

# 国产光栅近红外光谱仪扫描条件对检测结果的影响

秦西云<sup>1</sup>, 李军会<sup>2\*</sup>, 杨宇虹<sup>1</sup>, 蔡贵民<sup>2</sup>

1. 云南省烟草科学研究所, 云南 玉溪 653100

2. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100094

**摘要** 以云南优质烤烟为实验材料, 在国产光栅漫反射型近红外仪器上, 研究了采集间隔、开机时长、背景测量频率等扫描条件对近红外检测结果的影响。研究表明: 8, 16 nm 的光谱数据采集间隔对近红外烤烟定量分析的影响不大, 为提高采集速度确定该仪器的采集间隔为 16 nm; 建立了包含开机时长因素在内的模型, 提高模型的适应性; 该仪器具有基线漂移提示功能, 从而确定仪器背景采集的频率, 可以降低分析误差, 提高检测结果的准确度。

**关键词** 近红外; 烤烟; 扫描参数; 采集间隔

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)02-041-03

## 引言

近红外光谱分析已被广泛地应用到农业、食品、生化、石油化工、医药临床、造纸和环保等领域<sup>[1, 2]</sup>。傅里叶变换近红外光谱仪器具有较高的信噪比和很好的波长准确度等优点<sup>[3]</sup>, 但价格比一般的国产光栅型或其它专用分析仪器贵得多, 在一些实际应用中, 譬如烤烟收购时品质指标的检测等, 运用傅里叶变换型光谱仪可比喻为“杀鸡使用宰牛刀”<sup>[4]</sup>。在国产化和低成本化的近红外光谱仪上, 研究开发品质分析用的近红外快速检测方法对推动国内近红外技术产业的发展具有重要的实际意义<sup>[5]</sup>。

数学模型是近红外分析的关键, 样品扫描时仪器的波长范围、分辨率、波长准确度、扫描次数、样品粒度的均匀性等扫描条件都会影响图谱的质量<sup>[6, 7]</sup>。对上述扫描条件的确定有人做过不少工作, 如石师林, 严衍禄等在美国 NICOLET 公司生产的 170SX 傅里叶变换红外光谱仪上研究了傅里叶变换近红外漫反射光谱分析仪器参数的确定<sup>[8]</sup>; 赵丽丽、马翔等在德国 BRUKER 公司生产的 VECTOR/22、MPA 傅里叶变换红外光谱仪上研究了傅里叶变换近红外漫反射光谱分析仪器参数的确定<sup>[6, 9]</sup>。本文以云南优质烤烟粉末样品为例在国产 S400 光栅积分球漫反射型近红外光谱仪上研究采集间隔、开机时长、背景测量频率等扫描条件对近

红外检测结果的影响, 其中开机时长、背景测量频率对近红外检测结果影响的研究尚未见报道。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

2004 年云南各地优质烤烟样品 122 份, 样品由云南烟草科学研究所应用流动注射自动分析仪测定其总糖、尼古丁含量, 应用国标凯氏定氮法测定其总氮含量。

### 1.2 实验仪器

实验所用仪器为 S400 型光栅积分球漫反射近红外光谱仪(上海棱光公司、中国农业大学合作开发研制), 信噪比 ( $S/N$ )  $\geq 1000$ ; 波长准确度  $\leq 1$  nm; 光谱扫描区间为 1300 ~ 2100 nm, 分辨率为 16 nm; S400 型仪器上配备中国农业大学近红外研究室与云南省烟草科学研究所合作开发的近红外烟草品质定量分析专用软件。

## 2 结果与分析

### 2.1 光谱数据采集间隔对近红外检测结果的影响

实验所用样品为 2004 年烤烟样品中挑选出的 46 个样品, 分别在 8、16 nm 采集间隔设置下进行光谱数据采集, 分别用 2 组光谱数据建模, 其交叉验证结果见表 1。

收稿日期: 2006-05-19, 修订日期: 2006-10-15

基金项目: 云南省科技厅科技攻关重大项目(2002NG01), “十五”国家科技攻关重大项目(2004BA210A03)和国家高技术研究发展计划“863”项目(2002AA248051, 2002AA243011)资助

作者简介: 秦西云, 1962 年生, 云南烟草科学研究所研究员 \* 通讯联系人 e-mail: cau\_nir@cau.edu.cn

©1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

**Table 1 Influence of spectral scan interval on NIR veracity**

成分名称	16 nm 间隔模型	8 nm 间隔模型
	相关系数/ 平均误差	相关系数/ 平均误差
总糖	0.93/1.38	0.93/1.42
总氮	0.88/0.12	0.86/0.12
尼古丁	0.95/0.23	0.93/0.27

将实验所用两种采集间隔所建 3 种成分数学模型交叉验证的结果在  $\alpha=0.05$  水平上进行  $F$  检验, 结果表明两种采集

**Table 2 Influence of length of instrument run on NIR repetition rate**

成分名称	重复测量平均误差						各组误差的均值	各组均值间的平均误差 <sup>*</sup>
	开机 5 min	开机 30 min	开机 60 min	开机 120 min	开机 180 min	开机 300 min		
总糖	0.293	0.342	0.233	0.238	0.278	0.149	0.256	0.404
总氮	0.007	0.004	0.013	0.02	0.024	0.036	0.017	0.029
尼古丁	0.09	0.047	0.116	0.049	0.049	0.073	0.071	0.181

\* 注: 各组均值间的平均误差指各个不同开机时长下 3 次测量平均值之间的重复性平均误差

由表 2 中从开机 5~300 min 各组的重复测量平均误差在  $\alpha=0.05$  水平上进行  $F$  检验并无明显差异, 呈现统计波动, 不同开机时长下在短时间内仪器稳定性或测量结果的重复性和稳定性并无明显差异, 因此在仪器自检预热完毕后可直接进行测量; 但表 2 中各组均值间的平均误差却均大于各组重复测量的平均误差, 在  $\alpha=0.05$  水平上进行  $F$  检验显著大于各组误差的均值, 这说明从开机 5~300 min 整个开机时间范围内, 仪器稳定性比各时长下短时间内仪器稳定性是低的。

将挑选出的 55 个样品在不同开机时长下采集光谱, 分别建立包含不同开机时长的模型, 第 1 组模型光谱在开机 0.5 h 后连续全部测完(测试时间为 4 h), 第 2 组模型光谱在开机 72 h 间隔内测完, 用此两组模型分析预测在距开机 30 h 后测量的另挑选出的 10 个样品, 其分析预测结果见表 3。

**Table 3 Influence of length of instrument run on NIR veracity**

成分名称	“模型 1”相关系数 / 平均误差	“模型 2”相关系数 / 平均误差
总糖	0.96/1.39	0.98/1.15
总氮	0.84/0.14	0.87/0.13
尼古丁	0.86/0.38	0.91/0.21

由表 3 数据可以看出模型 2 的分析预测性能优于模型 1, 特别是对总糖和尼古丁组分, 因此在建立实用近红外数学模型时包含较宽的开机时长因素, 可提高模型的适应范围、稳定性和预测结果的准确度。

该部分实验中由于外界环境或仪器本身状态等因素变化引起的仪器基线漂移等系统变化较大时, 已通过背景采集进行了扣除, 因此仪器在大宽度时间范围内检测结果的可靠性降低, 仅靠重新进行仪器背景采集是不能完全扣除的。需要建立包含开机时长因素在内的全局模型应用自校正方法来降低分析误差。

### 2.3 仪器背景采集对近红外检测结果的影响

间隔下模型的性能相当, 差异在统计上不明显。因此为提高采集速度确定该仪器的采集间隔为 16 nm。

### 2.2 开机时长对近红外检测结果的影响

控制室内温度在 25 摄氏度左右, 对 O4Y4487 号样品(总糖、总氮、尼古丁化学值含量分别为 37.15%, 1.88%, 2.97%) 经压样处理后, 仪器不同的开机时间对该样品进行重复测量 3 次的结果见表 2。

仪器基线漂移等系统变化较大时会对近红外检测结果产生影响, 特别是对含量较低的组分模型, 其影响情况见表 4, 重新进行基线校正后能提高近红外检测结果的可靠性。如果每个样品进行测试前都进行一次基线校正则会浪费大量时间, 而仪器基线漂移是与外界环境等各种因素有关的, 其波动程度与时间不成严格比例, 因此一般的近红外仪器只能凭经验在测试样品间隔内进行重新测试背景, 具有一定的不确定性和采集背景时间上的浪费。该仪器在测试完样品后, 其参比会自动放在测量通道上, 软件中并实时显示最后一个波长处的背景吸光度值(即仪器某个波长点处基线的变化), 根据该值的变化情况可指导使用人员进行仪器背景的重新测量。

**Table 4 Influence of instrument background scanning on NIR results**

成分名称	背景吸光度 > 0.005 预测误差	背景吸光度 < 0.002 预测误差
总糖	1.93	1.69
总氮	0.34	0.19
尼古丁	0.70	0.15

## 3 结论与讨论

通过以上研究, 可以得出: (1) 仪器 16 nm 分辨率下, 8, 16 nm 的光谱数据采集间隔对近红外定量分析的影响不大, 为提高采集速度可确定仪器的采集间隔为 16 nm; (2) 仪器自检预热完毕后可直接进行测量; (3) 建立包含开机时长因素在内的模型, 具有基线漂移提示功能以确定仪器背景采集频率的措施可降低分析误差, 提高检测结果的准确度。(4) 1300~2100 nm 的光谱范围、16 nm 分辨率、信噪比( $S/N$ )  $\geq 1000$  等仪器条件下能满足一般品质分析的要求, 用该仪器进行低含量组分的定量分析以及定性模式识别分析等的可

行性还有待于进一步研究。

强教授、张录达教授等的悉心审阅和指导, 在此表示衷心的感谢和敬意。

致谢: 本论文承蒙得到陆婉珍院士、严衍禄教授、蒋士

感谢和敬意。

### 参 考 文 献

- [1] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等). Technology of Modern Near-Infrared Spectral Analysis(现代近红外光谱分析技术). Beijing: China Petroleum Press(北京: 中国石化出版社), 2000. 4.
- [2] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, ZHANG Lu-da(严衍禄, 赵龙莲, 张录达). Basis of Near-Infrared Spectral Analysis and Its Application(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 1.
- [3] Martin K A. Applied Spectroscopy Reviews, 1992, 27(4): 325.
- [4] ZHANG Lu-da, ZHAO Li-li, ZHAO Long-lian, et al(张录达, 赵丽丽, 赵龙莲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1227.
- [5] LI Jun-hui, et al(李军会, 等). Modern Scientific Instruments(现代科学仪器), 2005, (1): 17.
- [6] ZHAO Li-li, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(赵丽丽, 赵龙莲, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 41.
- [7] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(严衍禄, 赵龙莲, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 777.
- [8] SHI Shi-lin, et al(石师林, 等). Journal of Beijing Agriculture University(北京农业大学学报), 1990, 16(supplement): 67.
- [9] MA Xiang, WANG Yi, WEN Ya-dong, et al(马翔, 王毅, 温亚东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 444.

## Influence of Spectrometer Scanning Requirements in Homemade Grating Diffuse NIR Instrument on NIR Veracity

QIN Xi-yun<sup>1</sup>, LI Jun-hui<sup>2\*</sup>, YANG Yu-hong<sup>1</sup>, CAI Gu-min<sup>2</sup>

1. Yunnan Tobacco Science Research Institute, Yuxi 653100, China

2. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100094, China

**Abstract** The influence of instrument parameters, such as scan interval, length of instrument run, frequency of scan background *etc.*, on NIR veracity was studied with a homemade grating diffuse NIR instrument using Yunnan flue-cured tobacco. Results showed that scan interval, such as 8 nm or 16 nm, had no evident influence on NIR quantitative analysis. To improve scan speed, the scan interval the authors decided to use was 16 nm. NIR model was set up which could revise the influence of the length of instrument run. This instrument can clue on baseline shift to decide the frequency of background scanning, which can deduce NIR analysis error and improve NIR veracity.

**Keywords** NIR; Flue-cured tobacco; Scan parameters; Scan interval

(Received May 19, 2006; accepted Oct. 15, 2006)

\* Corresponding author