **236**: 1 093-1 099.
- [23] PEREIRA R K, TRISTÃO D C R J, TAVARES R R R, et al. Determination of API gravity and total and basic nitrogen content by mid- and near-infrared spectroscopy in crude oil with multivariate regression and variable selection tools[J]. *Anal. Lett.*, 2019, **52**(18): 2 914-2 930.
- [24] RODRIGUES R R T, ROCHA J T C, OLIVEIRA L M S L, et al. Evaluation of calibration transfer methods using the ATR-FTIR technique to predict density of crude oil[J]. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2017, **166**: 7-13.
- [25] RIVERA-BARRERA D, RUEDA-CHACON H, MOLINA V D. Prediction of the total acid number (TAN) of colombian crude oils via ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods[J]. *Talanta*, 2020, **206**: 120 186.
- [26] DE P P, VISSER T, PETRAUSKAS D D, et al. Partial least squares modeling of combined infrared, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils[J]. *Vib. Spectrosc.*, 2009, **51**(2): 205-212.
- [27] MORO M K, NETO Á C, LACERDA V, et al. FT-IR, ¹H and ¹³C NMR data fusion to predict crude oils properties[J]. *Fuel*, 2020, **263**: 116 721.

- [28] MOHAMMADI M, KHANMOHAMMADI K M, VATAN-PARAST H, et al. Classification and determination of sulfur content in crude oil samples by infrared spectrometry[J]. *Infrared Phys. Techn.*, 2022, **127**: 104-382.
- [29] BAGHERI G A, KHANMOHAMMADI M, GHAFOORI F H, et al. Origin based classification of crude oils by infrared spectrometry and chemometrics[J]. *Fuel*, 2019, **236**: 1 093-1 099.
- [30] MOHAMMADI M, KHANMOHAMMADI K M, VATANI A, et al. Genetic algorithm based support vector machine regression for prediction of SARA analysis in crude oil samples using ATR-FTIR spectroscopy[J]. *Spectrochim. Acta A*, 2021, **245**: 118-945.
- [31] SASIC S, YOKELSON H, KOTECKI T, et al. Multivariate calibration of sulfur in sour crude oils via near-infrared spectra[J]. *Energy Fuels*, 2021, **35**(8): 6 673-6 680.
- [32] 杜馨, 孙晓荣, 刘翠玲, 等. 原油含水率的红外光谱快速检测技术[J]. *中国测试*, 2020, **46**(1): 50-55.
- [33] GJELSVIK E L, FOSSEN M, BRUNSVIK A, et al. Crude oil density prediction improved by multiblock analysis of fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, fourier transform infrared, and near-infrared spectroscopy data[J]. *Appl. Spectrosc.*, 2023, **77**(10): 1 138-1 152.
- [34] ZHANG L, HUANG X, FAN X, et al. Rapid fingerprinting technology of heavy oil spill by mid-infrared spectroscopy[J]. *Environ. Technol.*, 2021, **42**(2): 270-278.
- [35] MOHAMMADI M, KHANMOHAMMADI K M, VATANI A, et al. Rapid determination and classification of crude oils by ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods[J]. *Spectrochim. Acta, Part A*, 2020, **232**: 118-157.
- [36] FOLLI G S, NASCIMENTO M H C, DE P E H, et al. Variable selection in support vector regression using angular search algorithm and variance inflation factor[J]. *J. Chemom.*, 2020, DOI: 10.1002/cem.3282.
- [37] DA C P H P, DE P E H, FOLLI G S, et al. Variable selection by permutation applied in support vector regression models[J]. *J. Chemom.*, 2022, DOI: 10.1002/cem.3444.
- [38] LIU Y D, HU J, TANG T Y, et al. Methanol content determination in methanol gasoline with mid infrared spectroscopy analysis[J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2019, **39**(2): 459-464.
- [39] LI X, LIU Y D, JIANG X G, et al. Determination and quantification of kerosene in gasoline by mid-infrared and Raman spectroscopy[J]. *J. Mol. Struct.*, 2020, **1 210**: 127-760.
- [40] SITO E B V, MÁQUINA A D V, GONTIJO L C, et al. Quantification of Jatropha methyl biodiesel in mixtures with diesel using mid-infrared spectrometry and interval variable selection methods[J]. *Anal. Lett.*, 2020, **53**(4): 589-605.
- [41] HU J, LIU Y D, HAO Y, et al. Qualitative discrimination and quantitative determination model research of methanol gasoline and ethanol gasoline[J]. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2020, **40**(5): 1 640-1 644.
- [42] 陈瀑, 戴嘉伟, 李敬岩, 等. 近红外光谱分析中的化学计量学方法进展[J]. *化学试剂*, 2023, **45**(6): 105-112.
- [43] GAYDOU V, KISTER J, DUPUY N. Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil[J]. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 2011, **106**(2): 190-197.
- [44] LUNA A S, LIMA I C A, HENRIQUES C A, et al. Prediction of fatty methyl esters and physical properties of soybean oil/biodiesel blends from near and mid-infrared spectra using the data fusion strategy[J]. *Anal. Methods*, 2017, **9**(33): 4 808-4 818.
- [45] ZHAO M, MARKIEWICZ-KESZYCKA M, BEATTIE R J, et al. Quantification of calcium in infant formula using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), fourier transform mid-infrared (FT-IR) and raman spectroscopy combined with chemometrics including data fusion[J]. *Food Chem.*, 2020, **320**: 126-639.
- [46] XU H Y, XU D Y, CHEN S C, et al. Rapid determination of soil class based on visible-near infrared, mid-infrared spectroscopy and data fusion[J]. *Remote Sens.*, 2020, **12**(9): 1 512.
- [47] LI F, XU L, YOU T Y, et al. Measurement of potentially toxic elements in the soil through NIR, MIR, and XRF spectral data fusion[J]. *Comput. Electron. Agr.*, 2021, **187**: 106-257.
- [48] 李轲, 鲁冰, 李庆武, 等. 利用红外光谱技术快速分析油品中的芳烃含量[J]. *中国计量*, 2021, (9): 103-105.
- [49] 胡军, 刘燕德, 欧阳爱国, 等. 基于 CARS 波段筛选的甲醇汽油中甲醇含量中红外光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, **56**(23): 233-002.
- [50] KHANMOHAMMADI K M, SADRARA M, MOHAMMADI M. Quality classification of gasoline samples based on their aliphatic to aromatic ratio and analysis of PONA content using genetic algorithm based multivariate techniques and ATR-FTIR spectroscopy[J]. *Infrared Phys. Techn.*, 2022, **126**: 104-354.
- [51] SITO E B V, MÁQUINA A D V, GONTIJO L C, et al. Quantification of jatropha methyl biodiesel in mixtures with diesel using mid-infrared spectrometry and interval variable selection methods[J]. *Anal. Lett.*, 2020, **53**(4): 589-605.
- [52] BUKKARAPU K R, KRISHNASAMY A. Fourier-transform-infrared-spectroscopy-based approach to predict engine fuel properties of biodiesel[J]. *Energy Fuels*, 2021, **35**(9): 7 993-8 005.
- [53] 王明吉, 梁涛, 李栋, 等. 基于深度置信网络的红外光谱鉴别汽油掺混[J]. *应用光学*, 2021, **42**(3): 504-509.