

红外光谱在生物柴油分析中的研究和应用进展

孔翠萍 褚小立 杜泽学 陆婉珍
(石油化工科学研究院 北京 100083)

摘要 近些年,分子光谱结合化学计量学的方法已被应用于许多领域,发挥着越来越重要的作用。生物柴油是一种优质清洁的可再生能源,其研制、生产和实际应用日益受到重视。本文评述了红外光谱分析技术(包括近红外和中红外)在生物柴油领域中的研究和应用进展情况,包括原料(油脂)分析、反应过程的监控、产品质量分析、以及燃料混兑比例的测定等诸多方面。深入探讨了这种分析技术的优越性及可能存在的局限性,并对其应用前景作了展望。

关键词 近红外;中红外;生物柴油;质量控制;综述

中图分类号 O433

Advances in Research and Application of Infrared Spectrometry for Analysis of Biodiesel

Kong Cuiping, Chu Xiaoli*, Du Zexue, Lu Wanzhen
(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, 100083)

Abstract In this review we discussed the advantages and the potential limitations of using infrared spectrometry (including near-infrared and mid-infrared) in biodiesel research and development, it includes the analysis of biodiesel raw materials, the analysis during the biodiesel reactions, the quality analysis of the biodiesel products, and the determination of biodiesel fuel mixing ratio. We also provided a prospective view on the applications of infrared spectrometry in the biodiesel field.

Key words Near-infrared Spectrometry; Mid-infrared Spectrometry; Biodiesel; Quality Control; Review

生物柴油是以植物油、动物脂肪以及废弃油脂等为原料生产的。天然油脂多由直链脂肪酸的甘油三酯(TG)组成,与甲醇反应后,分子量可降至与柴油相近,性能也接近于柴油。生物柴油不含硫和芳烃,十六烷值高,并且润滑性能好^[1],是一种优质清洁的可再生能源。世界各国,尤其是欧美发达国家对发展生物柴油日益重视,纷纷制定激励政策。2002年以来,生物柴油发展迅速,2007年欧盟生物柴油产量达到571万吨,美国也达到了218万吨。我国也正在积极研究其生产方案及应用过程中可能出现的问题。目前,生物柴油多以一定比例加入到石油生产的柴油中作为混合燃料使用。

生物柴油的主要组分是脂肪酸甲酯(FAME),还含有单脂肪酸甘油酯(MG)、二脂肪酸甘油酯(DG)等中间产物和副产物甘油。另外还有未反应的TG、游离脂肪酸、过量的甲醇及残存的催化剂,它们也会影响生物柴油的品质。比如,游离甘油和总甘油超标,就可能引起发动机阀门、活塞等部位积炭;微量的甲醇影响生物柴油的闪点等。因此,快速

定性定量分析生物柴油的生产原料,各种中间产物及成品的详细组成具有重要意义。

目前,通常采用色谱方法测定生物柴油中FAME、MG、DG、TG、甘油和甲醇等组分的含量,但由于TG等组分沸点较高,需采用高温色谱柱进行分离。同时,MG、DG等组分具有一定极性,一般需要对样品进行硅烷化处理,增加了操作难度、测定周期和分析成本,在实际应用中尤其是在过程控制分析时受到较大的限制。分子光谱因其含有丰富的含氢基团信息,且测量方便、快速、易实现在线分析而倍受关注。目前,中红外(MIR)和近红外(NIR)光谱已在生物柴油整个产业链的各个环节中都得到了不同程度的应用,包括原料品质分析、反应过程控制分析、产品性质分析、以及流通领域中的生物柴油混兑比例测定等。本文对红外光谱在整个生物柴油产业链中的研究和应用进行了综述,以期推动该技术在我国生物柴油研发和生产等过程中的应用。

1 原料的分析

生物柴油的原料主要有植物油、动物脂肪以及餐饮废油等,其成分主要为 TG,同时还有少量水和游离脂肪酸等杂质,它们会严重影响生物柴油的产率及质量。工业生产中,一般需要对原料油的水含量,游离脂肪酸含量,以及油脂的碘价、皂化值、过氧化值等性质进行分析。传统上,测定这些项目需要采用不同的方法,使用大量的溶剂和试剂,操作繁琐,不适合用作过程分析。红外光谱为生物柴油的原料分析提供了一种快速简便的方法。

1.1 水含量

水分含量是原料油脂质量参数中的重要指标之一。原料中的水分会对碱性催化剂产生影响,不利于后续分离^[2],过量的水甚至会使催化剂失活。

水的 -OH 基团在 MIR 区域有较强的特征吸收峰,因此,基于 MIR 光谱法测定油脂中的水分含量比较容易实现。Che Man 等^[3]用 FT-MIR 光谱结合偏最小二乘(PLS)的方法测定毛棕榈油中的水分含量,取得了较为满意的结果。但是,此方法易受多种因素影响,因为水的 -OH 吸收峰容易受油脂中的甾醇、游离脂肪酸和过氧化物等影响,进而影响测定结果的准确性。为了克服这一缺点,Al-Alawi 等^[4]用分子筛干燥过的乙醚萃取油脂中的水分,再用 MIR 光谱测定乙醚中的水含量(浓度范围 0~2000 ppm w/w),使用 -OH 的伸缩振动吸收峰(3629 cm^{-1})或弯曲振动吸收峰(1631 cm^{-1})建立校正准曲线,其标准偏差约为 ± 20 ppm。通过向样品中加入不同浓度的醇、过氧化氢以及 FFA 等油脂和乙醚中可能存在的污染物,验证了方法的可靠性。结果表明,这种方法测量准确性好,可替代传统的卡尔费休方法,用于常规分析油脂中的水含量。

1.2 游离脂肪酸

游离脂肪酸(FFA)是 TG 的水解产物,在使用碱性催化剂的酯交换反应过程中,这些 FFA 会生成脂肪皂,抑制生物柴油和甘油的沉降分离,从而降低生物柴油的收率。对于高 FFA 含量的原料油脂(酸化油等),一般需要先对原料进行固体酸催化的预酯化反应。因此,需要快速、准确测定原料油脂中的 FFA 含量。

许多研究者对用红外光谱法测定油脂中的 FFA 含量进行了探索。早期的研究多采用羧酸官能团羰基($\nu_{\text{C=O}}$) 1711 cm^{-1} 处的特征吸收建立校正准曲线^[5]。但由于不同种类油脂其 FFA 的 C=O 特

征吸收位置有所差异,且与酯的 C=O 特征吸收峰(1746 cm^{-1})存在不同程度的重叠^[6],因此,对于每种油脂必须单独建立定量校正准曲线,其应用受到了一定的限制。

为了建立通用直接的红外光谱分析方法,加拿大 McGill 大学红外光谱研究小组进行了系统的研究工作。最初,他们通过 KOH/ 甲醇溶液把 FFA 转化成相应的盐,羧酸 C=O 的吸收峰从 1711 cm^{-1} 位移到 1570 cm^{-1} 处,从而消除了其他吸收峰的干扰^[7]。但 KOH 易造成油脂皂化,导致结果偏大。随后,采用了弱碱 K-邻苯二甲酰亚胺/正丙醇溶液将 FFA 转化成相应的盐,同时避免了油脂皂化,通过差谱方式减小基底效应对测定结果的影响^[8]。最近,他们采用弱碱氢钠氰胺(NaHNCN)/甲醇溶液将 FFA 转化成相应的盐,并从油脂中萃取出来,不仅消除了基底效应,还提高了分析精度,检测限可达 0.001% (w/w)^[9]。Aryee 等^[10]采用该方法测定了用于生产生物柴油的鱼油原料中的 FFA 含量,在 0~6.5% 浓度范围内,标定方程的标准偏差 SD=0.014%,且重复性要优于传统的滴定方法。Li 等人^[11]在可变滤光器阵列(VFD)红外光谱仪上,采用这种分析方式得到了相同的测量结果。

可采用 MIR 和 NIR 光谱结合化学计量学方法建立测定某一类油脂中 FFA 含量的校正模型。Che Man 等分别采用 MIR 透射和 NIR 漫反射,利用多元线性回归或 PLS 回归建立了测定棕榈油中 FFA 含量的方法^[12-15]。Bertran 等人^[16]也采用 PLS 方法结合 ATR-MIR 的方式测定了橄榄油中的 FFA 含量。

1.3 其他

除了水和 FFA 外,油脂通常还需要分析过氧化值、碘值和皂化值等指标。过氧化值是判定油脂氧化程度的指标,传统方法采用硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)标准液滴定测得。Li 等人^[17]根据三苯基磷(TPP)与过氧化物定量作用生成三苯基氧磷(TPPO)的 NIR 光谱数据测定油脂的过氧化值。Armenta 等人^[18]采用 NIR 光谱方法测定多种类型食用油的酸值和过氧化值。

碘值可以用来判断油脂中脂肪酸的不饱和程度,传统的分析方法需要先通过卤素加成反应,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定测得。Cox 等^[19]采用一次性小瓶依据碘值范围分段建立了 NIR 光谱测定多种油脂碘值的全局校正模型,得到了非常满意的结果,测定一个样品仅需 2~3 min。我国赵善武等^[20]

也采用 NIR 透射技术分别建立了测定油脂低碘值 (6 ~ 62 gI/100g) 和高碘值 (97 ~ 134 gI/100g) 范围的分析模型。

皂化 1 g 油脂所需 KOH 的毫克数为该油脂的皂化值。皂化值越大, 油脂中脂肪酸的分子量越低。天然油脂都有正常的皂化范围, 如果某油脂的皂化值低于或者高于正常范围, 表明该油脂含有不能被皂化或者与 KOH 反应的杂质。皂化值是检验油脂质量标准的重要指标之一。一般在回流条件下将样品和 KOH-乙醇溶液一起煮沸, 随后用盐酸标准溶液滴定过量的 KOH 测得。van de Voort 等采用 ATR-MIR 结合 PLS 方法同时测定了油脂的碘值和皂化值^[21]。在此基础上, van de Voort 等还开发了红外油脂自动分析仪, 用于油脂多项物化指标的快速测定, 其中包括油脂的水含量和 FFA 含量的测定^[22,23]。

Setiowaty 等人^[24]基于 MIR 光谱和化学计量学方法测定了棕榈油的浊点, 预测标准偏差 (SEP) 为 2.03℃。Baptista 等人^[25]采用 NIR 光谱方法测定了用于生物柴油生产的原料油的碘值、水含量和酸值, 对于酸值, 在 0.13 ~ 6.56 mgKOH/g 范围内, 其 SEP 为 0.22 mgKOH/g。此外, MIR 和 NIR 光谱结合模式识别方法还被用来判别油脂的种类以及油脂掺杂等^[26,27], 可用于生物柴油原料油种类的快速鉴别。

2 酯交换过程的分析

近年来, MIR 和 NIR 光谱方法逐渐用于生物柴油生产过程的检测分析。最早的报道是 Knothe^[28]应用 NIR 光纤探头的方式监测大豆油的酯交换反应, 生物柴油中的 FAME 峰出现在 6005 cm^{-1} 和 4425 ~ 4430 cm^{-1} 附近, 而 TG 仅为肩峰。通过向纯生物柴油中添加不同比例的 TG, 使用 PLS 方法基于 6005 cm^{-1} 和 4425 cm^{-1} 处的吸收强度分别建立校正模型, 对 TG 转化为 FAME 进行定量分析。结果表明, 6005 cm^{-1} 得到的结果优于 4425 cm^{-1} 的结果。随后, Knothe^[29]又采用 $^1\text{H-NMR}$ 和 NIR 光谱两种方法研究了大豆油的酯交换反应, 这两种方法得到的结果可以通过简单的等式进行较好的关联。

Dubé 等^[30]采用在线 ATR-MIR 光谱监测废煎炸油的酯交换反应, TG 转化为 FAME 时要及时转移甘油相, 因此 1378 cm^{-1} 处 (甘油酯中的 OCH_2) 的吸光度逐渐减弱, 通过检测 1378 cm^{-1} 处吸光度的变化便可计算出 FAME 的转化率。Siatis 等^[31]采用

1060 ~ 1300 cm^{-1} 范围的 MIR 光谱区分 FAME 和 TG。当 FAME 含量增大时, 1200 cm^{-1} 处的 O-CH_3 吸收峰随之增强, 而 1100 cm^{-1} 处的 $\text{C-CH}_2\text{-O}$ 振动随之减弱。Zagonel 等^[32]使用 1700 ~ 1800 cm^{-1} 范围的 MIR 光谱建立了测定乙醇酯含量的 PLS 分析模型, 以监测脱胶大豆油的乙醇酯交换反应。Baptista 等^[33]采用 NIR 光谱结合 PLS 方法测定了生物柴油反应过程中 FAME 以及一些具体脂肪酸 (如肉豆蔻、棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸等) FAME 的含量, 测定结果与参考方法相当。

Kawai 等人^[34]还尝试使用 NIR 光谱方法测定生物柴油加工过程中产生的废水中的甲醇和甘油含量, 选用 2256nm、2264nm 和 2274nm 波长处的吸光度, 采用多元线性回归方法建立甲醇 (0.156 ~ 45.021 g/L) 和甘油 (0.00 ~ 14.46g/L) 含量的校正模型, 其 SEP 分别为 0.637g/L 和 0.31g/L。

3 产品的分析

EN 14214^[35]规定了生物柴油产品的 25 个质量指标, 与石化柴油相比可分为两类, 一类是共有的指标, 如密度、闪点、残炭、灰分、硫含量、十六烷值等; 另一类为生物柴油所特有, 如水含量、甲醇含量、酯含量、磷含量、甘油含量等。

Ramirez-Arizmendi 等人^[36]采用红外光谱结合化学计量学的方法测定了混兑生物柴油的燃料柴油的十六烷值。Baptista 等^[37]对 NIR 光谱方法测定生物柴油的碘值、冷滤点、40℃的运动粘度和 15℃的密度等性质进行了可行性研究, 结果表明, 无论是对于实验室样品还是工业样品, 该方法都能得到满意的结果, 可用于生物柴油的质量控制。

生物柴油中的水含量和甲醇含量相对较低, 但研究表明, NIR 光谱方法仍是可选的一种快速分析方法。Felizardo 等^[38]对 NIR 光谱方法测定工业和实验室生物柴油样品中的水和甲醇含量进行了研究, 水含量在 544 ~ 1200mg/kg、甲醇含量在 37 ~ 3306mg/kg 范围内, PLS 校正模型的 RMSEP 分别为 87 mg/kg 和 70 mg/kg。同时, 他们还研究了不同光谱预处理方法对 NIR 光谱方法测定生物柴油水含量和甲醇含量的影响, 证明正交信号校正 (OSC) 预处理方法对提高预测准确性有一定的作用^[39]。

Tseng 等^[40]基于 ATR-IR 方法开发了商品化的生物柴油快速分析系统, 并实现了网络化服务,

可以测定原料油的 FFA、游离甘油、反式脂肪酸、酸值和碘值,以及生物柴油的游离甘油、总甘油、MG、DG、TG、水含量以及酸值等参数。

4 混兑比例的测定

与其他分析手段相比,红外光谱方法测定燃料中生物柴油与石化柴油的混兑比例具有较强的优势,例如测定速度快、重复性好、计算方法简单、可以用于流通领域现场分析等。目前,国际标准方法 ASTM D 7371^[41]和 EN 14078^[42]都采用 MIR 光谱结合多元校正的方法。这类方法都是基于生物柴油 FAME 的羰基 C=O 在 1740 cm^{-1} 附近有特征吸收峰,而石化柴油却没有这一吸收峰。由于不同类型的 FAME 其特征吸收存在一定差异,不同石化柴油的组成也相差较大,因此,需要选取多种类型的生物柴油和石化柴油(按比例混兑后)作为校正样本,并选择特征光谱区间,利用多元校正方法如 PLS 建立校正模型才可得到满意的结果。

除了采用多元校正方法外,Aliske 等^[43]还分别建立了羰基吸收峰的强度和峰面积与生物柴油混兑比例间的指数关系式,对于单种类型原料的生物柴油,该方法可以得到较为准确的预测结果。

生物柴油 FAME 的羰基官能团在 NIR 光谱中的吸收虽没有 MIR 光谱特征显著,但依靠多元校正方法仍可得到较好的结果^[44]。Oliveira 等人^[45]基于两组数据(一组为一种原料生产的生物柴油,另一组为三种原料生产的生物柴油)比较了 NIR 和 MIR 光谱分别与 PLS 和人工神经网络(ANN)两种多元校正方法结合测定混兑比例的结果,证明 PLS-NIR 方法在准确性和重复性方面都略优于其他方法。Pimentel 等人^[46]也比较了 NIR 和 MIR 两种光谱结合 PLS 方法测定混兑比例的准确性,得到了类似的结果。同时,他们还采用 $1700\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 区域,基于主成分分析区分了石化柴油、生物柴油或者未经酯交换的植物油的混兑燃料。de Oliveira 等人^[47]则将 NIR 光谱和多元控制图应用于生物柴油混兑过程的监测,不需建立模型便可识别出混兑比例超标的样本,以及生物柴油中的植物油和石化柴油中的石脑油。

5 结语

MIR/NIR 光谱技术已在生物柴油整个产业链中得到关注,并在有些环节得到了实际应用。随着市场对生物柴油需求的日益增长, MIR/NIR 光谱

技术必将发挥越来越重要的作用,尤其是在过程分析方面,随之,商品化的成套解决方案,包括专用测量仪器或附件、分析方法和校正模型等,也将日趋完善,逐渐得到人们的认可和广泛使用^[48,49]。此外, MIR/NIR 光谱技术除用于原料油脂分析、生产反应过程监测、产品快速分析以及燃料混兑比例测定等方面外,还将会用于生物柴油生产相关的其他方面,如副产品粗甘油的品质分析等。

参考文献

- [1] 闵恩泽,姚志龙. 近年生物柴油产业的发展——特色、困境和对策. 化学进展,2007,19 (7/8):1050-1059
- [2] 巫淼鑫,郭国英,李伟. 生物柴油及其原料中水分含量的测定. 江苏工业学院学报,2003,15 (4):20-21
- [3] Che Man Y B, Mirghami M E S. Rapid method for determining moisture content in crude palm oil by Fourier transform infrared spectroscopy. JAOCS,2000,77 (6):631-637
- [4] Al-Alawi A, van de Voort F R, Sedman J. A new Fourier transform infrared method for the determination of moisture in edible oils. Applied spectroscopy,2005,59 (10):1295-1299
- [5] Lanser A C, List G R, Holloway R K, et al. FTIR estimation of free fatty acid content in crude oils extracted from damaged soybeans. JAOCS,1991,68 (6):448-449
- [6] Verleyena T, Verhea R, Canoa A, et al. Influence of triacylglycerol characteristics on the determination of free fatty acids in vegetable oils by fourier transform infrared spectroscopy. JAOCS,2001,78 (10):981-984
- [7] Ismail A A, van de Voort F R, Emo G, et al. Rapid quantitative determination of free fatty acid in fats and oils by fourier transform infrared spectroscopy. JAOCS,1993,70(4):335-341
- [8] Al-Alawi A, van de Voort F R, Sedman J. New FTIR Method for the Determination of FFA in Oils. JAOCS, 2004,81 (5):441-446
- [9] Al-Alawi A, van de Voort F R, Sedman J. A new FTIR method for the analysis of low levels of FFA in refined edible oils. Spectroscopy Letters,2005,38:389-403
- [10] Aryee A N A, van de Voort F R, Simpson B K. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. Process Biochemistry,2009,44 (4):401-405
- [11] Li Y, Garcia-González D L, Yu X Z, et al. Determination of Free Fatty Acids in Edible Oils with the Use of a Variable Filter Array IR Spectrometer. JAOCS,2008,85:599-604
- [12] Che Man Y B, Moh M H. Determination of Free Fatty Acids in Palm oil by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. JAOCS,1998,75 (5):557-562
- [13] Che Man Y B, Setiowaty G. Application of Fourier transform infrared spectroscopy to determine free fatty acid contents in palm olein. Food Chemistry,1999,66:109-114
- [14] Che Man Y B, Moh M H. Determination of Free Fatty Acids in Palm oil by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. JAOCS,1998,75 (5):557-562

- [15] Che Man Y B, Moh M H, van de Voort F R. Determination of free fatty acids in crude palm oil and refined-bleached-deodorized palm olein using fourier transform infrared spectroscopy. *JAOCS*,1999,76 (4) :485-490
- [16] Bertran E, Blanco M, Coello J, et al. Determination of olive oil free fatty acid by fourier transform infrared spectroscopy. *JAOCS*,1999,76 (5) :611-616
- [17] Li H, van de Voort F R, Ismail A A, et al. Determination of Peroxide Value by Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy. *JAOCS*,2000,77 (2) :137-142
- [18] Armenta S, Garrigues S, de la Guardia M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. *Analytica Chimica Acta*,2007,596 :330-337
- [19] Cox R, Lebrasseur J, Michiels E, et al. Determination of iodine value with a fourier transform-near infrared based global calibration using disposable vials:An international collaborative study. *JAOCS*,2000,77 (12) :1229-1234
- [20] 赵善武,陈云波,李向阳,等. 采用近红外透射技术分析油脂碘值. *中国油脂*,2003,28 (9) :38-40
- [21] van de Voort F R, Sedman J, Emo G, et al. Rapid and direct iodine value and saponification number determination of fats and oils by attenuated total reflectance/fourier transform infrared spectroscopy. *JAOCS*,1992,69 (11) :1118-1123
- [22] van de Voort F R, Sedman J, Ismail A A. Edible oil analysis by FTIR spectroscopy. *Laboratory Robotics and Automation*,1998,8 (4) :205-212
- [23] Al-Alawi A, van de Voort F R, Sedman J, et al. Automated FTIR analysis of free fatty acids or moisture in edible oils. *JALA*,2006,11 :23-29
- [24] Setiowaty G, Che Man Y B. Multivariate determination of cloud point in palm oil using partial least squares and principal component regression based on FTIR spectroscopy. *JAOCS*,2004,81 (1) :7-11
- [25] Baptista P, Felizardo P, Menezes J C, et al. Monitoring the quality of oils for biodiesel production using multivariate near infrared spectroscopy models. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*,2008,16 (5) :445-454
- [26] 李娟,范璐,邓德文,等. 近红外光谱法主成分分析6种植物油脂的研究. *河南工业大学学报(自然科学版)*,2008,29 (5) :18-21
- [27] Wang L, Lee F S C, Wang X R, et al. Feasibility study of quantifying and discrimination soybean oil adulteration in camellia oils by attenuated total reflectance MIR and fiber optic diffuse reflectance NIR. *Food Chemistry*,2006,95 :529-536
- [28] Knothe G. Rapid Monitoring of Transesterification and Assessing Biodiesel Fuel Quality by NIR Spectroscopy Using a Fiber-Optic Probe. *JAOCS*,1999,76 (7) :795-800
- [29] Knothe G. Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic NIR Spectroscopy with Correlation to ¹H NMR Spectroscopy. *JAOCS*,2000,77 (5) :489-493
- [30] Dubé M A, Zheng S, McLean D D, et al. A Comparison of Attenuated Total Reflectance-FTIR Spectroscopy and GPC for Monitoring Biodiesel Production. *JAOCS*,2004,81 (6) :599-603
- [31] Siatis N G, Kimbaris A C, Pappas C S, et al. Improvement of Biodiesel Production Based on the Application of Ultrasound: Monitoring of the Procedure by FTIR Spectroscopy. *JAOCS*,2006,83 (1) :53-57
- [32] Zagonel G F, Peralta-Zamora P, Ramos L P. Multivariate Monitoring of Soybean Oil Ethanolysis by FTIR. *Talanta*,2004,63 :1021-1025
- [33] Baptista P, Felizardo P, Menezes J C, et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the methyl esters content in biodiesel. *Analytica Chimica Acta*,2008,607 :153-159
- [34] Kawai S, Kohda J, Nakano Y, et al. Predicting methanol and glycerol concentrations in microbial treated wastewater discharged from a biodiesel fuel production process using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*,2009,17 (1) :51-58
- [35] EN14214 :Automotive fuels-Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines-Requirements and test methods
- [36] Ramirez-Arizmendi L, Hamje H D. Fourier transform infrared (FTIR) chemometric method to determine cetane number of diesel fuels containing fatty acid alkyl ester additives. USPTO Application # :20070163168
- [37] Baptista P, Felizardo P, Menezes J C, et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the iodine value, CFPP, kinematic viscosity at 40°C and density at 15°C of biodiesel. *Talanta*,2008,77 :144-151
- [38] Felizardo P, Baptista P, Uva M S, et al. Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*,2007,15 (2) :97-105
- [39] Felizardo P, Baptista P, Menezes J C, et al. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. *Analytica Chimica Acta*,2007,595 :107-113
- [40] Tseng C-H, Wang N. Fast analysis of fats, oils and biodiesel by FT-IR. *Lipid Technology*,2007,19 (2) :1-2
- [41] ASTM D 7371-07 :Standard Test Method for Determination of Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters) Content in Diesel Fuel Oil Using Mid Infrared Spectroscopy (FTIR-ATR-PLS Method)
- [42] EN14078 :Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method
- [43] Aliske M A, Zagonel G F, Costa B J, et al. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel*,2007,86 :1461-1464
- [44] Knothe G. Determining the Blend Level of Mixtures of Biodiesel with Conventional Diesel Fuel by Fiber-Optic NIR Spectroscopy and ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *JAOCS*,2001,78 (10) :1025-1028
- [45] Oliveira J S, Montalvo R, Daher L, et al. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*,2006,69 :1278-1284
- [46] Pimentel M F, Ribeiro G M, da Cruz R S, et al. Determination of Biodiesel Content When Blended with Mineral Diesel Fuel Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. *Microchemical Journal*,2006,82 :201-206
- [47] de Oliveira I K, de Carvalho Rocha W F, Poppi R J. Application of near infrared spectroscopy and multivariate control charts for monitoring biodiesel blends. *Analytica Chimica Acta*,2009,642 :217-221
- [48] 褚小立,袁洪福,陆婉珍. 用于石化工业的光谱和波谱类过程分析技术. *现代科学仪器*,2006,(3) :8~13
- [49] 王京华,褚小立,袁洪福,冯新国,陆婉珍. 在线近红外光谱分析技术在重整装置的应用,炼油技术与工程,2007,37 (7) :24~28