

在线近红外光谱过程分析技术及其应用

褚小立 袁洪福 陆婉珍

(石油化工科学研究院 北京 100083)

E-mail: cxlyuli@sina.com

摘要 过程分析仪在优化生产控制、稳定产品质量、降低劳动成本、提高经济效益等方面起到越来越重要的作用,其中在线近红外光谱分析技术是目前发展最快和最具有前景的过程分析技术之一。详细介绍了在线近红外光谱分析系统的组成,探讨了在具体实施中应注意的几个问题,并给出了该技术在制药、化工、农牧、食品、高分子和石化等领域的一些应用实例。引用文献 246 篇。

关键词 过程分析仪;近红外光谱;化学计量学;在线分析仪

中图分类号 O657

The On-line Near Infrared Spectroscopy Process Analytical Technique and Its Applications

Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen

(Research Institute of Petroleum Processing Beijing 100083, China)

Abstract Now, process analyzers play more and more important role in optimizing production control, stabilizing product quality, reducing labor cost and increasing economic benefit, in which on-line near infrared spectroscopy (NIR) process analytical technique is one of the most advanced and promising tools for continuous process monitoring. The paper introduces the constitution of the on-line NIR analyzer in detail and discusses some problems which should be considered in practice. Some application examples in such fields as pharmaceutical, agricultural, biochemical, polymer and petrochemical industries are presented. In the paper, 246 references are cited.

Key words Process analyzer; near infrared spectroscopy; chemometrics; on-line analyzer

1 引言

为保证最终获得合格产品,现代大工业生产都要求对其生产过程进行监控和测试。传统上,大都采用离线方式对生产过程中的原材料、中间产物和最终产品进行分析,即人工从装置上采样后送到化验室进行分析,所以这些数据的提供往往都滞后于生产过程。进入 20 世纪 80 年代之后,工业生产技术的发展十分迅速,而且对环境保护提出了更高的要求,再加上国际间剧烈的市场竞争,要求工业生产做到既保证产品有稳定的高质量,又最大限度地降低成本。为此,人们投入了大量人力、物力,研究和开拓对工业生产过程质量控制的新技术和新方法。于是以化学计量学为基础并大量采用自动化分析仪器的生产过程质量控制的新方法——过程分析化学(Process Analytical

Chemistry, PAC)出现在人们面前。由于采用了计算机和化学计量学等技术,实现了实时分析、数据处理、条件优化和过程反馈联合操作而使整个生产过程处于自动控制和调整之中,从而可使整个生产过程合理、生产成本降低、产品质量提高、环境污染减少^[1-6]。

过程分析化学是由经典的分析化学、化学工程、电子工程、工艺过程、自动化控制及计算机等学科领域相互渗透交叉组成,涉及到生产工程师、过程化学家、分析化学家以及仪器设计、电子技术等技术人员。Anal. Chem. 杂志两年一度的应用评述,在 1987 年列专题对 PAC 进行评述。此外,在近年的国际性学术会议上和一些著名的专业期刊上都有 PAC 的报告或报道,PAC 作为分析化学的一个新的分支的地位已被承认和确立^[7-12]。

J. B. Callis 等人将过程分析化学划分为五个阶段:离线分析(Off-line)、现场分析(At-line)、在线分析

收稿日期:2003-08-19

基金资助:中国石化股份公司科研项目,编号 103007。

作者简介:褚小立,男,1974 年生,工程师,石油化工科学研究院在职博士研究生。

(On-line)、原位分析(In-line or In situ)和不接触样品分析。从发展进程来看,这五个阶段存在着循序渐进的发展趋势,但并不说明后者一定替代或否定前者。在现代工厂中,对一个生产过程的监测和控制,同时采用几种不同阶段的过程分析方法的实例也不难找到。

在过程分析中,光谱类仪器如紫外、近红外、红外、拉曼光谱和 x-射线荧光都起着极其重要的作用,尤其是在线近红外光谱分析技术,因其仪器较简单、分析速度快、非破坏性和样品制备量小、几乎适合各类样品(液体、粘稠体、涂层、粉末和固体)分析、多组分多通道同时测定等特点,成为在线分析仪表中的一枝奇葩。近几年,随着化学计量学、光纤和计算机技术的发展,在线近红外光谱分析技术正以惊人的速度应用于包括农牧、食品、化工、石化、制药、烟草等在内的许多领域,为生产过程控制提供了一个十分广阔的使用空间,同时也为企业带来了可观的经济效益^[13~18]。

2 在线近红外光谱分析系统的组成

与实验室型的近红外光谱分析仪相同,工业现场所用在线近红外光谱分析系统也由硬件、软件和分析模型三部分组成,但对其所包含的实际内容及各项性能指标却有着显著的差异。

2.1 硬件组成

在线近红外光谱分析系统的硬件主要包括光谱仪、自动取样系统、测样装置、样品预处理系统等部分。此外,还有防爆系统、户外分析小屋、界外样品抓取系统和模型建立模拟系统等^[19~23]。

2.1.1 光谱仪

光谱仪是整个在线分析系统的核心。目前,几乎所有类型的近红外光谱仪器,如固定波长滤光片、扫描光栅色散、固定光路阵列检测器(CCD, PDA)、傅立叶变换和声光可调滤光器(AOFT)等,都有用于在线分析的报道。许多生产过程需每天 24 小时连续运行,在线分析仪也应不间断连续运行。在选择在线光谱仪时,抗环境干扰以保持自身稳定性的性能指标,成为首要考虑的问题。对于固定光路阵列检测器和 AOFT 两类仪器,由于内部没有移动光学部件,在长期稳定性方面具有较强的优势,其性能价格比也较为合理。但在光谱测量范围上,傅立叶变换光谱仪可以覆盖整个近红外波段(700nm ~ 2500nm),而阵列检测器类型的仪器,由于所用光学晶体等器件所限,一般只能达到 1800nm,有些扩展型仪器可达到 2500nm,但分辨率相对较低,应用于一些特殊的测量对象,会受到

限制。因此,在选择在线光谱仪时,应根据具体的实际情况如经费、分析场合和检测对象等,综合评价仪器的各种性能如波长范围、分辨率、采集时间、信噪比等指标来决定^[24~26]。

近红外区域的光可以用光纤进行有效传输,大多数在线 NIR 分析仪都采用光纤方式远距离传输光。光纤具有以下优点:1)直径细,易弯曲,可直接插入生产装置中,进行原位分析和实时跟踪检测,还可用于遥测分析;2)光纤的化学和热稳定性、对电磁干扰不敏感等特性,使其可在困难条件或危险环境,以及复杂的工业生产现场中工作;3)价廉、轻巧、使用寿命长、安装和维护方便。更重要的是,采用光纤和光纤多路转换器,在线近红外光谱分析仪很易实现一台光谱仪检测多路物料,提高仪器的利用效率。

有多种方式可实现一台光谱仪检测多路物料。例如可将一根光纤分成多束,分别进入多个单立的检测器;也可通过计算机控制,依次切换不同管线物料进入分析器来实现多物流分析。目前,对液体分析而言,在线近红外光谱分析中实现多路物料检测的最常用方式是采用光纤多路转换器。

2.1.2 取样系统

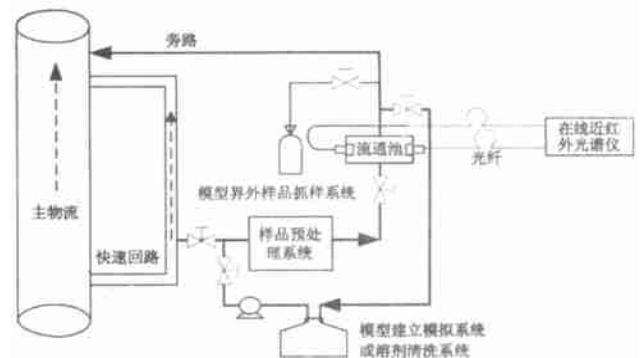


图1 液体样品旁路取样系统框图

取样系统设计是否合理将直接影响分析结果的可靠性,有时甚至决定着整个分析系统的成败。在实际过程分析中,相当数量的故障问题和错误结果是由取样系统(包括测样装置)而非光谱仪本身失灵引起的。因此,选择一个可靠的取样系统对在线近红外分析是必要的^[27~28]。

对于液体分析体系,取样系统主要有三种方式,即:泵抽采样、压差引样和定位实施测量。泵抽采样是通过在旁路上附加泵来实现的,多用于取样点与测样装置(如流通池)之间无压力差的过程。压差引样则要求取样点与测样装置之间存在压力差,靠该压力差将主管线或装置中的样品经旁路引入测样装置。在旁路取样系统中,较长的取样管线以及较慢的输送

速度将产生滞后,不能及时反映工艺浓度的快速变化。如果过程分析仪放置到工厂共用的分析小屋中,根据不同的工厂布局和输送速度,滞后时间可达几分钟。

如图1所示,在以上两类取样系统与测样装置之间通常加有一个样品预处理系统,对样品的流速、压力进行控制,使其保持稳定,这是旁路取样方式的一个突出优点。此外,根据所测样品的具体情况,还需要进行过滤、恒温及除气等处理,样品预处理系统将在下面予以介绍讨论。

定位实施测量是将测样装置直接安装到装置流程或主管线的一种取样方式,如将光纤探头直接插入反应装置中或将流通池直接安装到装置管线中。与旁路取样方式相比,这种方式反馈速度快,实现了真正意义上的实时分析,但取样点处的压力、温度及流速的波动会对分析结果产生影响,苛刻的取样条件如高温、高压、易污染光学窗片等,也对光纤探头或流通池的设计和加工带来困难。

固体样品的取样系统也有三种方式,靠重力输送的被动方式、靠压缩空气或电动输送带传输的主动方式以及定位实施测量方式,其原理与相应的液体样品取样方式相似。

2.1.3 测样装置

近红外光谱在过程分析中所测量的样品较复杂,样品状态(固体粉末、颗粒、液体、浆状物等)、样品性质(样品形状、流动性、透光性等)以及温度等外界因素都有较大差别,因此,在进行光谱采集时,要根据所测样品的实际情况选择合适的测样方式和测样装置。

对于透明和半透明液体,一般主要采取透射或透反射方式采集光谱,而对不透明液体一般则采用漫反射方式。用于液体测量的测样装置主要有流通池和插入式光纤探头两种形式。

液体流通池主要用于流动性好以透射方式测量的样品,可以通过光纤将流通池安装到采样点附近,也可通过管线将物料引入到置于光谱仪内部的流通池中。前者的滞后时间小,后者由于不使用光纤,光通量损失小,光谱质量相对较高。由于流通池光程较短,容积小,不能通过大量液体,一般不将流通池直接安装到主管线上,通常采用旁路方式从主管线取样。旁路可嵌入不同的样品预处理装置,用来调节压力、温度等参数。由于上述优点,只要测量速度满足生产装置的要求,一般优选光纤流通池作为液体的测样装置。流通池可承受压力和温度,以及主体和光学窗片的材质可由测量的对象来确定。

光纤探头可分为透(反)射式和漫反射式探头两类。将光纤探头直接插入主流路中可用来实时测量

液体和固体样品,但这种方式会受到较多因素如压力、温度、气泡等对光谱测量的影响,探头还容易被污染,需定期清洗。透射式光纤探头较适合用于中型或微型间歇式反应器中,实时监测反应和生成物的浓度。光纤探头是目前进行固体漫反射在线测量的主要器件。一般用于透射式探头或流通池的光纤为单根,其传输距离在200m以上,而漫反射式探头都采用光纤束,以增加光通量,通常其传输距离较短,一般在10m以下,价格也较贵。

与液体相比,固态样品更为复杂,如晶态粉末、粒状塑料或动物饲料等通常是非均匀性的,而且非均匀性可能是物理、化学或两者共同产生的。因此对固态样品进行连续取样分析必须针对不同的样品几何形状、颗粒直径及光学物理特性,建立专门的取样-测样装置。

非接触式近红外光谱分析仪则多用于固体材料如烟草、食品和塑料的加工过程,它一般不需要专门的取样系统,光纤探头直接安装在输送带的上方。但这种测量方式易受许多如样品-探头间距离变化、输送带速度的波动、样品温度和环境温度的变化以及环境杂散光等因素的影响,在实际应用时应特别注意。

2.1.4 样品预处理系统

样品预处理系统并非是在线近红外分析技术的必须部分,但在一些液体样品的过程分析如石油产品分析中,却扮演着重要的角色。它的主要功能是控制样品的温度、压力和流速,以及脱除样品中的气泡、水分和机械杂质等影响因素,确保分析结果有效准确^[33~35]。

对不同的测量体系,预处理系统的组成也不尽相同,一般由快速回路(减小滞后时间)、过滤(除尘、除机械杂质)、压力调节(减压或抽引)、温度调节(降温或加温)、有害或干扰成分处理(除水分等)、流量调节等组成。

样品温度变化将导致化学键振动能量和能级跃迁几率的变化,对光谱吸光度和吸收峰位置都有一定的影响,为获得准确的分析结果,保证样品测试时温度的恒定是非常重要的。因此,在流通池周围加有恒温装置,一般要求温度控制精度为 $0.1\sim 0.2^{\circ}\text{C}$ 。此外,对于流动性较差的液体样品(如高分子材料、植物黄油、润滑油等),在过程分析时必须具有一定的温度,保持其良好的流动性。

对于无法进行恒温的情况,如将探头直接插入主管线,则需要建立温度校正曲线,修正分析结果。如对于近红外测定汽油辛烷值,温度升高 1°C ,其辛烷值约降低0.02个单位。也可以将温度作为一个变量,

与吸光度一起参与建立模型。此外,将不同样品温度下采集的光谱组成混合样品集,建立温度全局稳健模型(Global Calibration),也是一种常用的方法。

过程分析的样品中经常含有机械杂质或悬浮物,这些杂物进入光路将引起光散射,影响光谱的测量。若样品流速较慢,这些杂物还会逐渐沉积在流通池中或污染光学窗片,使分析结果产生较大误差。过滤器的类型、过滤材料和孔径大小也需要根据样品的实际情况确定,有时甚至需要多级过滤器串联。

对液体样品进行在线分析,另一种需考虑的干扰因素是气泡的存在。众所周知,液体可以从大气中溶解相当数量的气体,如果升高温度或降低压力,气体便以气泡的形式释放。在实际取样点,这两种情况都会发生,打破原来的平衡,形成气泡。气泡的存在会引起光的散射和反射,产生假分析信号,影响最终的分析结果。可以通过特殊设计的流通池或气泡分离装置来脱除气泡,脱气后的样品再进入其它预处理单元或流通池。

样品的流动状况(层流还是紊流)与流速(包括反应釜中的搅拌速度、传送带速度与样品通过流通池的流速等)变化等因素将影响光的散射,从而使吸光度发生变化,成为影响最终分析结果的一个因素,其影响程度则随选用的波长范围和具体被测物的特性而异。同样,样品的压力变化也会对结果产生影响。因此,如有可能,非常有必要对样品进行恒速和恒压控制,以获取准确可靠的分析结果。

2.1.5 其它部分

除了以上提到的各部件外,在线近红外光谱分析系统有时还涉及模型建立模拟系统、模型界外样品抓样系统、防爆系统和户外分析小屋等部分^[36~38]。

模型建立模拟系统是为建立高精度分析模型,模拟现场实际测试条件如压力、流速等建立的装置。利用该系统还可进行其它工作,如定期通入标准样品,对光谱仪的性能进行检测,定期通入溶剂对流通池进行清洗等。

模型界外样品抓样系统则用来自动收集分析模型不能覆盖的样品,并通过一定的方式通知有关部门将这些样品送往中心化验室,采用标准方法分析后,进一步扩充模型的适用范围。

在一些易爆、易燃的分析场合如化工厂和炼油厂,对放置到生产现场的在线分析仪器往往需要防爆系统。防爆方式和等级可根据现场要求,以及国家或企业的相关标准确定。防爆系统还为光谱仪提供接近实验室的环境条件。

现场分析小屋可使系统设计、现场安装、联接筒

单方便,现场分析小屋还可提供仪器工作所需的各种气体、供电、信号电缆等公用工程,并采取防震、防静电、防尘、屏蔽、抗干扰等措施,为仪表提供良好的操作运行环境,增强系统的可靠性,确保仪表的安全正常运行。

2.2 在线分析软件及模型

2.2.1 在线分析软件

在线近红外光谱分析系统的软件除具备必需的光谱实时采集和化学计量学光谱分析^[39~40](定量定性模型的建立、待测样品类型及模型界外样品的判断,样品性质或组成的定量计算等)功能外,还应包括以下功能:

(1)数据与信息显示功能,如显示各个通道所测的当前物化性质结果及历史趋势图,各个通道的历史数据,质量及模型界外点报警内容等;

(2)数据管理功能,如分析模型库、光谱和分析测量结果的储存管理,分析模型输出输入等;

(3)通讯功能,如执行操作室发送的查询、数据传输等命令,以模拟信号(如4~20mA)、RS232或Mod-BUS协议等方式向APC系统、DCS系统提供数据等;

(4)故障诊断与安全功能,如由气泡、电压波动等因素引起的假分析信号的识别、光谱仪性能安全监控、环境条件监控、样品预处理系统安全监控、紧急报警等;

(5)监控功能,如对样品预处理系统各单元的操作参数以及模型界外样品抓样系统进行调节和控制;

(6)网络化功能,现已有近红外光谱仪器中配置调制解调器和近红外分析网络系统客户端,可直接通过Internet网与仪器制造商的网络系统服务器相联,实现对仪器的异地、全球远距监控、维修,以及对分析模型的维护、更新和数据共享等^[41]。

2.2.2 分析模型

分析模型在近红外光谱分析中处于核心地位。与实验室相比,建立一个适用范围广、稳健性好的在线近红外分析模型将更为复杂。有许多文献给出了建立在线分析模型的策略。

对一般情况,在系统建立、调试初期,可利用一段时期内现场收集的有代表性样品,使用模型建立模拟系统建立一个初始模型,然后随着在线检测逐渐扩充模型。在线分析模型的建立可参照ASTM 1655方法建立。定量校正方法除常用的因子分析方法(如偏最小二乘和局部权重回归)和人工神经网络外,也可采用拓扑方法。该方法基于模式识别建立光谱库,根据“相同样品,相同光谱,相同性质”的原则,通过光谱的编码特征从库中搜索与待测样品匹配的光谱,给出该

光谱对应的性质数据。所以,该方法可以克服因子校正方法的频繁更新模型及针对不同类型样品建立多个模型的弊病。但其对光谱的质量有更高的要求,尤其是光谱一致性尤为重要,所以,对样品预处理系统各控制指标需要更高的精度。

为得到安全性高的分析数据,在数据报出前,须严格按照 ASTM E1655, ASTM E1790 和 ASTM E6122^[42-44] 方法对模型界外样品进行识别,只有完全满足要求,即通过马氏距离、光谱残差及最邻近距离三种方法的检测时,得到的结果才认为有效。

在建立模型时,应注意模型预测精度与模型稳健性之间的冲突问题。一般来讲,若校正集中光谱采集条件完全相同(如光谱仪的环境温度、样品温度、压力和流速),则所建模型对相同条件下采集光谱的预测准确性较高,但若采集条件发生了波动,其预测结果将会产生较大的偏差。因此,在建立模型时,往往人为地在一定范围内变动某些测试条件如样品的温度或流速,以提高模型对的稳健性和预测能力。但这样做在一定程度上会降低模型的预测精度,在具体的实施过程中,应对其进行取折处理。

也可将实验室建立的分析模型通过模型传递方法转换后用于在线分析。模型传递的方式有多种,可以将建立好的分析模型直接传递;可以将光谱在不同仪器间传递,重新建立模型;也可以将分析结果进行校正。

所建分析模型在实际使用前,应按照 ASTM 1655 和 ASTM 6122 方法对模型的有效性进行验证,并需要定期使用标准样品对其进行验证,确保分析结果的准确性。

3 在线近红外光谱分析技术的具体实施

在线近红外光谱分析系统涉及到分析、仪表、电气、设备、工艺、计算机软件和自动控制等诸多技术,在具体实施过程中需要集分析仪的设计选型、成套、安装、现场调试、开车、售后服务及管理等因素于一体,其中有一个环节有疏漏,都会使最终的分析结果产生偏差或错误。

3.1 设计与选型

选择在线近红外光谱分析系统用于过程分析的一个最重要前提是,在实验室中已有应用于该分析项目(或相关分析项目)的成功实例及丰富的实践经验,而且,对这些分析项目进行实时测定,确实能够在优化生产操作、稳定产品质量、降低劳动强度、提高经济效益等方面发挥重要作用。

目前,生产在线 NIR 分析仪的公司较多,各有自己的优劣势。用户在对分析系统具体设计和选型时,应根据所测对象、采样点及现场环境、分析指标、测量速度和投资数目等因素,考虑以下几个方面的问题:

(1)光谱仪的类型(长波还是短波;傅立叶型、扫描型、AOFT 型还是固定光路阵列检测器型;),需要测量几路物料;光纤的距离;

(2)取样-测样方式与器件(透射、漫反射还是透反射方式;插入式光纤探头还是流通池;测样装置须承受的温度、压力及腐蚀性等);

(3)是否需要样品预处理系统(恒温、恒流、恒压、脱杂质、除气泡、脱干扰分析的其它化学成分如水分等;预处理系统带来的滞后时间);是否需要安全防护系统和分析小屋(防爆方式及等级、分析小屋设施与公用工程如冷却水、仪表空气等);

(4)在线软件(ASM E1655 提到的常用的化学计量学定量和定性方法、界外样品识别方法;与 DCS 或 APC 控制系统进行通讯的方式;故障诊断、安全、监控及报警功能;是否需要网络化功能);

(5)分析模型(建立分析模型的策略和规划;是否需要模型界外样品抓样系统;是否需要模型建立模拟系统;模型抗外界因素的稳健性;模型对生产过程变化如原料、反应条件和催化剂等的适用性;模型是否参照 ASTM 1655 建立);

(6)售后服务(保修期与保修内容;备件和标样是否齐全;分析软件升级;服务响应时间;服务收费情况;技术服务中心所在地);

(7)其它问题(技术资料;人员培训)。

3.2 验证与维护

在分析系统安装完毕后,应按照设计说明和生产商提供的技术指标,严格对在线分析系统的软硬件进行验收,逐项验证各项指标是否满足要求,如光谱仪和样品预处理的性能、软件功能是否齐全等。

对初始分析模型的验证,可参考 ASTM 6122 标准方法进行。收集至少 20 个模型范围内的过程分析样品作为验证样本,这些样品的性质和组成分布范围应足够宽,标准偏差至少为所用基础测试方法再现性的 70%,然后对近红外分析模型的预测值和基础测试方法得到的结果进行统计学检验分析如相关(斜率)检验(Correlation/Slope Test)和偏差检验(Bias Test),只有完全通过这些检验的模型才能用于过程分析。

为保证近红外在线分析数据的准确性,需要定期对其结果标定(ASM 6122 建议每周一次)。可以采用两种方法保证分析数据的准确性:一是采用标准样品。对于有些测试对象很难获得标准样品的可采用

第二种方法,即与化验室进行数据对比,其差值应在基础测试方法要求的再现性范围内。如果差值超过范围,则需要再次采样分析,如果结果又满足了要求,说明采样或者化验室分析数据有问题,否则需要对硬件和模型进行系统检验,找出引起偏差的主要原因。而且,每隔一段时间(如1~2个月),要对这段的对比数据进行统计分析。

在与实验室分析结果进行对比时,有几个问题应值得注意:1)在线分析样品与实验室分析样品在时间和组成上的一致性,即两者为“同一个”样品;2)实验室所用的分析方法是建立近红外分析模型所采用的方法;3)在实验室进行分析时,应尽可能用同一台设备和同一人员进行分析,如有可能应平行测定2~3次取平均值。

对在线近红外光谱分析系统的日常维护一般主要集中在光谱仪、样品预处理系统和分析模型三部分上。光谱仪的光源能量会随着时间的变化逐渐下降,可通过光谱信噪比测试来判断何时更换光源。更换光源后应对分析模型的有效性进行验证,确保其变动对模型没有显著影响。此外,取样-测样装置也应定期检查 and 清洗,防止光学窗片污染、刮伤或磨损等对分析结果的影响。样品预处理系统的维护包括各控制阀件和仪表工作是否正常,以及一些耗用品如干燥剂、过滤网/膜等的更换。

对分析模型的修改与扩充是在线近红外分析系统维护的主要内容,也是最为复杂的一个环节。一般当出现模型界外样品时,就需考虑模型维护问题。以下因素可能会引起模型界外样品的出现:1)待测样品的化学组分发生了变化,如添加了新组分或原有的一种或多种组分超出了模型覆盖的范围;2)非样品化学组成因素引起的,如固体样品的粒度分布范围的改变、液体样品存有气泡、流通池或探头被污染引起的光程变化、环境引起的光谱仪改变、光源工作异常、样品温度及压力或流速发生变化等都可能使光谱产生较大的改变,出现模型界外样品。当发生第一种情况时,需要及时将这些样品补充到样品集中,对近红外在线分析模型的更新,扩充模型的覆盖范围。若界外样品由第二种情况引起,则需要找出问题的具体原因,加以解决。如排除硬件故障,保证分析条件的一致性。对于样品粒度、温度、压力或流速等因素引起的界外样品,也可通过将这些变动因素引入模型的办法来解决,但这样做会降低模型的精度。

在实际工作中,管理部门应根据仪器生产商和技术研发部门以及自身的现实情况,针对日常预防性维护、定期标定、常见故障处理以及特殊故障求援实施

等问题制订出详细的行之有效的的工作程序和细则,以减少故障率的发生,提高仪表的利用率,且当仪表出现异常时得到及时有效的解决。

3.3 管理模式与人员素质

由于在线近红外光谱分析技术是一套复杂的系统,所以在管理模式和人员素质要求上,都有别于传统思路,不能将常规仪表或化验室的管理模式简单地套用到在线分析仪的管理上。如果这一问题得不到足够的重视,不论近红外在线分析仪在性能上有多么先进,其使用效果也不会太理想,这样的教训不在少数。

在线分析仪运行好坏主要是该仪表是否能提供稳定准确的分析数据,尤其数据的准确性是评价在线分析仪可信度的最重要的指标。这项工作单靠仪表专业是难以完成的,需要分析专业强有力的支持与帮助。所以,在管理模式上应采用在线分析仪与分析化验室同处于一个部门的管理模式,使这两个专业相互支持和配合,化验室定期对在线分析仪进行对比分析,以便仪表专业人员对在线分析仪的运行状态进行评估,保证分析结果的准确性,同时也为在线分析仪的维护和校调提供了依据;而在线分析仪的采用大大减轻了分析化验室的工作压力,从而使在线分析仪得到不断的发展,充分发挥其最大作用。

此外,需要提及的一种发展趋势是,用户不再组建自己的在线分析仪管理和维护队伍,而是将在线分析技术这一繁杂、专业技术性很强的维护和服务任务承包给社会专业公司完整负责,以系统形式提供全方位,这样一方面可以保证在线分析仪的正常运行,另外还可节省和优化人力资源。应该说,这是使在线分析仪正常运行,发挥出其应有效用的一种较完善方式,这一观念也正逐渐在国际大型石化等工厂得到承认和实践^[29~31]。

4 在线近红外光谱分析技术的应用

近红外光谱技术早在70年代已经作为过程分析仪器,主要用来分析过程样品的水分含量。进入21世纪90年代,随着仪器、光纤和化学计量学技术的发展,在线近红外光谱分析技术已用于许多领域,尤其是在石化、制药、高分子等大工业中得到了实际应用,并取得了显著的经济和社会效益。

下面就在线近红外光谱分析技术在制药、石化、高分子、生物化工等领域的应用,给出几个典型的应用实例。

4.1 药物粉末混合过程监测

制药过程控制分析是药物分析的一个重要研究

内容。近红外光谱在制药过程控制分析的主要应用包括混合度和活性成分含量^[48~58]、造粒和干燥过程中的水分、溶剂含量^[59, 64, 70~71]和颗粒度^[62~64]，以及包衣过程中包衣厚度测量^[60~61]等^[65~67]。下面以药物粉末混合为例介绍在线 NIR 技术在制药过程控制分析中的应用。

混合均匀度监测是药品制剂过程中的重要控制步骤，混合时间过短会造成均匀度不合格，混合过长则浪费时间和能源。传统均匀度方法只对活性成分含量进行测定，即从不同的混合阶段取样，用色谱或光度方法测定其活性成分含量，而不考虑赋型剂等辅料的均匀性和物料的物理变化，这种方法对混合均匀度的评估是不完全的。采用在线 NIR 方法，把光纤探头直接插入混合物料中可以随时监控，保证每批的混合均匀度符合要求，对所有成分进行评估。因此，该方法应该说是完全的^[48~57]。

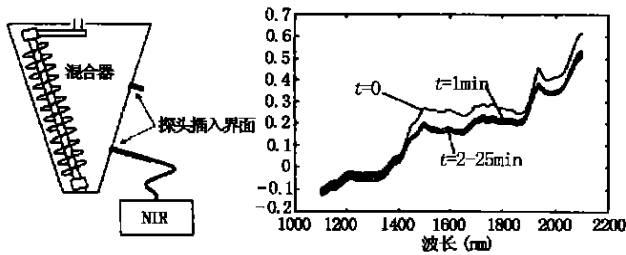


图2 在线 NIR 监测粉末混合装置示意图 图3 25min 粉末混合过程中连续采集的光谱图

图2为一典型的近红外光谱在线监测粉末混合装置^[48]。根据实际情况，可选择多个监测点。Sekulic 等^[49]使用类似的装置对含 10% 苯甲酸钠（活性成分）、39% 微晶纤维素、50% 乳糖和 1% 滑石粉样品的混合过程进行了监测。样品混合过程为：前 20min 将苯甲酸钠、微晶纤维素和乳糖先混合，然后再加入 1% 滑石粉混合 5min。图3为连续 25min 采集的一组光谱图。可以看出，随着混合时间的增加，采集光谱之间的差异迅速变小。

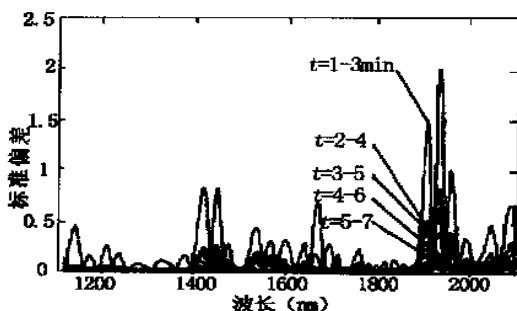


图4 移动光谱标准偏差图

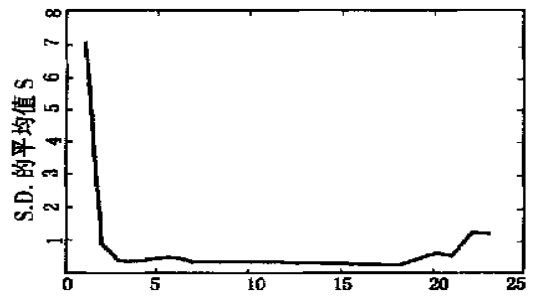


图5 标准偏差平均值随混合时间的变化

有多种化学计量学方法可以用来判断样品的混合均匀程度，如主成分分析方法 (PCA)、SIMCA 方法 (Soft independent modeling of class analogy)、光谱匹配值方法 (Spectral match value)、靴袂方法 (Bootstrap technique)^[51] 和不相似性方法 (Dissimilarity)^[50] 等，其中最常用的方法是移动光谱标准偏差方法 (Moving block of standard derivation)^[52]。该方法的原理基于样品混合均匀后，其连续几次测量光谱之间的标准偏差随时间的变动达到最小。具体的操作步骤是，首先确定用于计算标准偏差的连续测量光谱个数，如选择 3 次，则按式 (1) 计算 1~3 次测量光谱之间的标准偏差 (S. D.)，

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (A_{ij} - A_i)^2}{n-1}} \quad (1)$$

$$S = \frac{\sum_{i=1}^m S_i}{m} \quad (2)$$

(式中， A 为光谱吸光度值， n 为连续测量光谱个数， $j=1, 2, \dots, n$ ， $i=1, 2, \dots, m$ ， m 为波长点数。) 然后 2~4 次，3~5 次，...，直至结束，得到不同时间段的光谱标准偏差图，如图 4 所示。最后按式 (2) 计算 S.D. 的平均值 S ，并与相应的混合时间作图，见图 5。根据该图便可准确地判断出最佳的混合时间。随着混合进行， S 值迅速下降，样品点之间的均匀性差异趋于最小，当进行到 10min 时，三种样品基本混合均匀，在 20min 时 S 值略有上升，是由于加入第四种物质滑石粉的原因。

采用相似的分析装置和化学计量学方法，还可对注射液溶解生产过程进行监测^[58]。

4.2 微生物发酵过程的监测

微生物发酵过程是一个复杂的生化反应过程，其组成和机理十分复杂，通常是气、固、液三态并存。因此，在线检测整个发酵过程对了解生物的生长规律和优化生产过程极为重要。由于培养液体系自身的特

点使在线检测比较困难,所以在实际过程分析中,多使用操作繁琐、费时费力的离线化学分析。近几年,随着分析仪器、计算机和数据处理技术的迅速发展,有不少先进高效的技术开始用于生化过程检测^[73-75],近红外光谱分析技术是其中较为活跃的一个分支。它可对生物过程中主要基质、产物和中间产物浓度^[76-78],以及代谢规律和生物量^[79]同时进行监测。因此,对医药、食品、环境、轻化工等行业的发酵装置的实际生产过程更具有重要的指导意义^[80-90]。

在对发酵过程进行 NIR 在线检测时,可将光纤探头直接插入到发酵罐中,也可以将发酵液引出经流通池以透射方式测量。对于直接插入光纤探头方式,搅拌速度和通气量的变化,对光谱测量会产生一定影响,在建立定量校正模型时,应考虑这些影响因素。

下面以 E. Tamburini 等人报道的葡萄糖发酵生成乳酸和乙酸过程为例^[83],介绍在线 NIR 技术在微生物发酵过程中的一些应用。

测样方式为插入透反射光纤探头,在试验过程中,他们考察了搅拌速度和空气流速对纯水和不同生物量发酵液光谱的影响。结果表明,这两种因素对光谱测量影响较大,对含不同生物量的发酵液其基线漂移程度也不相同。在实际应用中,固定这两个条件是不实际的。因此,在建立定量模型时,应包含这两种变动因素,减小它们对分析结果的影响。如有可能采用旁路方式,样品经一定的预处理再进行测量,也是一种解决办法。此外,培养液基质成分也会影响最终的分析结果, M. R. Riley 等人对建立用于生物反应过程的近红外校正分析模型进行了研究,提出了一些可以借鉴的策略方法^[91]。

通过对两种菌种(葡萄球菌、乳酸菌)发酵过程的实时监测验证,在线近红外光谱方法测定葡萄糖、乳酸、乙酸含量和生物量与相应参考方法的相比,完全满足过程控制的要求,能实时准确地测定出各种成分在反应过程中的变化,为优化操作条件提供信息。在工业生产过程中,原材料、菌株和生成工艺过程相对稳定,因此,在线近红外分析技术对生产过程的监测更准确、简便和快捷。

4.3 化学化工反应过程的监测

在线 NIR 分析技术在化学化工反应中的应用主要集中在两个方面:1)在测量反应过程中反应物、中间产物和最终产物的浓度,以确定最佳反应时间,得到预期的反应产物^[92-104];2)通过在线 NIR 光谱对反应动力学和机理进行研究^[105-108]。

绝大多数的化学反应是平行或连串反应,因此,有一最佳的反应时间。有时最佳反应时间的范围只

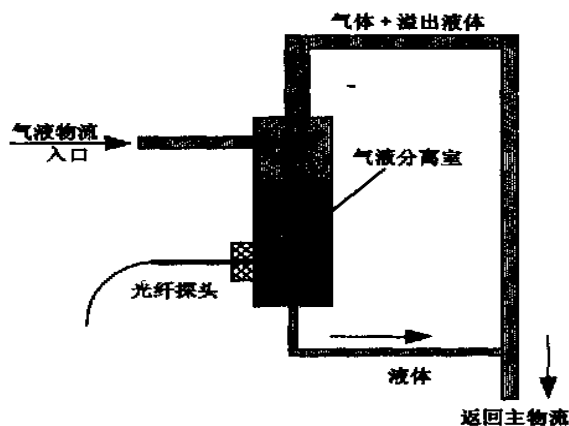


图6 用于在线 NIR 测量的旁路气液分离装置

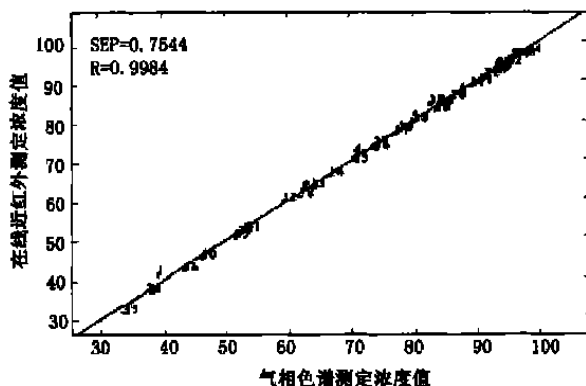


图7 在线 NIR 方法与色谱方法的对比结果

有几分钟,对于离线分析方法很难精确判断,或者反应未进行完全,或者反应已向非目标方向移动,至使转化率过低或生产副产物。采用在线 NIR 技术可以实时监测反应物和生成物的浓度,及时精确地判断反应终点。

与生化反应相比,化学化工反应体系相对简单,在线 NIR 方法在实际应用时取得结果的精度也相对较高。已有许多文献报道了在线 NIR 用于化工化学反应的例子,反应涉及水解、酯化、加氢和光学或化学异构体转变等,以及化工处理如干燥等各单元。下面以加氢反应为例,介绍在线 NIR 在化工化学反应中的应用。

Ward Howard W. II 等人给出了一个将在线 NIR 用于监测亚胺加氢生成顺式和反式胺异构体的反应过程^[95]。该反应是在氢气存在下,用 5% 的金属 Pd 作催化剂在四氢呋喃溶剂中进行的,采用间歇闭环加氢反应器。如图 6 所示,透反射光纤探头安装在旁路的气液分离器中,在分离器中残留气体被分离,在线光谱仪测定底部液体混合物的光谱,在线光谱仪及其控制系统均通入氮气进行正压防爆处理。

在测量过程图谱的同时,从反应装置取出少量样

品,用气相色谱测定反应产物的含量,用于建立近红外分析模型。在用 PLS 方法建立模型时,光谱用二阶微分进行处理,以消除催化剂颗粒等因素的影响,光谱区间选用 1400 ~ 1900nm。图 7 为所建模型对验证集过程样品的预测结果,预测标准偏差 SEP=0.75% (w%),与参考方法相当。采用 NIR 分析方法,可以快速判断加氢反应的最佳终止点,不仅加快了合成反应的批次,还避免了因反应过度生成较高浓度副产物所必须的纯化步骤,从而显著提高了合成效率。

4.4 农牧、食品和饮料业中的应用

近红外光谱技术在农产品和食品等领域中的应用比较早,也较为成熟和广泛。随着仪器制造、化学计量学和计算机技术的发展,在线 NIR 技术在这些领域中的应用也逐渐广泛起来,由最初测量谷物的水分、粗蛋白质、淀粉、纤维素发展到氨基酸、微量元素和许多有害成分的分析。分析仪器也由最初以滤光片类型为主发展到扫描、傅立叶变换、AOFT 和阵列光谱仪并重的格局。涉及的内容主要有两个方面:1)用于小麦、水果、甘蔗、烟草和茶叶等农作物在收购和储存过程中的品质分析(生产原料监测);2)面粉、油脂、烟草、饲料和啤酒等加工生产线的实时监测(加工过程监测)。

4.4.1 农产品的收购和储存

长期以来,由于传统分析技术的局限性,按质论价的农产品原料收购体系一直没有得到较好的解决。在甘蔗制糖、食用油脂加工、啤酒、葡萄酒和奶制品等生产企业都存在以上原料按质收购的问题。

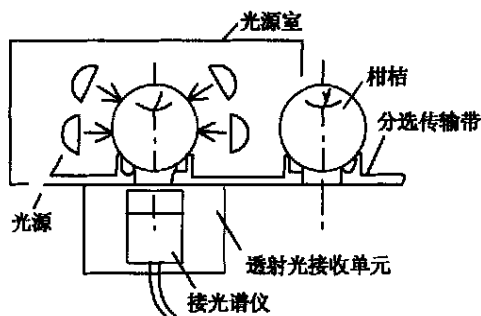


图8 在线近红外透射式水果测定装置示意图

例如在面粉加工厂,一直沿用以容重作为小麦定等的基础指标,但容重受麦粒整齐度、水分、杂质的影响很大,不能全面反映小麦质量。蛋白质与面筋的含量是真正反映小麦内在品质的重要指标,但由于湿化学方法测定小麦蛋白质含量很繁琐,一般需要 3~4h,无法满足随时进粮、随时验质、随时存储的要求。在一些大型的小麦收购和面粉加工企业,在小麦输送带上安装在线 NIR 分析仪可以实时测量水分、蛋白质、

灰分、硬度、面筋等指标,迅速获知此批小麦的质量,不仅实现了按质论价问题,还保证收购的小麦能够按质存放和分级存储。

此外,小麦等粮食在存放期间由于受温度、湿度的影响,其品质会发生劣变,蛋白质和湿面筋的质量也会随之变差。通过在粮仓内部安装在线 NIR 光谱仪,则可实时监测小麦的品质变化,防止品质劣变^[109,110]。

再如,在水果产地,为了把摘下来的水果更好地投入市场,事先应按照一定的规格标准对水果进行挑选,并按照所规定的质量指标进行分类。为此,在日本的水果产地往往建有“选果场”,把腐烂的、有病斑的、有损伤的水果剔除,再按照一定的规格和标准对分选出的正常水果定等级、装箱。以前所使用的大小传感器和品位传感器是采用能进行高速图像处理的彩色摄像机系统,用于测定水果的色泽、着色浓度、损伤程度和果形等。但是,水果的内部质量(含糖量、含酸量、成熟度等)则要凭借选果人目视从外观上进行判别,再通过抽检获取酸度和糖度。近年来,日本利用近红外光谱在线透射测量技术开发了一种快速(每秒钟测定 5 个水果)高精度测定水果内部质量的技术,可同时测定苹果、柑桔等水果的成熟度、含糖度、含酸度和褐变程度^[115~119]。如图 8 所示的在线近红外透射式水果测定装置,在分选输送带上安装多个短波近红外区域的光源,从不同角度均等照射水果,可得到较强的透射光信息。因此,这种方式的测量精度一般要高于漫反射测量方式,其测定马尼拉柑桔的糖度和酸度的预测标准偏差分别为 0.39 和 0.12。

4.4.2 生产加工过程监测

在一些西方国家,面粉中蛋白质的多少是通过一种比普通面粉昂贵得多的小麦麸质添加剂来控制的。对于制粉商来说,由蛋白质的准确在线测量所带来的经济效益是十分可观的,因为这样能够使添加剂的用量保持为最小的程度。与此同时,还可对面粉的水分、灰分、面筋、白度等质量控制指标进行测定。

对于制粉过程而言,在线 NIR 分析往往通过旁路取样方式实现。从面粉输送装置和计量秤之间的主料流管道中陆续取出样品(每次约 100 克),由气动装置通过 50 毫米的取样管输送到光谱仪的测样仓中,测样仓中配有压实元件,它在每次测定之前通过气动阀压实样品,然后进行光谱测定,分析时间约 20s。测定结束后,输送机构便被接通,样品被排出,重新回到主物流中。然后,用压续空气清理测样仓,进行下一次测量^[111~114]。

在屠宰场,在线 NIR 技术已被用来快速检测猪肉

的软脂含量。软脂含量高的猪肉,品质低劣,适口性差,售价低。但软脂肉的检测很困难,一般需经 24 小时冷冻后方能检测。在肉类市场上,很少在屠宰后将猪肉冷冻 24 小时,然后对软脂肉进行判定再销售,必须在温体状态区别出软脂肉和正常肉来销售。鉴于上述状况,已基于光纤近红外光谱开发出能在流通和屠宰阶段对猪肉品质进行快速鉴定的分析技术,能对屠宰加工流水线上的猪肉或在市场上销售的猪肉直接检测,对软脂猪肉作出迅速判断^[120~123]。

Immaculada G. M. 等人也采用类似的非接触光纤漫反射探头装置对屠宰过程中猪肉的蛋白质(含量变化范围 21%~31%)和脂肪(3%~19%)进行测定,其预测标准偏差 SEP 分别为 0.80%和 0.74%^[124]。

英国等一些欧美国家,啤酒业的销售税取决于酒精的体积百分含量。许多啤酒厂首先制造出高浓度的啤酒然后通过加水稀释后再出售。所以,在配酒过程中对酒精进行在线准确测量,将产生可观的效益。由于啤酒生产线上的条件比较苛刻,一般采取旁路的方式,啤酒经滤气、过滤和恒温后,再进行测量。在啤酒生产厂除了对啤酒中的酒精和麦芽汁最初浓度进行在线测定外,近红外分析技术还可对整个工艺过程进行在线监测,如制麦芽工序中麦芽糖、葡萄糖和可发酵糖含量,糖化工序中碳水化合物、游离氨基氮、总可溶性氮含量和热水浸出率,以及发酵工序中酒精含量的测定^[125~128]。

以上仅仅提到了几个较为典型的应用实例,实际上,在农牧、食品和饮料业,在线近红外光谱分析技术的应用可谓举不胜数,其它涉及到的应用领域还有:

(1)原料肉进入生产加工阶段,利润最大化的关键是合理利用不同原料肉。在线近红外可在 1min 之内测量混合料的蛋白质、脂肪、水分、胶原等指标,使得操作人员能够及时调节生产过程,从而优化原料配比(如肥、瘦肉的比例)^[144];

(2)乳制品如奶油、奶粉和干酪等加工过程中水、蛋白质、脂肪、乳糖和不饱和脂肪酸含量的测定^[129];

(3)饲料生产中水分、粗蛋白质、粗纤维、粗脂肪、灰分的在线测量^[130~131];

(4)烟草加工生产过程中,水分、尼古丁、总糖、总氮和薄荷醇等含量的实时测量,以及在线监测烟草中所含异物如塑料等有机物粒子^[132~134];

(5)茶饮料生产中茶汤浓度的调配可以通过近红外光谱来实时测量茶饮料中茶多酚的含量^[135];

(6)应用多通道在线近红外光谱仪对奶牛整个生物体信息进行监控^[136~137];

(7)油脂加工过程中,用来测定大豆、花生等脱皮

工序中豆皮的蛋白质和含油量,浸出粕工序中浸出粕的含油量,以及成品粕生产工序中水分、蛋白质和含油量等^[138];

(8)食品加工如小麦粉挤压膨化加工过程中熟化度的在线测定,果汁雪糕加工过程中粘度和冰晶粒度的在线测量等^[139~140];

(9)制糖过程的各种样品的分析包括蔗汁、破碎蔗、蔗渣等,主要测试指标包括锤度、糖度、色度、浊度、破碎度、固形物等^[141~142]。

4.5 在 高分子领域中的应用

4.5.1 废塑料识别

目前,废旧塑料分类的方法主要有手工、X 射线、溶剂、静电和密度等方法,但这些方法在对大量塑料进行辨别时,会受到一定的限制。近红外光谱方法则可实现精度高、速度快、非破坏在线识别。目前,在一些国家正在向大量处理废塑料的自动鉴别分类装置上推广应用^[145~146]。

德国 Feldhoff 等人^[147]建立了一套自动识别废弃塑料的在线(非接触)近红外光谱分析系统,实验所用样品来自一所城市废弃物处理场,材料类别包括透明、半透明、不透明且颜色各异(不含灰色、棕色和黑色)的聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和纸板/塑料混合物(Cpd)。在进行分类前,这些样品被压平、破裂或压碎。

如图 9 所示该识别系统由卤素灯、金属反射镜、光收集器、光纤、光谱仪和计算机等组成。卤素灯和反射镜安装在传输带的两侧,光收集器距反射镜 60cm,收集经废塑料反射的光。收集的光经光纤传输进入光谱仪单色器,光栅分光后由 InGaAs 阵列检测器检测,不同类别塑料所测的光谱见图 10。

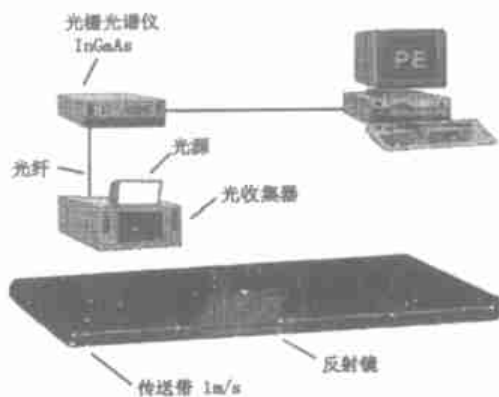


图 9 一种废弃塑料自动识别在线 NIR 分析系统示意图

在线采集的光谱经平滑、微分、标准化和波长选择处理后,用主成分分析得分作图和 FuzzyARTMAP 神

神经网络进行分类和识别。对这 6 种物质的正确识别率达 97%，其中 PP 与 PE 之间，约 5% 的错误判断是由 PE 塑料瓶身带有较大的 PP 塑料瓶盖(或反之)引起的。该技术还可用于其它废弃工程塑料的识别，如聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚碳酸酯 (PC) 等^[148]。

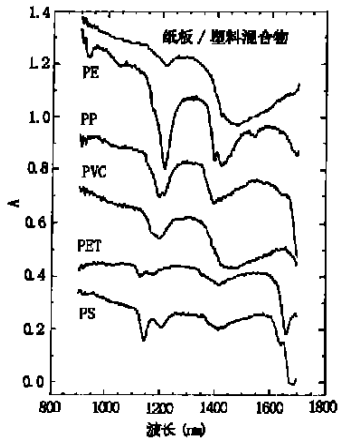


图 10 6 种材料的 NIR 光谱图

荷兰 P. J de Groot 等人^[149~150] 也采用类似装置对废弃物(塑料、木材和石块)进行识别分类。不同的是，其两只卤素灯以 45° 角安装在输送带的两侧，NIR 传感器则安装在输送带的正上方，收集样品漫反射的光，得到样品的化学信息。在输送带的上方还安装一个成像装置，测量样品的位置和轮廓。抓样钳结合样品的化学信息和几何形状将其分类送到各自容器中。

日本也采用近红外光谱和人工神经网络方法对 50 余种塑料进行分类识别，其命中率近 80%^[152~154]。日本通产省投资相当人民币 200 万元在东亚电波公司狭山工厂建立了一套自选装置，当混合废塑料的碎片通过近红外光谱分析仪时，装置能自动分选出 5 种通用塑料，速度约为 20~30 片/min^[155]。

利用以上原理，在线近红外光谱技术还用于废弃地毯纤维(如羊毛、PE、PET、PA 和 PA66 等)的识别^[155]。

随着近红外成像光谱仪的发展，将近红外图像分析技术用于废塑料分类的研究报道逐渐增加，成为一种发展趋势。近红外图像识别结果一般优于近红外光谱方法，但硬件投资相对较大，数据处理也较繁琐^[156~161]。

4.5.2 聚合物挤出过程

挤出是一种常用的塑料成型和混炼加工方法，由于挤出一般为封闭式操作过程，高温高压的操作条件使直接跟踪其物理和化学过程受到很大限制，但对挤出过程进行优化和监控又是十分重要的。传统的过

程分析通常只对温度、压力等物理量进行测量，这些测量结果不能给出塑料熔化后的化学成份组成。而近红外光谱技术可以实现对整个挤出过程的在线监测，对样品的化学组成和性质进行实时测定^[162~163]。

下面以在线近红外光谱仪监测乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)和 1-辛醇在挤出机内进行的醇解反应为例，介绍在线近红外光谱技术在聚合物挤出过程中的应用。

T. Furukawa 等人利用在线近红外光谱仪对 EVA 和 1-辛醇反应生成乙烯-乙烯醇共聚物(EVAL)的过程进行监测，测定反应转化率和 EVAL 中醋酸乙烯(VA)的含量^[166]。

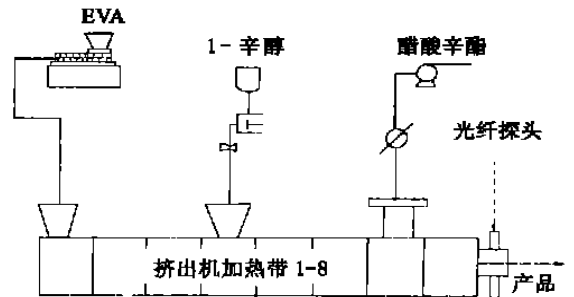


图 11 在线 NIR 监测 EVA 和 1-辛醇挤出反应过程

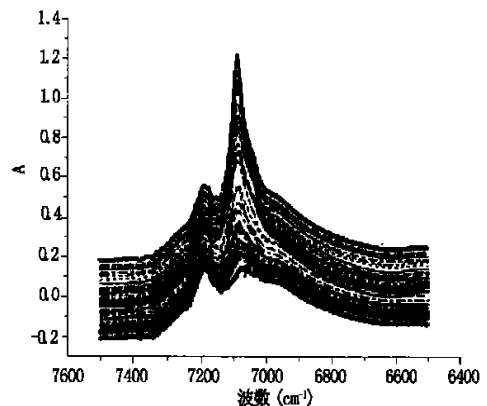


图 12 一轮挤出反应过程的 NIR 光谱图

如图 11 所示，EVA 和 1-辛醇分别在挤出机的两个不同位置进料，EVA 熔融后与 1-辛醇接触开始反应生成 EVAL 和醋酸辛酯，副产物醋酸辛酯在挤出机末端由真空泵排除，产物 EVAL 则由挤出机经流出管挤出。在线测量通过直接安装到 EVAL 流出管上流通池，以透射方式来完成。流通池由两个透射光纤探头与光谱仪连接。所用光纤为 600 μ m 低 OH 硅光纤，光纤探头窗片为蓝宝石材料，可以承受 300℃ 高温和 700 个大气压。

图 12 为在 37min 反应过程中，记录的 60 张光谱图，其中 7089 cm^{-1} (1410nm) 是生成物 EVAL 中 OH 键的

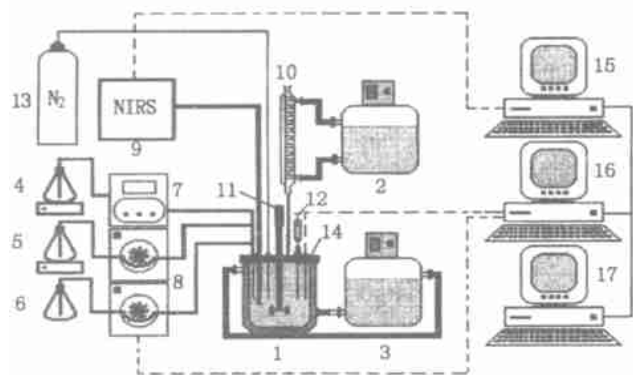
第一泛频吸收峰, 7189cm^{-1} (1319nm) 是 EVA 和 EVAL 中 CH_2 的第一泛频吸收峰。用 $7300\sim 6900\text{cm}^{-1}$ 光谱区间和 PLS 建立了测定反应产物中 VA 含量的校正模型, 在 $5\%\sim 10\%$ wt 范围内, 其标准偏差为 0.6% 。

该课题组还利用这一系统对聚乙烯成型过程的密度以及发泡塑料成型过程中发泡剂 CO_2 的含量进行在线测量^[167-168]。

加拿大的 R. Reshadat 等人^[162-163]、德国的 T. Rohe 等人^[169-170] 以及 Hansen 等人^[171] 也分别设计了类似的测量系统。对 PP/PE、聚苯乙烯/聚苯醚、PP/EVA 共混熔融挤出物的组成进行在线测定。FischerD 还在线测定了 PVC 生产过程中润滑剂和调节剂等添加剂的含量^[172]。

4.5.3 聚合反应过程监测

在 高分子领域, 近红外光谱技术的另一个重要应用是在线监控聚合物的合成过程, 主要用来监测反应过程中单体浓度、聚合物浓度、分子量、转化率以及反应动力学和机理研究等^[173-190]。



1. 反应釜; 2. 冷浴; 3. 热浴; 4~6 原料流; 7~8. 计量泵; 9. 在线近红外光谱仪及纤探头; 10. 冷凝器; 11. 搅拌器; 12. 取样注射器; 13 N_2 瓶; 14. 热电偶; 15~17 计算机

图 13 在线监控聚合物反应过程的近红外光谱系统示意图

图 13 为一典型的用于在线监控聚合物反应过程的近红外光谱系统示意图。通常采用将光纤探头直接插入反应器的方式, 实现原位测量。下面以在线近红外光谱仪监测甲基丙烯酸甲酯(MMA)溶液聚合反应为例, 介绍它在聚合物反应过程中的应用。

A. Chefi 等人^[191-192] 将近红外光谱技术用于在线测定 MMA 溶液聚合反应的转化率及重均分子量。MMA 在甲苯溶液中进行半间歇的聚合过程中, 单体、溶剂和链转移剂 3 种物料 的流量和加料方式对聚合动力学以及分子量变化有显著影响。因此, 根据近红外光谱实时测定的反应转化率及重均分子量, 可通

调节上述参数得到预期的产物。

半间歇的聚合过程如下: 将一定量的 MMA、甲苯和引发剂加入到 1L 玻璃反应釜中, 通入氮气, 并搅拌, 升温至 70°C 进行聚合反应。然后按一定时间和流量用计量泵将单体、溶剂和链转移剂加入反应釜中, 进行半间歇式的反应。期间, 取出少量反应物(一轮反应约取 20 个样品), 分别用重量法和凝胶渗透色谱测定转化率和重均分子量。采用插入式近红外透射光纤探头监测反应过程, 与重量法和凝胶渗透色谱相比, NIR 测定转化率的 SEP 为 2.1% , 测定重均分子量的相对 SEP 为 5.7% 。

S. Sasic 和 P. K. Aldridge 等人^[193-195] 也分别采用在线 NIR 技术对 MMA 聚合反应进行监控分析。

4.6 在石化领域中的应用

自上世纪 90 年代初, 在线 NIR 在炼油过程中的应用发展迅速。目前, 在线 NIR 技术已被应用于几乎所有主要的石化工艺过程, 如油品调合、原油蒸馏、催化裂化、催化重整、蒸汽裂解、HF 烷基化等的在线控制与优化, 可及时提供原料性质信息, 和实时检测各馏出口产品及中间产物性质, 为及时调整操作条件提供依据^[195-199]。

4.6.1 催化裂化

催化裂化(FCC)是重质油轻质化最重要的加工工艺之一, 也是操作难度最大的炼油工艺。其前后系统相互影响严重, 操作参数需要随着原料油的变化、催化剂及产品要求而变化。进料性质(如组成、馏程、密度、残炭等)波动将引起催化裂化装置工作状态和裂化深度的明显波动。传统 FCC 工艺通过对进料及各馏出口取样, 根据化验室分析数据, 设定和修改装置操作参数。由于分析速度慢, 难以及时对进料进行表征, 也不能及时了解 FCC 的实际运行情况, 因此, FCC 控制最佳操作状态比较困难。

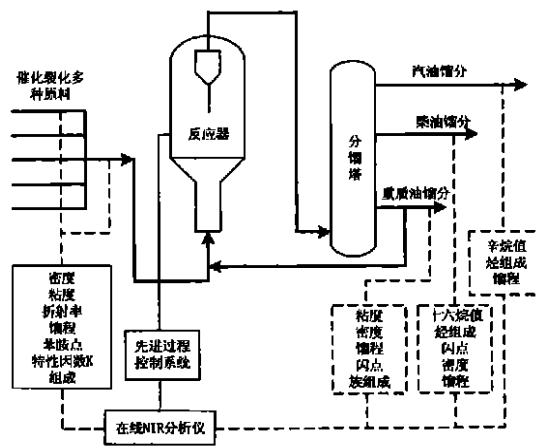


图 14 在线 NIR 在催化裂化中的应用示意图

FCC 工艺采用 NIR 分析技术和 APC 技术后, 根据实时测量的进料和产物信息 (见图 14), 可实现在进料性质发生变化时, 保证 FCC 处于最佳操作状态, 如监测馏出口性质, 对产品质量卡边控制, 增加了高价值产物的收率; 当原料变化导致装置条件波动时, 可以显著缩短从发觉到使装置恢复正常状态的时间, 以及降低了波动的幅度等^[200~203]。

4.6.2 催化重整

催化重整工艺过程主要用来生产高辛烷值的汽油调合组分和芳烃 BTX (苯、甲苯和二甲苯) 产品。传统工艺由于测量和取样技术限制, 不能及时掌握进料石脑油性质和产物性质信息, 建立和调整重整反应器模型比较困难, 实际操作一般采取保守的操作条件。采用在线 NIR 技术后, 可以准确测量重整工艺进料和产物的性质, 测试指标包括生成油的辛烷值、链烷烃、环烷烃和芳烃的碳数分布以及石脑油的 PIONA 组成等。

我国石油化工科学研究院将自行研制的 NIR-6000 防爆式在线近红外油品质量分析仪, 在催化重整中型评价装置和炼厂联合重整装置上进行了应用。在兰州炼厂联合重整装置上, 在线近红外分析仪用来监测稳定塔塔底出口生成油的研究法辛烷值, 其测定结果以 4~20mA 的方式送往联合装置的优化操作控制室。在线测量结果与标准方法测量结果之间的平均偏差为 0.35 个辛烷值单位, 重复性为 0.2 个辛烷值单位。在线测量结果通过 DCS 系统实时输送到生产装置的控制室, 对生产优化具有指导作用。根据炼厂的财务统计表明, 该技术的应用已经为炼厂带来 196 万元/年的直接经济效益。

对于催化重整中型评价装置, 由于液体产物的单位时间生成量很小 (约 2.5~4.0mL/min), 这与工业上的旁路在线测量条件有很大差别, 因此, 采用线上 (In-line) 检测方式, 将光纤流通池直接安装在装置的流程管线中, 位于气液分离塔和成品计量罐之间, 用来实时测量液体生成产物的研究法辛烷值和芳烃碳数分布。试验结果表明, 该系统完成一次分析仅需要 30~35s, 可实时反映装置的波动变化, 实现了通过固定工艺条件观察辛烷值变化的评价方式来考察催化剂活性和选择性。

韩国 SK 公司将 NIR 过程分析技术用于该厂的催化重整工艺, 实时测量石脑油、重整生成油和中间产物的组成与性质 (如 PIONA、碳数分布和馏程等), 并及时将这些信息传送到 DCS, 调整重整反应器模型。由 APC 实现了接近目标限制水平操作, 使生产能力提高了 2%~3%, 利润增加 0.5%~1.5%, 获经济效益

6 百万美元/年。

4.6.3 蒸汽裂解

在乙烯生产过程中, 准确实时测定裂解原料和产物的组成和性质, 通过先进控制系统优化裂解条件, 对提高乙烯收率、延长裂解炉管除焦时间、降低能耗、保证装置高负荷平稳运行具有重要的作用, 同时也是提高乙烯工业经济效益的一个技术关键。国外从上世纪 90 年代初期开始, 就将近红外光谱分析技术用于蒸汽裂解生产单元, 并参与裂解过程的优化控制, 取得了良好的经济效益^[205~209]。

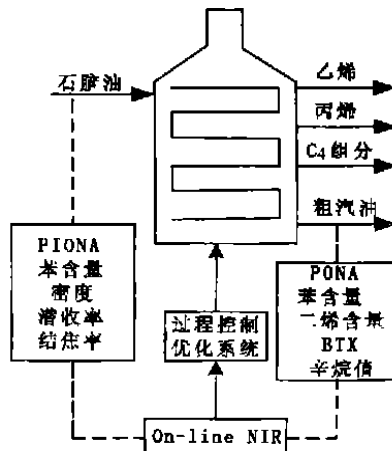


图 15 在线 NIR 在蒸汽裂解中应用示意图

法国 BP Lavera 公司采用在线 NIR 技术对 24 个裂解炉的石脑油原料和裂解产物进行在线分析。在 1min 之内完成对石脑油的 13 个关键性质 (如密度、平均相对分子质量、族组成 PONA、结焦指数和甲烷、乙烯、C₃、C₄ 不饱和物的潜收率等) 以及裂解粗汽油 16 个关键性质 (如密度、族组成 PONA、BTX 和二烯含量、不同馏分的潜辛烷值和收率等) 的测定, 如图 15 所示。这些结果被送到过程优化系统中, 根据原料和产物的变化实时调节裂解炉的操作条件, 实现优化生产。在原料变化时, 过程优化系统根据 NIR 提供的原料质量可迅速作出反应, 调节炉管出口温度和进料速率使装置处于最优化。若只采用离线分析方法, 由于原料的性质变动不能及时反映出来, 致使产量减少在 1h 后才能显现出来, 同时需要几个小时才能使操作稳定。裂解炉辐射管和输送管线换热器的除焦计划也由 NIR 提供的结焦指数来执行, 结焦指数用来预测它们的结焦速率和表面温度, 从而优化清焦周期, 使装置的产量最大化。

4.6.4 汽油调合

汽油调合是炼油厂汽油生产的重要环节。为满足汽油质量的要求, 用于汽油调合的组分往往较多, 在保证汽油质量的前提下, 必须经济合理地调合这些

组分,即能够最大限度地使用价格低和库存充裕的组分,将价格贵组分的用量最小化,同时避免某些重要质量指标如辛烷值的富裕情况造成的成品油质量“白送”(give away)现象^[207~209]。

传统的汽油调合方法是泵循环罐式调合,不仅需要昂贵的调合罐区投资,而且调合时间长,油品消耗大,能源消耗多,同时不能对调合比例精确控制,调合作业分批进行,一次调合合格率低,调合成本高^[210~212]。近年发展起来的管道汽油自动调合系统则可以克服这些缺点,减少重调次数,大大降低调合成本。在管道调合系统中,在线质量分析仪表是必不可少的关键设备,决定着整套调合系统能否正常运行。使用在线近红外光谱分析仪对调合组分及调合成品油进行实时监测,可以用来测量的物化性质指标包括烯烃、芳烃、苯及氧化物含量、辛烷值(RON, MON)、馏程、蒸气压等^[213]。

自1990年以来,世界有很多炼油厂如美国 Asland 石油公司 St. Paul Park 炼油厂、BP 公司的法国 Lavera 炼油厂、Shell 公司的 CRC 炼油厂等都成功将 NIR 在线分析仪用于汽油调合的闭环、反馈优化控制^[214~220, 208, 225]。此外,近几年国外新建的大型汽油调合装置中几乎都安装了 NIR 在线分析仪^[221]。在我国兰州炼油化工总厂也曾使用 NIR 在线分析仪用于汽油的优化调合中,取得了一定的经济效益^[222]。

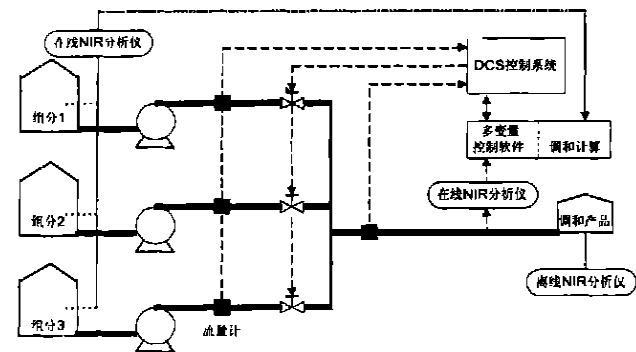


图 16 在线 NIR 分析仪用于汽油先进控制调合系统的典型流程

在线 NIR 分析仪用于汽油先进控制调合系统的典型流程如图 16 所示^[223~224]。在调合过程中首先用在线 NIR 分析仪测定各调合组分的物化性质,提供辛烷值(RON, MON)、馏程、蒸气压(RVP)及烯烃、芳烃、苯含量等调合指数,这些调合指数被传送到多变量优化控制软件,根据调合策略等约束条件作出调合计算,并将计算得到的调合指令(各调合组分的流量)传送到 DCS 控制系统执行。同时,在线 NIR 分析仪测定调合后汽油的各质量指标,传输到多变量优化控制软

件中,与初始设定的调合目标值进行比较,根据 NIR 分析仪的实时测量数据随时对各调合组分的流量进行调整,实现质量卡边及平稳操作。

早在 1992 年法国 Lavera 炼油厂就将在线 NIR 分析仪用于产量为 1.0Mt/a 的汽油调合装置,调合组分多达 16 种。由于 NIR 分析方法的精度相对传统方法高,因此较好实现了质量卡边操作,使辛烷值的富余量由 0.5 降到了 0.2,减小了 0.3 个辛烷值单位。仅此一项,就为该炼油厂增加了约每年 200 万美元的效益。此外,由于一台在线 NIR 分析仪可替代大量的传统实验室分析,这也增加了约每年 30 万美元的效益^[223]。

据韩国 SK' Ulsan Complex 炼油厂报道,该厂将在线 NIR 分析仪与优化控制软件相结合,从调合控制开始仅需 40min 就达到了目标辛烷值和蒸汽压设定值,除减少辛烷值富余量外,还实现了调合后成品油不需中间储罐及实验室评定直接装船出厂,并优化了调合组分,充分利用了低价值组分,节约了高价值组分。该公司还将在线 NIR 分析技术用于柴油调合过程,测定冷滤点、烟点、闪点、馏程、倾点和十六烷值等参数。优化系统根据这些参数信息,并考虑组分库存、价格、性质等因素,制定调合处方,同样取得了可观的经济回报。

波兰 Petrochemia Plock S. A. 是东欧最大的炼厂,其年加工量为 12.6Mt/a。1998 年完成了对其传统汽油调合装置的改造,实现了罐区现代化。在线 NIR 分析仪与调合装置的出口和 6 个组分原料罐连接。通过 DCS 系统,实时快速提供汽油调合组分和成品的 8 种性质: RON, MON, RVP, E70, E100, E180, FBP 和密度。新增效益为 0.3~0.90 美元/立方米,总经济效益为 3~4 百万美元/年^[221]。

4.6.5 在其它炼油工艺和科研中的应用

工业烷基化过程主要用来生产汽油调合组分的烷基化油,由异丁烷在强酸性催化剂(如氢氟酸或硫酸)存在下与 C₃~C₄ 烯烃发生反应而制得。Phillips 石油公司采用在线 NIR 分析仪测量了 HF 酸烷基化过程酸液中的 HF, ASO(酸溶性油)和水分含量,以及烷基化生成油的研究法辛烷值、三甲基戊烷和二甲基己烷的含量^[226~227]。

芳烃联合装置是催化重整的下游分离精馏操作单元,主要用来生产 BTX 等芳烃化工产品。韩国 SK 公司将在线 NIR 分析技术用于芳烃联合装置,主要包括抽提、分馏和异构化等单元。用来实时测量分离过程物料的苯、甲苯、二甲苯三种异构体、乙基苯和二乙基苯三种异构体的含量,与过程控制系统结合,实现

在润滑油生产过程中, Chung Hoeil 等人将 NIR 用来在线测定润滑油基础油的倾点。在具体实施过程中, 采用旁路方式, 并设有快速回路, 以减少分析滞后时间, 其测定倾点的预测标准偏差约为 0.7°C 。该系统还可用来测定润滑油基础油的粘度、粘度指数以及多环芳烃等参数^[231]。

Philippe Iwanski 则将 NIR 用于润滑油基础油精制和蜡生产过程, 用来测定蜡中的油含量, 校正模型由 PLS 建立, 其预测标准偏差约为 $0.3(\%_{\text{wt}})$ ^[232]。

加拿大阿尔伯达 (Alberta) 地区油砂沥青资源丰富, 已被用来生产合成的原油。在线 NIR 技术在油砂加工生产中的应用包括: 在输送带上用反射光谱评定进厂油砂岩的等级, 进而确定氢氧化钠的用量; 测量油砂与热水和氢氧化钠混合过程中各成分的含量等^[233]。

多种石油产品如汽油、柴油和不同类型原油往往通过一条管线按“批列”进行输送, 在更换批次时, 不可避免会使两种相邻油品混合形成一界面区, 造成相互污染。Minjin Kim 等人采用近红外方法对六种油品进行了实时分类, 包括汽油、柴油、煤油、轻瓦斯油 LGO、轻油直馏分 LSR 和石脑油, 近红外光谱经预处理后, 采用主成分分析和贝叶斯判别规则相结合的方法, 其识错率小于 6% ^[234~235]。

在实验室进行的科研中, 在线 NIR 也发挥着积极的作用。Celio Pasquini 等人将 NIR 光谱仪和实验室测量油品所用的蒸馏装置联接, 实时测量馏出物的近红外光谱图, 并用主成分分析对甲苯和乙醇的混合溶液以及真伪汽油的蒸馏过程谱图进行了研究, 得到了个馏分的组成信息, 可用来对组成十分相近油品的分类鉴别, 还可选择与待测性质更为相关的某一馏分段的过程光谱来建立模型, 从而提高 NIR 测定这些参数的准确性^[236]。In-Ho Cho 等人也将 NIR 光谱仪和蒸馏装置联用, 建立一种快速自动原油评价方法, 测定原油各馏分的物化性质^[237]。Aske N. 等人则用在线光纤 NIR 光谱仪, 研究了含气石油 (Live crude oil) 和模拟系统中沥青质开始聚集的压力以及泡点^[238]。

将 NIR 用于气体测量的报道正在逐渐增加^[239~240]。Boelens Hans 等人建立了一种在线测定烷烃混合气体的试验装置。该装置用来模拟测量使用沸石分子筛将 $\text{C}_5 \sim \text{C}_8$ 正构烷烃气体从异构和环烷气体分离过程中正构烷烃气体的含量, 便于实时判断沸石分子筛分离柱的饱和突破点^[239]。Mullins Oliver 等人采用光纤 NIR 光谱仪对测定含气石油中的气油比

进行了研究^[242]。Brown Chris 等人也采用该方法建立了一套模拟测定天然气中烷烃组成的试验装置^[243~244]。Coffey C. 等人用在线 NIR 技术对化工干燥过程释放出的溶剂蒸气进行实时监测, 以确定最佳的干燥时间, 在避免分析人员接触有害溶剂的同时, 大大提高了生产效率^[245]。

5 结束语

在线近红外光谱分析技术是目前国际上应用最广泛、且最具发展前景的过程分析技术之一。在我国, 尽管已有少量工厂采用进口的仪器及技术, 取得了一些有益的尝试, 但常因售后服务价格昂贵, 尤其是更换部件和分析模型维护不及时等原因, 使这些在线仪表所起到的作用受到了一定的限制。近几年, 已有国产在线近红外光谱分析技术在少量炼油装置中得到了应用, 取得了令人鼓舞的成绩。建议有关部门继续在资金和政策等方面支持这一领域的研发和产业化, 逐步形成拥有我国自主知识产权的、适合国情以便于普及和推广的成套技术体系, 这势必会推动我国大型生产装置的技术进步, 在国民经济中发挥重大的作用。

参考文献

- [1] Caills J. B., Lllman, D. L., Kowalski, B. R. *Anal. Chem.*, 1987, 59(9): 624A ~ 637
- [2] 俞惟乐. 分析测试技术与仪器, 1994, (3): 1~9
- [3] 沈虹, 邓玉露, 吴诚. 理化检验 (化学分册), 1998, 34(10): 473~477
- [4] 李华, 高鸿. 分析化学, 2001, 29(4): 473~477
- [5] 殷得胜, 于水莲. 青岛化工学院学报, 1992, 13(3): 94~100
- [6] 倪永年, 黄春芳. 分析化学, 2002, 30(8): 994~999
- [7] Workman J. Jr., Creasy K. E., Doherty S., *et al.*, *Anal. Chem.*, 2001, 73(12): 2705~2718
- [8] Workman J. Jr., Koch M., Veltkamp D. J., *Anal. Chem.*, 2003, 75(12): 2859~2876.
- [9] Workman J. Jr., Veltkamp D. J., Doherty S., *et al.*, *Anal. Chem.*, 1999, 71(12): 121~180
- [10] Beebe K. R., Blaser, W. W. R. A. Bredeweg *Anal. Chem.*, 1993, 65(12): 199R~216R
- [11] Blaser, W. W. Bredeweg R. A. R. S. Hamer. *Anal. Chem.*, 1995, 67(12): 47R~70R
- [12] Chauvek J. P. Walter Henslee Lynn Melton, *Anal. Chem.*, 2002, 74(13): 381 A~384 A
- [13] Jerome Workman Jr., *Appl. Spectros. Rev.*, 1999, 34(1&2): 1~89
- [14] McClure W. F., *Anal. Chem.*, 1994, 66(1): 43A~53A
- [15] *Handbook of Near-Infrared Analysis*, Gabor John Kemeny, Second Edition, New York, Marcel Dekker, Inc, 2001

- [16] 沈文浩. 现代科学仪器, 2000, 1(37)
- [17] 康蕴天, 李敬清. 现代科学仪器, 2002, 1(50)
- [18] 周燕. 现代科学仪器, 2002, 6(50)
- [19] 董慧茹, 唐登志. 分析仪器, 1991, (3): 9~14
- [20] 朱良漪. 世界仪表与自动化, 1998, 2(6): 8~10
- [21] 吉海彦. 国外分折仪器, 1998, (4): 39~45
- [22] van den Berg F. W. J., Hoefsloot H. C. J., Smilde A. K., Anal. Chem., 2002 74(13): 3105~3111
- [23] Smilde A K van den Berg F. W. J., Hoefsloot H. C. J., Anal. Chem., 2002, 74(13): 368 A~373 A
- [24] 陆婉珍. 石油仪器, 2001, 15(4): 30~32
- [25] 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 现代科学仪器, 1997, 3, 9~11
- [26] 吉海彦. 现代科学仪器, 2001, 6: 25~28
- [27] Gary D. Nichols. Anal. Chem., 1981, 53(3): 489A~500A
- [28] 符青灵. 化工自动化及仪表, 2002, 29(1): 57~66
- [29] 郭建民. 世界仪表与自动化, 2002, 6(9): 24~27
- [30] 郭建民. 化工自动化及仪表, 2001, 28(5): 57~60
- [31] 郭建民, 王晓宁, 郝维, 傅国林. 石油化工自动化, 2001, (6): 38~41
- [32] 李荣, 张德明, 李建华. 甘肃科学学报, 1998, 10(3): 91~93
- [33] 金义忠, 王育良, 封沛, 史涛. 分析仪器, 1997, (4): 56~58
- [34] 任军. 化工自动化及仪表, 1996, 23(4): 61~62
- [35] 曹树德. 电子仪器仪表用户, 1998, 5(4): 21~27
- [36] 陆婉珍. 中国石化, 2002, (9): 16~18
- [37] 解怀仁. 世界仪表与自动化, 2001, 5(6): 24~27
- [38] 张岱宗, 陈军. 化工自动化及仪表, 1998, 25(1): 1~5
- [39] 陆婉珍. 现代科学仪器, 1998, 5(6)
- [40] 现代科学仪器, 1999 5(5)
- [41] 范世福. 分析仪器, 2003, (1): 1~5
- [42] ASTM E1790-00, Standard Practice for Near Infrared Qualitative Analysis
- [43] ASTM E1655-00, Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis
- [44] ASTM D6122-01, Practice for Validation of Multivariate Process Infrared Spectrophotometers
- [45] Peter Stehr, Danielle Cleveland, Jack Zhou, Appl. Spectros. Rev., 2002, 37(4): 383~428
- [46] 高荣强, 范世福. 分析仪器, 2003, 2: 9~12
- [47] 王海水, 汪冬梅, 席时权. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(3): 136~138
- [48] Bemtsson O., Danielsson L. G., Lagerholm B. Powder Technology, 2002, 123(2~3): 185~193
- [49] Sekulic S. S., Ward H. W. II, Brammegan D. R. Anal. Chem., 1996, 68(3): 509~513
- [50] Sekulic S. S., Wakeman J., Doherty P. Hailey P. A., Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1998, 17(8): 1285~1309
- [51] David J. Wargo and James K. Drennen, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1996 14(11): 1415~1423
- [52] Hailey A. Doherty, P. A. P. Tapscott T. Olivero P. K. Aldridge, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 1996, 14(5): 551~559
- [53] De Maesschalck R., Sanchez F. Cuesta, Massart D. L., Appl. Spectrosc., 1998, 52(5): 725~731
- [54] Cho JungHwan, Gemperline, P. J. P. K. Aldridge, Anal. Chim. Acta., 1997, 348(1-3): 303~310
- [55] El-hagrasy, A. S. Morris H. R. F. D'Amico, Journal of Pharmaceutical Sciences, 2001, 90(9): 1298~1307
- [56] Berrntsson, O. Danielsson, L.-G. S. Folestad. Anal. Chim. Acta, 2001, 431: 125~131
- [57] Blanco, M. R. Gozalez Bano E. Bertran, Talanta 2002, (56): 203~212
- [58] Axon, T.G Brown, R. Hammond, S. V. S. J. Maris F. Ting, J. Near Infrared Spectrosc., 1998, 6(A): 13A~19A
- [59] Jukka Rantanena, Sakari Lehtola, Pirjo R. meta, Powder Technology, 1998, 99(2): 163~170
- [60] Andersson M., Folestad S., Gottfries J. Anal. Chem., 2000, 72(9): 2099~2108
- [61] Andersson M., Josefson M., Langkilde F. W., Wahlund K. G. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 1999, 20(1-2): 27~37
- [62] Goebel Sven Goeran, Steffens Klaus-Juergen, Pharm. Ind., 1998, 60(10): 889~895
- [63] Rantanen Jukka, Yliruusi Jouko, Pharm. Pharmacol. Commun., 1998, 4(2), 73~75
- [64] Higgins J. P., Arrivo S. M., Thurau G., Green R. L. Anal. Chem., 2003, 75(8): 1777~1785
- [65] 冯军文, 高集馥. 中国药学杂志, 1998 33(8): 497~498
- [66] 相秉仁, 李睿, 吴拥军, 刘国林, 高守国. 计算机与应用化学, 1999 16(5): 327~328
- [67] 王晋, 张汝华, 马成禹. 中国医药工业杂志, 1999, 30(1): 39~43
- [68] E. Steck, F. Tarczynski, D. S. Walker. Appl. Spectrosc., 2001, 55(8): 1109~1111
- [69] Nomis T. Aldridge P. K. Analyst. 1996 121(8): 1003~1008
- [70] Jukka Rantanen, Eetu Riiainen, Osmo Antikainen. Chemom. Intell. Lab. Syst., 2001, 56(1): 51~58
- [71] White J. Pharm. Res., 1994, 11: 728~732
- [72] Blanco, M. Coello J. A. Eustaquio, Iturriaga H. Anal. Chim. Acta., 1999, 392: 237~246
- [73] Shaw Adrian, Kaderbhai Naheed, Jones Alan Appl. Spectrosc., 1999, 53(11): 1419~1428
- [74] 蹇华丽, 吴振强, 梁世中. 生物技术通讯, 2001, 12(1): 75~77
- [75] 邱江, 叶勤, 张嗣良. 生物工程学报, 1998 14(1): 1~5
- [76] Anna G. Cavinato, David M. Mayes, Zhihong Ge. Anal. Chem., 1990, 62(18): 1977~1982
- [77] Yue Li, Chris Brown, Fang-Ming Sun, James W. McCrady, J. Near Infrared Spectrosc., 1999, (7): 101~108
- [78] Vaidyanathan Seetharaman, Macaloney Graeme Harvey Linda. Appl. Spectrosc., 2001, 55(4): 444~453
- [79] Zhihong Ge, Anna G. Cavinato, James B. Callis. Anal. Chem., 1994, 66(8): 1354~1362
- [80] John Woodley, Paul A. Birl, David C. A. Sharp. BioPharm International, 2002, (12): 14~21
- [81] S. Alison Arnold, Linda M. Harvey, Brian McNeil. BioPharm International, 2002, (12): 26~34
- [82] S. Alison Arnold, Linda M. Harvey, Brian McNeil, Jeffrey W. Hall. BioPharm International, 2003, (1): 47~50
- [83] Tamburini E., Vaccari G., Tosi S. Appl. Spectrosc., 2003, 57(2): 132~138
- [84] Antonio G. R., Giuseppe Vaccari, Elisabetta Dosi. Biotechnology and Bioengineering, 2000 67(2): 147-156
- [85] Christopher B. Lewis, Roger J. McNichols. Appl. Spectrosc., 2000, 54

[86] Hagman A., Sivertsson P. *Process Control and Quality*, 1998, (11); 125 ~ 128

[87] Byungjo Jung , Seungjun Lee In Hong Yang, *Applied Spectroscopy*, 2002, 56 (1); 51 ~ 57

[88] Vaccari G., Dosi E., Trilli A. *Semin. Food Anal.*, 1998 3(2); 191 ~ 215

[89] Macedo, M. G. Laporte M. F. C. Lacroix. J. *Agric. Food Chem.*, 2002, (50); 1774~ 1779

[90] Bird P. A., Sharp D. C. A., Woodley J. M. *Org. Process Res. Dev.*, 2002, 6(4);569~ 576

[91] Riley, M. R. Arnold, M. A. D. W. Murhammer. *Biotechnol. Prog.*, 1998, 14(3); 527 ~ 533

[92] Charity Coffey, Bobby E. Cooley Jr., D. S. Walker. *Anal. Chim. Acta*, 1999, 395; 35 ~ 341

[93] Wood Joseph Turner Paul H. *Appl. Spectrosc.*, 2003, 57(3); 293 ~ 298

[94] Timothy Norris, Paul K. Aldridge S. Sonja Sekulic. *Analyst* 1997, 122; 549 ~ 552

[95] Ward Howard W. II, Sekulic S. Sonja Wheeler Michael J. *Appl. Spectrosc.*, 1998, 52(1); 17 ~ 21

[96] Hoeil Chung, Mark A. Arnold, *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(2); 277 ~ 283

[97] Bjorsvik H. R., *Appl. Spectrosc.* 1996, 50(12); 1541 ~ 1544

[98] Blanco M., Serrano D. *Analyst* 2000, 125(11); 2059 ~ 2064

[99] Blanco M., Coello J., Iturriaga H., Maspoch S. *Analyst*, 2000 125(4); 749 ~ 752

[100] Harris S. C., Walker D.S. *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 2000, 89 (9); 1180~ 1186

[101] McGill C. A., Nordon A., Littlejohn D. *Analyst* 2002, 127(2); 287 ~ 292

[102] Nordon A., Meunier C., McGill C. A., Littlejohn D. *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56(4); 515~ 520

[103] Kazem, K Hamid, A S N Abolghasem, *Orient. J. Chem.*, 1999 15(3); 463 ~ 470

[104] Jonathan Hammond, Barrie Kellam, Anthony C. Moffata. *Anal. Commun.*, 1999 36; 127~ 129

[105] Norris, T. Aldridge, P. K. *Analyst* 1996, 121; 1003~ 1008

[106] Lisheng Xu, J. H. Fu, John R. Schlup. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(3); 963 ~ 972

[107] Mayes, D. M., Kelly, J. J., and Callis, J. B., "Non-invasive Monitoring of a Two-step Sequential Chemical Reaction with Shortwave Near-infrared Spectroscopy," in *Near Infra-Red Spectroscopy: Bridging the Gap between Data Analysis and NIR Applications* Edited by K. I. Hildrum *et al.* Chichester: Ellis Horwood, 1992, 377 ~ 387

[108] Helminen J., Leppamaki M., Paatero E., Minkinen P. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1998, 44(1-2); 341 ~ 352

[109] 段民孝 邢锦丰. *北京农业科学*, 2002, 20(1); 11 ~ 14

[110] 王乐凯. *粮食与饲料工业*, 1999, (4); 45~ 46

[111] 籍保平. *粮油加工与食品机械*, 2000, (6); 31~ 33

[112] Hammond R.P., 傅红. *现代计量测试* 1996, 4(3); 62 ~ 64

[113] Komatsu T., Uehara H., Shinkai S., Sakai K., *Leaping Ahead Near Infrared Spectrosc.*, Proc. Int. Conf. Near Infrared Spectrosc., 6th Meeting Date 1994 334-339. Edited by: Batten, G. D. Near Infrared Spectroscopy Group North Melbourne, Australia. (English) 1995.

[114] 张广军. Sunanjan Panigrahi, *光电系统*, 2001, 28(2); 19 ~ 22

[115] 何东健. 前川孝昭. *农业工程学报*, 2001, 17(1); 146~ 148

[116] 江涛, 晓晨. *激光与光电子学进展*, 2000, (8); 52~ 56

[117] Kuni Miyamoto, Miyuki Kawauchi, Toshitaka Fukuda. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6(1); 267~ 271

[118] Scott D. Osborne, Rainer Künnemeyer, Robert B. Jordan, J. *Near Infrared Spectrosc.*, 1999, 7(1); 9 ~ 15

[119] Tanaka M., Kojima T. J. *Agric. Food Chem.*, 1996, 44(8); 2272 ~ 2277

[120] 堀内笃, 刘凤街. *农业新技术新方法译丛*, 1993, (3); 41~ 42

[121] 朱迅涛. *肉类工业*, 2002, (6); 45 ~ 47

[122] Brondum J. *Food Technology*, the Royal Veterinary & Agricultural University, Denmark, 1999

[123] Gersená G. T. Isaksson, T. B. N. Nilsena E. A. Bakkerb *Meat Science* 1999, 51(1); 97~ 102

[124] Gonzalez-Martin I., Gonzalez-Perez C., Hernandez-Mendez J., Alvarez Garcia N., *Anal. Chim. Acta.*, 2002, 453(2); 281 ~ 288

[125] 刘再新, 向爱华. *食品与发酵工业*, 1993, (3); 75 ~ 79

[126] 安岭, 赵武善. *食品与发酵工业*, 2001, 27(3); 30 ~ 32

[127] van den Berg F. W. J., van Osenbruggen W. A., Smilde A. K., *Process Control and Quality*, 1997 9(1-3); 51 ~ 57

[128] Eberl, R. Köthen, B. Parthey, J. Wilke J. *Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6(A); 133A ~ 140A

[129] Isaksson, T. G. N. rb., E. O. Rukke J. *Near Infrared Spectrosc.*, 2001, 9(1); 11 ~ 18

[130] 杨英, 范凌. *饲料工业*, 2000, 21(2); 21 ~ 23

[131] 杨曙明, 张瑜. *分析测试仪器通讯*, 1997, 7(4); 215 ~ 221

[131] Marvik O. *Process Control Qual.*, 1997 9(4); 127 ~ 131

[132] 刘国珍, 刘扬. *烟草科技*, 2001, (11); 15 ~ 17

[133] Dominguez Luis M., Henderson Calvin W., 1990, November 20, US 4 971, 077

[134] Dominguez Luis M., Seymour Sydney K., 1995, December 19, US 5 476, 108

[135] 钱晓军. *中国茶叶*, 1999, 21(6); 13 ~ 15

[136] Tsenkova R. J. *Near Infrared Spectrosc.*, 1998, 6(A); 45A ~ 51A

[137] Sándor Tuza, Jie Yu Chen, Yoko Terazawa, Naozumi Takusari, J. *Near Infrared Spectrosc.*, 2002, 10(2); 111 ~ 120

[138] 万钧, *四川粮油科技*, 2000, 17(3); 13 ~ 16

[139] Evans, A. J. S. Huang, B. G. Osborne, Z. Kotwal, J. *Near Infrared Spectrosc.*, 1999, 7(2); 77 ~ 84

[140] Bolliger S., Closs C., Zeng Y., Windhab E. *Journal of Food Engineering*, 1998, 38(4); 455~ 467

[141] 谢梓湘. *甘蔗糖业*, 1995, (5); 36 ~ 40

[142] 卢家炯 黎庆涛. *广西蔗糖*, 2000 (1); 37 ~ 40

[143] Ones R. L., Parkin G., Harvey C. W., *Making Light Work: Adv. Near Infrared Spectrosc.*, Int. Conf. Near Infrared Spectrosc., Meeting Date 1991, 447-453. Edited by: Mumay, Ian; Cowe, Ian A. VCH: Weinheim, Gemany. (English) 1992, 4

[144] Hoyer, Hartmut. *Process Control and Quality*, 1997, 9(4); 143 ~ 152

[145] 席国喜 梁蕊, 成庆堂. *化工进展*, 1999 (1); 17 ~ 19

[146] 常源亮 张峥. *山东化工*, 1999, 2; 30 ~ 31

[147] Feldho. R., Wienke D., Cammann K., Fuchs H., *Appl. Spectrosc.*, 1997, 51(3); 362 ~ 368

[148] Huth-Fehre T., Feldho. R., Kowol F., Freitag H. J. *Near Infrared*

- Spectrosc., 1998, 6(1-4): 7A ~ 11A
- [149] de Groot P. J., Postma G. J., Melsse W. J., Buydens L. M. C. Anal. Chim. Acta., 2002 453(1): 117~ 124
- [150] de Groot P. J., Postma G. J., Melsse W. J., Appl. Spectrosc., 2001, 55(2): 173 ~ 181
- [151] de Groot P. J. G. J. Postma, W. J. Melsse, Anal. Chim. Acta., 1999, 392: 67 ~ 75
- [152] 中国塑料, 孟平蕊, 李良波. 2000, 14(5): 87~91
- [153] 田边和俊, 红外. 2000(4): 38 ~ 42
- [154] Masaroni Kumagai, Hideto Suyama, Tomoaki Sato, J. Near Infrared Spectrosc., 2002, 10(4): 247 ~ 255
- [155] Bert J. Kip, Ton Berghmans, Peter Palmen, Andre van der Pol. Vibrational Spectroscopy, 2000, 24: 75 ~ 92
- [156] van den Broek W. H. A. M., Wienke D., Melsse W. J., Buydens L. M. C., Anal. Chim. Acta., 1998 361: 161 ~ 176
- [157] van den Broek W. H. A. M., Wienke D., Melsse W. J., Feltho. R., Huth-Fehre T., Appl. Spectrosc., 1997, 51(6): 856 ~ 865
- [158] Wienke, D. W. van den Broek, L. Buydens. Anal. Chem., 1995, 67(20): 3760 ~ 3766
- [159] Kulecka, A. C. Gurschler, G. Spöck, R. Leitner, J. Near Infrared Spectrosc., 2003, 11(1): 71 ~ 81
- [160] Zoidis Evangelos, US Patent 6, 563, 119, May 13, 2003
- [161] W. H. A. M. van den Broek, D. Wienke, W. J. Melsse, Anal. Chem., 1995 67(20): 3753 ~ 3759
- [162] Reshadat Ramin, Desa Stella Joseph Sibichen. Appl. Spectrosc., 1999, 53(11): 1412 ~ 1418
- [163] Francesca, A. R. Ramin, B. Stephen. Appl. Spectrosc., 2002, 56(10): 1268 ~ 1274
- [164] 王洪, 傅志红, 彭玉成, 工程塑料应用. 2002, 30(10): 57~ 59
- [165] D. Fischer, E. Pigorsch, U. Kirschner. 仪器仪表与自动化, 2002, 2: 40 ~ 41
- [166] Tsuyoshi Furukawa, Yasuo Kita, Shigehiro Sasao. J. Near Infrared Spectrosc., 2002, 10(3): 195 ~ 202
- [167] Masahiko Shimoyama, Toshio Ninomiya, Kimi Sano, Yukihiko Ozaki. J. Near Infrared Spectrosc., 1998 6(1): 317 ~ 324
- [168] Takefumi Nagata, Masataka Tanigaki, Masahiro Ohshima, Polymer Engineering and Science., 2000, 40(8): 1843 ~ 1849
- [169] Rohde Th. W. Becker, A. Krey, H. N? gele, S. K. Ie, N. Eisenreich J. Near Infrared Spectrosc., 1998, 6(1): 325 ~ 332
- [170] Rohde T., Becker W., Kolle S., Eisenreich N., Eyerer P., Talanta, 1999, 50(2): 283 ~ 290
- [171] Hansen Marion G., Khettry Atul, Polymer Engineering and Science, 1994, 34(23): 1758 ~ 1766
- [172] Fischer D., Eichhom K. J. Analisis, 1998, 26: M58 ~ M61
- [173] Dallin, Paul Process Control and Quality, 1997 9(4): 167 ~ 172
- [174] Wu Caicai, Danielson J. D. S., Callis James B., Eaton Mark T., Process Control and Quality, 1996, 8(1): 25 ~ 40
- [175] Bijlsma S., Louwerse D. J., Smilde A. K., AIChE Journal, 1998, 44(12): 2713 ~ 2723
- [176] De Thomas F. A., Jeffrey W. H., Stephen L. M. Talanta, 1994, 41: 425 ~ 431
- [177] Santos A. F. E. L. Lima, J. C. Pinto. J Appl Polym Sci, 1998 70: 1737 ~ 1745
- [178] Stromberg Karin, Process Control and Quality, 1997, 9(4): 179 ~ 183
- [179] Amari, T Y Ozaki, Appl. Spectrosc., 2002, 56(3): 350 ~ 356
- [180] Christine Schilli, Michael G. Lanzendorf, Axel H. E. Muller, Macromolecules, 2002 35(18): 6819 ~ 6827
- [181] Billaud, C. M. Vandeuken R. Legras V. Carlier. Appl. Spectrosc., 2002, 56(11): 1413 ~ 1421
- [182] Per B. Zetterlund, Hiroto Yamazoe, Bunichiro Yamada, David J. T. Hill. Macromolecules, 2001, 34(22): 7686 ~ 7691
- [183] Xu, L. J. H. Fu, J. R. Schlup, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116(7): 2821 ~ 2826
- [184] Rey, L. J. Galy, H. Sautereau, G. Lachenal. Appl. Spectrosc., 2000 54(1): 39 ~ 43
- [185] Jovan Mijovic, Sasa Andjelic, Macromolecules, 1996, 29(1): 239 ~ 246
- [186] Lousberg, H. H. A. H. F. M. Boelens E. P. LE Comte. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 90 ~ 98
- [187] Shimoyama, M. K. Matsukawa, H. Inoue, T. Ninomiya, Y. Ozaki. J. Near Infrared Spectrosc., 1999, 7(1): 27 ~ 32
- [188] Raphael A. M. Vieira, Claudia Sayer, Enrique L. Lima, Ind. Eng. Chem. Res., 2002 41(12): 2915 ~ 2930
- [189] Raphael A. M. Vieira, Claudia Sayer, Enrique L. Lima. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 2670 ~ 2682
- [190] ASD. 国外分析仪器, 2001, 2: 29 ~ 30
- [191] Cherfi, A. G. Fevotte, C. Novat, J Appl Polym Sci, 2002 85: 2510 ~ 2520
- [192] Cherfi A., Fevotte G., Macromolecular Chemistry and Physics, 2002, 203(9): 1188 ~ 1193
- [193] Sasig S. Y. Ozaki, A. Olinga, H. W. Siesler, Anal. Chim. Acta., 2002, 452: 265 ~ 276
- [194] Olinga, A. R. Winzen H. Rehage, H. W. Siesler, J. Near Infrared Spectrosc., 2001, 9(1): 19 ~ 24
- [195] Aldridge, P. K. J. J. Kelly, James B. Callis. Anal. Chem., 1993 65(24): 3581 ~ 3585
- [196] 袁洪福, 陆婉珍, 石油炼制与化工, 1998, 29(9): 47 ~ 50
- [197] Barsamian A. Hydrocarbon Processing, 2001, 80(1): 69 ~ 72
- [198] Aaljoki Kari, Hukkanen Hannu, Jokinen Petri, Process Control and Quality, 1994 6(2-3): 125 ~ 131
- [199] Lambert D., Descales B., Llinas J. R., Espinosa A., Analisis, 1995, 23(4): M9 ~ M13
- [200] Al Kania "CDU AND FCCU OPTIMIZATION USING NIR TECHNOLOGY", 1997, NPRA ANNUAL MEETING, March 16 ~ 18, 1997, Convention Center, San Antonio, Texas
- [201] Murray Jr., et al. US 5, 862, 060, 1999
- [202] Bigman, et al. US 5, 717, 209, 1998
- [203] Espinosa, et al. US 5, 452, 232, 1995
- [204] 袁洪福, 褚小立, 陆婉珍, 分析化学, 已录用
- [205] Lambert, D. B. Descales S. Bages, Hydrocarbon Processing, 1995 12: 103 ~ 108
- [206] Welch, et al. US 00685364, 1996
- [207] 钱伯章, 炼油化工自动化, 1996, (3): 48 ~ 53
- [208] 孙根旺, 赵小强, 王亚玲, 张敏, 石油炼制与化工, 1999 (11): 33 ~ 36
- [209] 常宾宝, 张泉灵, 谢磊, 王树青. 仪器仪表学报, 2001, 22(增刊3): 408 ~ 411
- [210] 吕锦芳, 炼油化工自动化, 1996, (5): 13 ~ 16

- [211] 张雷, 石化技术, 2001, 8(1): 14~18
- [212] Ara Barsamian, World Refining, 1999, 9(7): 46~53
- [213] Lang, Q. A. Hydrocarbon Process, 1994, (2): 69~71
- [214] Lambert D., Descalced B., Espinosa A., Sanchez M., Analisis, 1995, 23(4): M20-M25
- [215] Diaz A. J. A. Barsamian, Hydrocarbon Processing, 1996, (2): 71~76
- [216] Zilberman, I. J. Bigman, *et al.* Hydrocarbon Processing, 1996 (5): 91~97
- [217] Le Febvre *et al.* US 5, 430 295, 1995
- [218] Rocco D. Maya S. *et al.*, J. Oil & Gas, 1993 91(5): 87~90
- [219] Espinosa, A. D. Lambert, M. Valleur Hydrocarbon Processing, 1995 74(2): 86~92
- [220] Peter Finch, Measurement+ Control, 1994, 27(5): 12~15
- [221] Andrzej Popkowski, Ara Barsamian J. Oil&Gas, 1999, 97(27): 64~67
- [222] 董镇, 梁宝成, 夏荣安, 刘新民. 化工自动化及仪表, 1998, 25(6): 44~47
- [223] Espinosa Alain, Sanchez Michel, Osta Sebastien, J. Oil&Gas, 1994, 92(42): 49~56
- [224] William T.W., Michael L.B., *et al.* J. Oil & Gas, 1994, 92(6): 48~56
- [225] Votsen, R.M. Valleur, Oil gas and coal, 1998, 114(6): 331~335
- [226] Randolph Bruce B., Eastman Alan D., Heald Randall L. Div. Fuel Chem., 1998 43(2): 291-293
- [227] Heald Randall L., Eastman Alan Dan, Randolph Bruce B, US, 6, 096, 553, August 1, 2000
- [228] Choi Sun, Kim Yong-Sueng, Chung Hoe-Il, Kim Suk-Joon, US 6 162, 644, 1995
- [229] Chimenti *et al.* US 5, 404, 015 1995
- [230] Chung Hoeil, Ku Min-Sik, Lee Jaebum, Appl. Spectrosc., 2000, 54(5): 715~720
- [231] Chung Hoeil, Ku Min-Sik, Appl. Spectrosc., 2003, 57(5): 545~550
- [232] Philippe Iwanski, Roberto Giardino. Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38(2): 571~574
- [233] Waldemar I. F. Appl. Spectrosc., 1996, 50(12): 1535~1540
- [234] Minjin Kim, Young-Hak Lee, Chonghun Han, Computers and Chemical Engineering, 2000, (24): 513~517
- [235] Hoeil Chung Hyuk-Jin Choi. Bull. Korean Chem. Soc., 1999 20(9): 1021~1025
- [236] Pasquini C., Scafi, S. H. F. Anal. Chem., 2003, 75(10): 2270~2275
- [237] In-Ho Cho, Jin-Kyu Choi, Hoe-Il Chung, US 6 490, 029, 2002
- [238] Aske N., Kallevik H., Johnsen E. E., Sjoblom J. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1287~1295
- [239] Boelens Hans, Kok Wim Th., Noord Orno E. De. Appl. Spectrosc., 2000, 54(3): 406~412
- [240] Fujisawa Go, van Agthoven Maria, Appl. Spectrosc., 2002 56(12): 1615~1620
- [241] van Agthoven Maria, Fujisawa Go, Rabbito Philip, Appl. Spectrosc., 2002, 56(5): 593~598
- [242] Mullins Oliver, Daigle Tim, Crowell Chris, Appl. Spectrosc., 2001, 55(2): 197~201
- [243] Brown Chris, Mangal Amit, Barnett Stanley, Appl. Spectrosc., 1998, 52(5): 746~749
- [244] Rest A. J. R. Warren, S. C. Mumay, Appl. Spectrosc., 1996, 50(4): 517~520
- [245] Donahue S. M. C. W. Brown, Bernard Caputo Anal. Chem., 1988, 60(18): 1873~1878
- [246] Coffey C., Predoeh A., Waker D. S., Appl. Spectrosc., 1998, 52(5): 717~724

光学元件库——欧普特科技

北京欧普特公司参照国际通常规格及技术指标, 备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校, 科研机构, 实验室随时选用, 我公司同时可为您的应用提供技术咨询。

光学透镜: 平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等。直径: $\phi 1\text{mm} \sim 150\text{mm}$; 焦距: $1\text{mm} \sim 1000\text{mm}$; 材料包括光学玻璃、紫外石英玻璃、有色光学玻璃、红外材料。

光学棱镜: $1\text{mm} \sim 50\text{mm}$ 各种规格直角棱镜及其他常用棱镜。

光学反射镜: 各种尺寸规格的镀铝、镀银、镀

金、及介质反射镜, 直径: $\phi 5\text{mm} \sim 200\text{mm}$

光学窗口: 各种尺寸规格材料的光学平面窗口、平晶, 直径 $\phi 5\text{mm} \sim 200\text{mm}$ 。

各种有色玻璃滤光片: 规格 $\phi 5\text{mm} \sim 200\text{mm}$ (紫外, 可见, 红外)。

紫外石英光纤; 进口紫外石英光纤、SMA 接口光纤探头、紫外石英聚焦探头。

北京欧普特科技有限公司 电话: 010-88096218 / 88096217

传真: 010-88096216

地址: 北京市海淀区知春路49号西格玛大厦B座306室

邮编: 100080 网址: www.goldway.com.cn

电子邮件: optics@goldway.com.cn; [sms@goldway.com.cn](sms:@goldway.com.cn); 粟曼珊女士, 石冀阳小姐