

СВЯЗЬ УРАВНЕНИЯ ЛИНЕЙНОЙ МНОЖЕСТВЕННОЙ РЕГРЕССИИ С ВИДОМ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ БЕНЗИНОВ В ОБЛАСТИ 1090-1220 нм

© 2003 В. Л. Веснин, В. Г. Мурадов, Д. Г. Санников

Ульяновское отделение института радиотехники и электроники РАН

С помощью спектроскопии ближней ИК-области 1090-1220 нм экспериментально изучены спектры поглощения паспортизированных бензинов. Исследована связь количества членов уравнения множественной линейной регрессии с числом полос поглощения. Сделана попытка идентификации выявленных полос поглощения с учетом полученных экспериментально абсорбционных спектров поглощения чистых углеводородов: изооктана, бензола и *n*-гептана. Показана возможность одновременного определения октанового числа и температур перегонки бензина по единым экспериментальным данным.

Введение

Данная работа является продолжением исследований спектров поглощения бензинов в области вторых обертонов колебательных частот углеводородных (УВ) групп, расположенных в области длин волн $\lambda = 1090-1220$ нм [1]. Ставились задачи: тщательно изучить структуру и количество полос поглощения, их форму и ширину; исследовать оптимальное количество членов уравнения множественной линейной регрессии и её связь с числом полос поглощения ($N\lambda$) при определении физико-химических характеристик бензина; оценить возможность одновременного определения октанового числа (WW) и фракционного состава бензина по единым экспериментальным данным.

Эксперимент

Для решения поставленных задач экспериментальный комплекс [1] существенно модернизирован. Было решено отказаться от ФЭУ и усилителя постоянного тока (УПТ), а применить модулированный световой поток и регистрировать переменный сигнал на выходе монохроматора германиевым фотодиодом. Установленная на монохроматоре фотометрическая головка представляла собой электрически экранированный блок, содержащий германиевый фотодиод, предварительный усилитель на малошумящем опера-

ционном усилителе (ОУ) типа ОРА132U и фильтры питания ОУ. Далее сигнал направлялся в блок обработки и сопряжения с компьютером, содержащий усилитель с переключаемым коэффициентом усиления, синхронный детектор, аналого-цифровой преобразователь, устройство запуска развертки монохроматора и интерфейсные схемы, обеспечивающие сопряжения с компьютером. Модуляция светового потока осуществлялась с помощью обтюлятора, а датчик положения обтюлятора использовался для формирования опорного сигнала для синхронного детектора. Отказ от использования ФЭУ и УПТ позволил радикально устранить проблему “дрейфа нуля”, увеличить чувствительность регистрирующей системы и получить её более равномерной в исследованном диапазоне длин волн. Записанные в память компьютера файлы данных обрабатывались специальной программой, выполнявшей процедуры сглаживания, нормировки и определения спектров поглощения, т.е. зависимости коэффициента поглощения ($K, \text{см}^{-1}$) от длины волны (λ) [2].

Файлы с записанными спектрами поглощения обрабатывались по специальной программе [3], позволяющей подобрать минимальное число и расположение модельных полос поглощения, варьируя их форму (гаусовская, лоренцевская, фойгтовская), шири-

ну и интенсивность в максимуме. Предварительно расположение и ширина индивидуальных полос разных УВ групп задавалась на основе анализа экспериментальных кривых поглощения и литературных данных [4,5]. Программа [3] позволяла обрабатывать экспериментальные данные методом линейного регрессионного анализа с оценкой погрешности как определяемой величины, так и коэффициентов самого уравнения.

Результаты и обсуждение

а) моделирование спектров поглощения

Созданный экспериментальный комплекс позволил более тщательно, чем в [1] изучить вид спектров поглощения бензинов разных марок, отличающихся фракционным составом и октановым числом, а также сопоставить их со спектрами трех чистых углеводородов: изооктана, n-гептана и бензола в области вторых обертонов. Оказалось, что использованная в [1] лоренцевская форма кривой поглощения не позволяет правильно описать коротковолновую область спектра 1120–1140 нм, которая хорошо описывается набором модельных полос с гауссовской формой. Кроме того, для удовлетворительного представления сложного экспериментального контура бензина в исследованной области длин волн количество предполагаемых индивидуальных полос поглощения должно быть больше четырех, как это полагалось в [1], и составлять 5–8. Вначале положение максимумов модельных полос определялось приближенно по особым точкам экспериментальной кривой поглощения, полученной с узкими щелями монохроматора ($S_1 = S_2 = 0,1$ мм) и окончательно фиксировалось по достижении наилучшего соответствия расчетной и экспериментальной кривых. Критерием точности описания экспериментальных кривых модельным набором полос служил критерий согласия χ^2 [6].

В качестве примера на рис.1 приведены результаты анализа спектров 3-х различных по октановому числу (ОЧ) бензинов в предположении 8 индивидуальных полос погло-

щения. В пределах графической точности экспериментальные и модельные интегральные кривые на рис.1 совпадают.

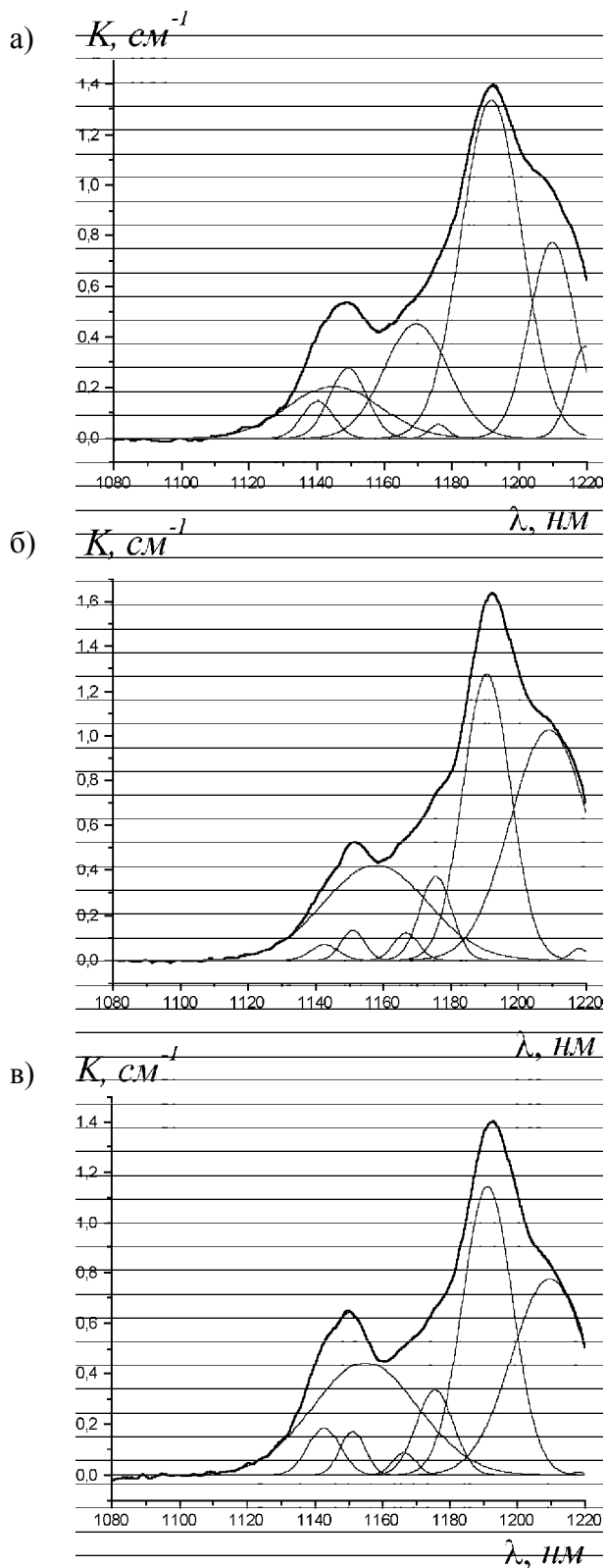


Рис. 1. Экспериментальные коэффициенты поглощения и теоретические интегральные абсорбционные коэффициенты, полученные из 8-ми модельных полос для 3-х различных бензинов с ОЧ = 81,3 (а), 84,0 (б) и 78,0 единиц

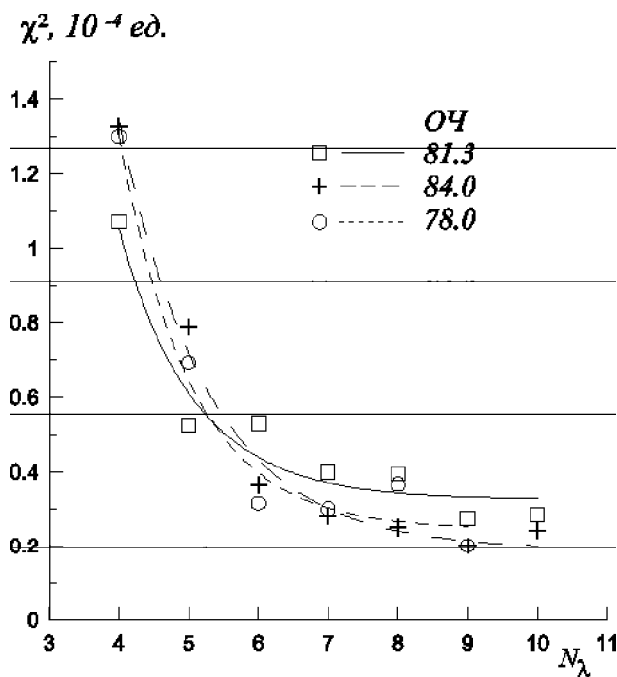


Рис. 2. Зависимость величины χ^2 от количества модельных пиков для 3-х бензинов с разными октановыми числами

Из рис.2 видно, что увеличение числа модельных полос поглощения не приводит к дальнейшему существенному уменьшению величины χ^2 .

Модельный анализ экспериментальных спектров поглощения бензинов показал, что обратная задача нахождения количества абсорбционных полос и их параметров не может быть решена однозначно. Поэтому идентификацию полос поглощения, образующих сложный экспериментальный контур, можно выполнить приближенно, опираясь на известные данные (табл.1) о положении максимумов полос поглощения УВ групп: метила, метилена, ароматики (соответственно CH_3 , CH_2 , CH), а также олефиновой группы, содержащей двойную связь $\text{C}=\text{C}$. Как видно из табл. 1, такие сведения скудны и в определенной степени противоречивы.

Анализ экспериментальных кривых поглощения бензинов разных марок (см. рис. 1) показал, что уверенно можно идентифициро-

вать четыре полосы: метила с максимумом $\lambda_1 = 1191 \pm 1$ нм, метилена с $\lambda_2 = 1208 \pm 2$ нм, ароматики с $\lambda_3 = 1146 \pm 3$ нм, а также полосу с максимумом $\lambda_4 = 1174 \pm 3$ нм, которую скорее всего следует отнести к олефиновой группе, а не к комбинационной полосе, как предполагалось ранее [1]. Полоса с максимумом при $\lambda_5 = 1151 \pm 3$ нм вероятнее всего принадлежит к одному из слабых колебаний группы CH_3 [4]. Полоса с максимумом $\lambda_6 = 1167 \pm 3$ нм может быть отнесена к двойной олефиновой связи, так как она четко проявляется в спектре бензола (рис.3). В то же время полоса с λ_6 присутствует у n-гептана, который не содержит двойных углеродных связей.

Полоса с максимумом $\lambda_7 = 1218 \pm 3$ нм трудно поддается идентификации из-за её близости к конечной точке исследованного диапазона длин волн и отсутствия у экспериментальной кривой поглощения длинноволнового крыла абсорбционной полосы. С другой стороны, коротковолновая полоса имеет четко выраженный гауссовский контур, но положение её максимума достаточно неопределенно и лежит в области $\lambda_8 = 1125 - 1140$ нм.

Таким образом, в целом задача точного определения расположения отдельных полос

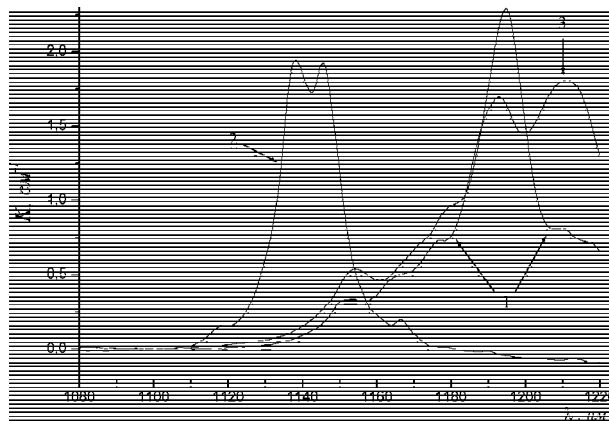


Рис. 3. Зависимость величины χ^2 от количества модельных пиков для 3-х бензинов с разными октановыми числами

Таблица 1. Максимумы главных полос поглощения углеводородных групп в области вторых обертонов

УВ группа	CH_3	CH_2	CH	Олефины	Источник
λ , нм	1150, 1190	1210	1145	1080-1140 1180	[4] [5]

Таблица 2. Полосы поглощения УВ групп в спектрах бензинов, найденные на основе экспериментальных данных и моделирования

УВ группа	CH ₃	CH ₂	CH	Олефины C=C	?	?
$\lambda_i \pm \Delta\lambda$, нм	1191±1 1151±3	1208±2	1146±3	1174±3 1167±3	1218±3	1125-1140
ширина полосы, $\delta\lambda$, нм	15÷18 9÷18	12-16	18-22	8-14 9-17	10-14	

поглощения и их параметров не может быть решена однозначно в силу их сильного перекрытия. Отметим, что модельный анализ из-за неоднозначности решения обратной задачи приводит иногда к “сдвоенной” полосе поглощения. Поэтому процесс моделирования неоднократно повторялся 5–10 раз, чтобы получить воспроизводимые результаты, итоги которых представлены в табл.2.

Как видно из табл.2, ширина индивидуальных полос варьируется в пределах 8–22 нм, что согласуется с данными [1, 7].

Проведенное исследование структуры спектра поглощения бензинов позволило связать количество индивидуальных полос с числом членов уравнения множественной линейной регрессии, которое широко используется исследователями при определении октанового числа и других характеристик бензинов методом ИК-спектроскопии [8-10].

б) Определение октанового числа и фракционного состава бензина по единым экспериментальным данным

В основе расчетов лежит уравнение линейной множественной регрессии вида [8–10]:

$$y_i = b_0 + \sum_{j=1}^{N_i} b_j K_{ij}, \quad (1)$$

где индекс *i* обозначает номер образца бензина, *y_i* - вычисленное (предсказанное) значение искомого параметра (например, Ω *y_i* -го образца бензина, *b_j* - коэффициенты линейной регрессии, *K_{ij}* - коэффициенты поглощения *i*-го образца бензина на длинах волн λ_j . Предполагается [8, 9], что величины *b_j* отражают степень влияния химических компонент бензина на увеличение или уменьшение определяемого параметра. Согласно [8], главная цель смешиваемых компонент бензина - уменьшить число групп CH₃ при росте CH₂ и CH, что отражается в знаке и численных значениях коэффициентов *b_j*. Предполагается, что для всех образцов бензинов набор величин *b_j* одинаков [9], а их значения определяются методом наи-

Таблица 3. Паспортные данные бензинов

Номер	Марка	Октановое	Фракционный состав				
			T _н	T _l	T ₂	T ₃	T _к
16	Аи-95	84,8	37	69	108	158	201
23	Аи-92	84,0	34	66	112	168	204
18	Аи-92	83,5	32	55	109	160	194
19	Аи-92	81,3	37	55	72	169	184
22	А-76	78,2	34	48	89	172	219
24	А-76	78,0	36	52	87	172	216
21	А-76	76,7	36	53	77	151	191
				51			

Таблица 4. Усредненные результаты экспериментов по определению разности коэффициентов поглощения бензинов по отношению к изооктану для разных λ_j

Номер бензина	ΔK_{ij} , см ⁻¹ для разных λ_j									
	$\lambda=1191$	1192	1195	1208	1145	1165	1175	1185	1135	1155
16	-0,4950	-0,6091	-0,8352	0,0475	0,4585	-0,066	-0,1286	-0,0855	0,2519	0,1056
23	-0,3994	-0,5078	-0,7329	0,1492	0,3558	0,0266	-0,0856	-0,0334	0,1896	0,0877
18	-0,4373	-0,548	-0,7640	0,1338	0,3506	-0,0054	-0,1150	-0,0585	0,1904	0,0673
19	-0,3714	-0,4947	-0,7260	0,3059	0,2594	0,0361	-0,0372	0,1080	0,1628	-0,0199
22	-0,2504	-0,3540	-0,5810	0,3250	0,1992	0,0309	-0,0457	0,0580	0,1006	0,0245
24	-0,1772	-0,2848	-0,5289	0,3692	0,1732	0,0480	-0,0153	0,1116	0,0906	0,0166
21	-0,1414	-0,2487	-0,4942	0,4041	0,1492	0,0199	-0,0317	0,1317	0,0822	-0,0129

меньших квадратов, при котором достигается минимальное значение среднеквадратичного отклонения (S) результатов предсказания определяемого параметра y_i от паспортных значений y_i^p :

$$S_n^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i^p - y_i)^2, \quad (2)$$

где n - количество экспериментов для всех бензинов.

В работе использован набор 7 разных марок бензинов, паспортные данные которых приведены в табл.3.

В табл.3 данные по октановым числам относятся к моторному методу, а фракционный состав содержит температуры начала кипения T_n , 10% отгонки - T_1 , 50% - T_2 , 90% - T_3 , конца отгонки - T_k . Все использованные бензины неэтилированные.

Для одновременного определения октанового числа и фракционного состава бензина, т.е. величин Ψ , T_n , T_1 , T_2 , T_3 и T_k по единым экспериментальным данным, использованы разностные спектры исследованных бензинов по отношению к изооктану [11]. В качестве измеряемой величины применялась разность поглощения ΔK_{ij} , которая заменяла в уравнении (1) K_{ij} . Толщина поглощающего слоя жидкости $l = 0,5$ см. Каждый из бензинов исследовался 2–5 раз. В табл.4 представлены полученные экспериментальные результаты, усредненные по образцам. По-

грешность определения величин ΔK_{ij} для большинства λ_j не превышала $4 \cdot 10^{-2}$.

В соответствии с характеристикой спектров поглощения бензинов (см. раздел а)), для анализа использовалось разное количество длин волн: от 1 до 8. Значения выбранных λ_j указаны в табл.4. Они соответствуют областям расположения максимумов основных полос поглощения УВ групп. Интервал между λ_j выбирался равным или близким к 10 нм, что соответствовало спектральной ширине выходной щели монохроматора при $S_2 = 4$ мм. В то же время выбранный интервал не превышал ширину полос поглощения (см. табл.2).

Значения коэффициентов уравнений множественной линейной регрессии b_j , рассчитанные на основе экспериментальных данных табл.4, при разном количестве выбранных длин волн, представлены в табл.5.

Здесь же для иллюстрации показана оценка стандартной погрешности их значений для случая $N_\lambda = 5$, показывающая, что набор рассчитанных b_j не остается постоянным и подчиняется закону нормального распределения.

На рис. 4 представлены результаты рассчитанных по уравнению (2) среднеквадратичных отклонений (S) предсказания октанового числа Ψ от паспортных значений при различном количестве выбранных для анали-

Таблица 4. Значения коэффициентов уравнения b_j для разных λ_j при выбранной величине N_λ

λ_j , нм	Расчет Ω_r								Расчет T_i				
	$N_\lambda = 1$		3	5		8			T_H	T_I	T_2	T_3	T_K
1135						185	11	14					
1145	26, 8		9	4,2±0,6	2,0±0,6	7	3	2	40	45	-13	-186	-131
1155						-49	-28	-31					
1165				6,8±3,8		117	80	85					
1175				28±27	35±4	-65	-38	-41	-45	54	346	624	647
1185					-1,2±4,2	-4	-0,5	-2	76	29	-283	-260	-416
1191				-11,0±0,1			2						
1192								3					
1195		-23,6	-13		-11,1±0,4	11			11	72	61	-110	34
1208			-5	-18±2	-21±5	-24	-22	-23	-31	-113	-87	-78	-71
-	73, 4	65,2	71	82±1	81±1	85	81	82	40	123	191	212	334

за длин волн N_λ для двух случаев: 1 - когда в качестве эталонной жидкости использовался изооктан, 2 - по отношению кюветы с воздухом. Здесь же представлены зависимости коэффициента множественной корреляции (R) от N_λ для этих же двух случаев. Анализ рис.4 неоспоримо доказывает, что точ-

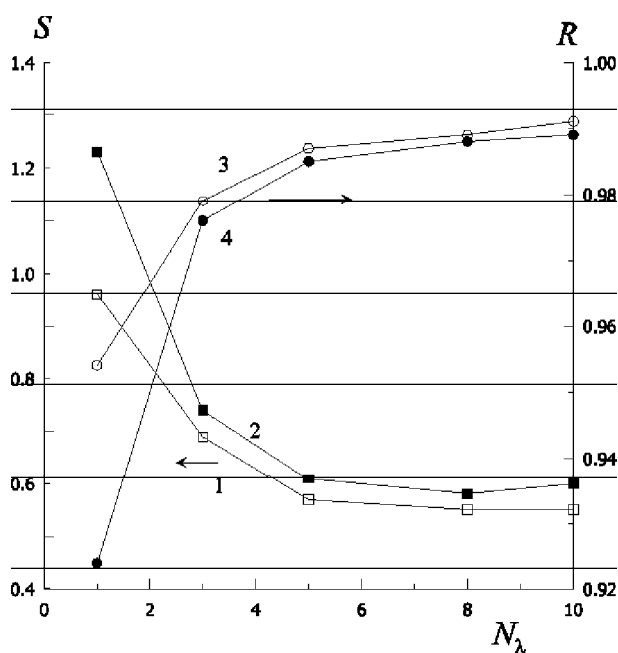


Рис. 4. Зависимости среднеквадратичных отклонений и коэффициента множественной корреляции от количества длин волн: 1, 2 – S; 3, 4 – R

ность определения S практически достигает предела, равного в наших условиях 0,55 при $N_\lambda > 5$, что согласуется с выводами работы [9], а при $N_\lambda = 1$ увеличивается до 1 в соответствии с [11].

При этом предпочтительнее анализ проводить по отношению к изооктану, а λ_i выбирать вблизи максимумов полос поглощения метила, метилена, ароматики и олефинов.

На рис.5 представлены зависимости предсказанных величин Ω_r , полученных с использованием уравнения множественной линейной регрессии для случая $\lambda = 1195$ нм и при пяти длинах волн: 1145, 1175, 1185, 1195, 1208 нм по сравнению с паспортными данными. Те же экспериментальные данные при $N_\lambda = 5$ использованы для определения фракционного состава бензинов. Полученные результаты изображены на рис.6. Его анализ и выполненные расчеты показали, что точность определения T_i монотонно увеличивается от 1,1 для T_H до 6,9 для T_K по абсолютной величине, но при этом относительная погрешность остается одинаковой

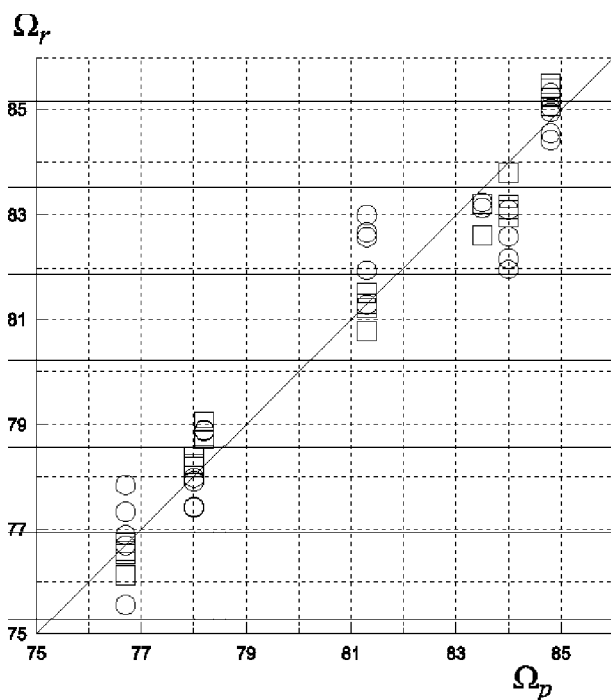


Рис. 5. Диаграмма сравнения паспортных и предсказанных с помощью регрессионного анализа ОЧ бензинов:
 □ – по 5 $\lambda_1 = 1145, 1175, 1185, 1195, 1208$ нм;
 ○ – по 5 $\lambda_1 = 1195$ нм;

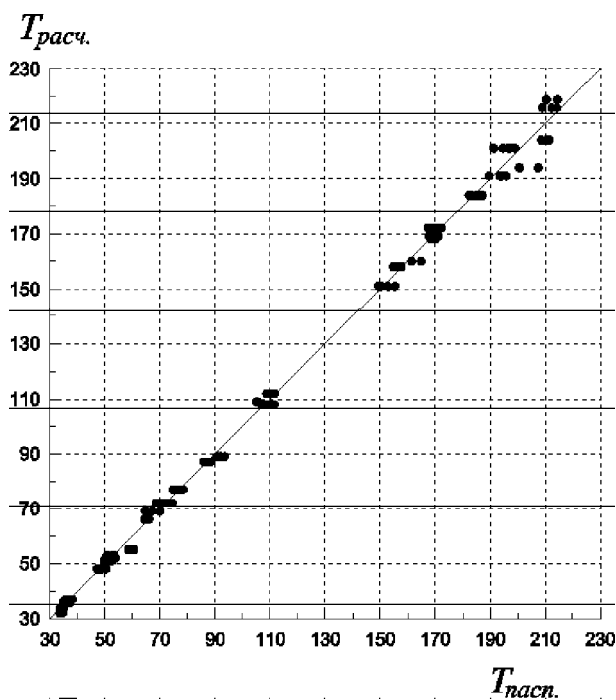


Рис. 5. Диаграмма сравнения паспортных и предсказанных с помощью регрессионного анализа по 5 $\lambda_1 = 1145, 1175, 1185, 1195, 1208$ нм температур перегонки бензинов;

в пределах 2–4 %.

В то же время коэффициент множественной регрессии наименьший 0,82–0,88 при определении величин T_n и T_k , но значительно возрастает для T_1 , T_2 и T_3 , составляя 0,96–0,99.

Работа выполнена при частичном финансировании Федеральной целевой программы “Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки”, проект Б0107.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурадов В.Г., Санников Д.Г., Воронов Ю.Ю., Широков А.А. Исследование спектров поглощения бензинов по сравнению с изооктаном в области 1090–1220 нм // Известия Самарского научного центра. 2002. № 28.
2. Веснин В.Л., Зиновьев В.В., Мурадов В.Г., Рыжов Ю.А. Спектрофотометрический комплекс для исследования спектров поглощения бензинов // Тезисы докладов школы-семинара. Ульяновск. 2002.
3. Воронов Ю.Ю. Разработка программного обеспечения для регрессионного и спектрального анализа бензинов // Тезисы докладов школы-семинара, Ульяновск. 2002.
4. Kelly J.J., Callis J.B. Nondestructive Analytical Procedure for Simultaneous Estimation of the Major Classes of Hydrocarbon constituents of Finished Gasolines // Analytical Chemistry/ 1990. V.62. No.14.
5. Wayer L.G. Near – Infrared Spectroscopy of Organic Substances // Applied Spectroscopy Reviews. 1985. V.21.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973. Гл. 19.
7. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ.- М.: Наука, 1989.
8. Kelly J.J., Barlow C.H., Jinguji T.M., Callis J.B. Prediction of gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Feature in the Range 660-1215 nm // Analytical Chemistry. 1989. V.61. No.4.
9. Королев В.Н., Маругин А.В., Цареградский

- В.Б.* Метод определения детонационных характеристик нефтепродуктов на основе регрессионного анализа спектров поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне // Журнал технической физики, 2000.- Т.70, Вып.9.
10. *Заохуи С, Ксинлу Ф.* Использование ближней ИК-спектроскопии для оперативного анализа бензинов // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1992. №6.
11. *Воронов Ю.Ю., Мурадов В.Г., Санников Д.Г.* Спектры поглощения бензинов в области 1090-1220 нм // Журнал прикладной спектроскопии. 2003.- Т.70, №4.

CONNECTION OF STAGEWISE MULTI-LINEAR REGRESSION EQUATION WITH THE GASOLINE ABSORPTION SPECTRUM FORM IN THE RANGE 1090-1220 NM

© 2003 V.L. Vesnin, V.G. Muradov, D.G. Sannikov

Ulyanovsk Branch of the Radio Engineering and Electronics Institute
of Russian Academy of Sciences

Near infrared spectroscopy of the wavelength (1090-1220 nm) region is used for the experimental research of tested gasoline absorption spectra. The connection of stagewise multi-linear regression member numbering with the quantity of gasoline absorption bands is investigated. The identification of detected absorption bands was carried out using the obtained spectra of pure hydrocarbons: isooctane, benzene and n-heptane. It is shown that the octane number and boiling away temperature of an unknown mark of gasoline can be determined simultaneously on the basis of the same experimental data.