

近红外光谱法快速测定啤酒中乙醇的含量

陆道礼, 林松, 陈斌

(江苏大学生物与环境工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 建立快速测定啤酒中乙醇含量的近红外光谱法(NIR)。采用傅立叶变换近红外光谱法(FT-NIR), 在近红外区域(750~2500 nm)利用逐步回归分析的方法测定啤酒中乙醇的含量, 并将傅立叶变换近红外光谱对未知样品的预测结果与气相色谱法的测定结果进行比较。结果: 选择 6 个波数点时其最大相关系数为 0.994, 预测平均相对误差为 4.529%, 预测误差标准差为 0.163。结论: 利用近红外光谱检测啤酒中乙醇含量的方法是可行的, 可以替代常规的理化分析。

关键词: 分析检测; 近红外光谱; 啤酒; 逐步回归分析; 乙醇含量

中图分类号: TS261.7; O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-9286(2005)04-0087-03

Rapid Determination of Alcohol Content in Beer by FT-NIR

LU Dao-li, LIN Song and CHEN Bin

(College of Biological Environmental of Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: The purpose of this study was to establish a new NIR method for determination of alcohol content in beer. Study methods were as follows: rapid determination of alcohol content in beer by FT-NIR (750~2500 nm) with stepwise regression, and the forecast of FT-NIR were compared with the capacity determined by GC. Study results were the following: the maximum correlation coefficient was 0.994, the forecast average relatively error as 4.529%, and the forecast error standard deviation was 0.163 when six waves were chosen. At last, we could reach a conclusion that the method of NIR, in stead of routine lab analysis, was feasible in the determination of alcohol content in beer. (Tran. by YUE Yang)

Key words: determination; FT-NIR; beer; stepwise regression; alcohol content

近红外光是波长范围 750~2500 nm (波数范围 13330~4000 cm^{-1}) 之间的电磁波。本谱区是于 1800 年被 Herschel 所发现的^[1]。它包含基频振动大于 2000 cm^{-1} 基团的合频和多级倍频的信息, 可用于含有这些基团的有机物以及在这些有机物结合的无机物的分析^[2]。由于物质在近红外光谱区的吸收弱, 光入射样品深, 信息量丰富, 所以近红外光谱可用于固体、液体和气体的分析, 具有快速、简单、低消耗和非破坏性的优点^[3]。

在乙醇含量的测定中, 有许多方法可以采用, 有折光法、比重瓶法、氧化法、比色法、沸点下降法、酶法以及气相色谱法等, 然而对特定产品中乙醇含量的测定, 由于所要求的精度不同, 因此并不是每一种方法都可以被广泛采用^[4]。目前测定啤酒中乙醇的方法主要是采用比重瓶法、气相色谱法、啤酒自动分析仪等方法检测。比重瓶法是一种较为经典的检测方法, 使用的设备简单, 易于普及。但操作烦琐, 时间较长, 且 20 $^{\circ}\text{C}$ 的指定温度也较难

把握。气相色谱法、啤酒自动分析仪都是利用仪器法, 它省去了传统方法的蒸馏与手工测定比重等烦琐操作, 且分析方法准确, 但速度上仍然不够快。近红外光谱快速检测也是一种仪器分析法, 只需要 2 min 左右就可以得出结果, 而且可以同时测定几种成分。如果实现在线检测, 则可以随时了解啤酒的发酵过程。

1 实验部分

1.1 仪器

WQF-400N 型傅立叶快速变换近红外光谱分析仪 (北京第二光学仪器厂), 探测器采用硫化铅 (PbS) 5 mm 玻璃样品池, HP5890 气相色谱仪。

1.2 样品来源及基础数据的测定

本研究在 2003 年 1 月份在市场上共采购 56 个样品, 样品的乙醇含量通过气相色谱检测。将 56 个样品分成 2 组, 随机抽取其中 36 个样品作为定标样品集, 用于

收稿日期: 2004-09-10

作者简介: 陆道礼 (1967-), 男, 工程师, 从事近红外光谱分析技术的应用研究, 发表论文数篇。

进行定标方程的求解;另外20个样品为预测样品集,用于对定标方程的验证。

1.3 光谱的采集

近红外光谱检测采用蒸馏水为本底,每次检测样品光谱时重新检测本底,样品和本底各用一个比色皿(光程5 mm),不混淆。根据预备实验,光谱仪的系统参数采用分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数64次,光源电压5 V,扫描范围 $8000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$,对测定的56个啤酒样品的光谱,每个样品的透射光谱检测3次,以保证3次光谱检测中的最大相对误差小于2%。3次光谱检测的平均值作为最终光谱数据。图1是某一品牌啤酒在近红外光谱仪上采集的光谱图。

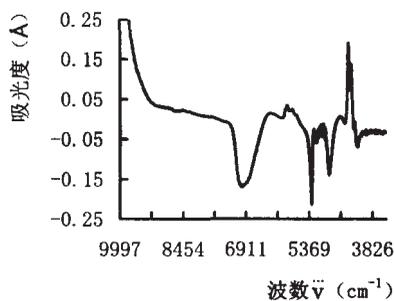


图1 青岛啤酒样品的近红外光谱图

2 数据处理

2.1 逐步回归分析

对样品某一组分而言,吸光度与浓度之间并不是简单的线性关系,简单使用朗伯-比尔定律一般会产生较大的计算误差。一般采用逐步回归、主成分回归和偏最小二乘回归等化学计量学方法建立待测指标与光谱数据之间的数学模型,然后利用该模型来预测未知样品中有关组分的含量,经过多种方法误差分析的比较,采用逐步回归分析的方法较好^[5]。逐步回归分析方法是一种自动地从众多的影响因变量Y的因素中挑选对因变量Y贡献大的自变量X,在它们和Y的观测数据基础上建立“最优”的回归方程的方法。

本研究以36个样品(定标集样品)在每个波数点的吸光度的原始光谱数据、一阶导数光谱数据的前8个逐步回归的光谱变量与相应的啤酒乙醇气相色谱值进行逐步回归建模分析,以最大相关系数和最小误差标准差为原则,综合选取啤酒中乙醇的特征吸收光谱波数点。逐步回归分析结果见表1,表2。

从回归分析表中可以看出,采用7个

波数点时相关系数就可以达到最大,但此时误差标准差反而略有增大,综合分析后,我们采用了6个波数点进行逐步回归,得到回归方程如下:

①原始吸收光谱:

$$Y=0.062+15.075X_1-12.260X_2-16.227X_3+15.534X_4-6.756X_5+0.800X_6$$

式中:

X——各个波数点处的吸光度值;

Y——啤酒乙醇含量的近红外光谱检测值。

②一阶导数吸收光谱:

$$Y=0.070-29.696X_1+228.969X_2+0.591X_3-159.582X_4+114.249X_5-3.920X_6$$

式中:

X——各个波数点处的一阶导数光谱值;

Y——啤酒乙醇含量的近红外光谱检测值。

2.2 定标方程检验

利用回归方程对20个预测样品集进行预测,将预测结果和气相色谱值进行相关分析,结果见表3,图2和图3。

原始吸收光谱(入选6个波数点):

$$Y=1.0144X-0.1983, \text{ 相关系数 } 0.962, \text{ F 检验值 } 265.52.$$

一阶导数光谱(入选6个波数点):

$$Y=0.9884X-0.1006, \text{ 相关系数 } 0.965, \text{ F 检验值 } 382.67.$$

式中Y为气相色谱值,X为光谱检测值。取0.05的水平下 $F_{0.05}(1,20-2)=247$,由F检验值可见,上述两方程都高度相关。而且利用一阶导数光谱进行建模和回归分析,效果都要比原始吸收光谱好,其原因主要是因为

表1 原始吸收光谱逐步回归分析结果

项目	自变量个数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
入选波数点(cm^{-1})	4416	4536	4381	4439	5407	5295	4848	5415
定标方程相关系数	0.907	0.948	0.963	0.971	0.983	0.990	0.991	0.991
定标平均相对误差(%)	11.624	8.211	6.533	5.521	4.752	4.284	4.183	4.122
定标误差标准差	0.382	0.276	0.222	0.190	0.167	0.150	0.148	0.146
预测平均相对误差(%)	9.648	8.021	7.084	6.263	5.372	4.964	5.162	5.780
预测误差标准差	0.328	0.277	0.247	0.221	0.194	0.180	0.192	0.196

表2 一阶导数吸收光谱逐步回归分析结果

项目	自变量个数							
	1	2	3	4	5	6	7	8
入选波数点(cm^{-1})	4320	5986	5311	5878	5712	4516	5245	6055
定标方程相关系数	0.934	0.972	0.983	0.99	0.993	0.994	0.995	0.995
定标平均相对误差(%)	10.158	6.184	4.571	3.752	3.281	2.973	2.728	2.678
定标误差标准差	0.329	0.205	0.153	0.128	0.113	0.103	0.079	0.078
预测平均相对误差(%)	10.782	9.364	7.823	6.457	5.371	4.529	4.612	5.264
预测误差标准差	0.360	0.317	0.267	0.224	0.191	0.163	0.178	0.186

表3 预测结果

样品号	气相色谱值	原始光谱检测值	误差	一阶导数光谱检测值	误差
1	2.984	2.986	0.002	2.831	-0.153
2	3.198	3.023	-0.175	2.950	-0.248
3	3.168	2.869	-0.299	2.929	-0.239
4	3.620	3.494	-0.126	3.541	-0.079
5	2.713	2.715	0.002	2.516	-0.197
6	3.076	2.773	-0.303	2.941	-0.135
7	3.379	3.140	-0.239	3.214	-0.165
8	3.508	3.366	-0.142	3.297	-0.211
9	2.969	2.758	-0.211	2.875	-0.094
10	3.066	2.836	-0.230	2.905	-0.161
11	2.687	2.539	-0.148	2.525	-0.162
12	3.310	3.173	-0.137	3.094	-0.216
13	3.713	3.618	-0.095	3.718	0.005
14	3.148	2.915	-0.233	2.954	-0.194
15	3.129	3.130	0.001	3.021	-0.108
16	2.550	2.416	-0.134	2.558	0.008
17	2.659	2.508	-0.151	2.664	0.005
18	2.907	2.677	-0.230	2.639	-0.268
19	3.274	3.058	-0.216	3.300	0.026
20	3.631	3.632	0.001	3.476	-0.155

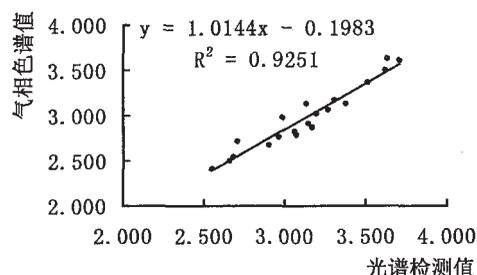


图2 原始吸收光谱检测值与气相色谱值相关分析

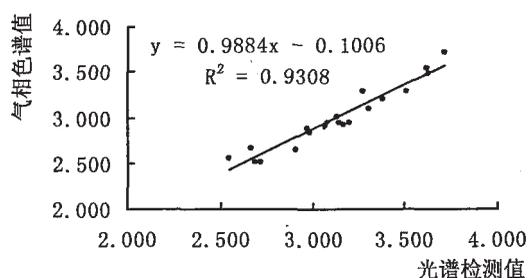


图3 一阶导数光谱值与气相色谱值相关分析

一阶导数光谱可以消除仪器检测时由于各种原因而引起的系统平行误差。

3 结果与讨论

3.1 在本次试验中吸收光谱经逐步回归分析后得到啤酒中乙醇的6个特征吸收峰的位置及其相应的回归方程,从整个回归及其预测精度来看,一阶导数光谱要优于原始吸收光谱,回归后的最大相关系数为0.994,预测平均相对误差为4.529%,预测误差标准差为0.163,可以认为利用近红外光谱检测啤酒中乙醇含量的方法是可行的,可以替代常规的理化分析。由于近红外光谱技术具有实时、快速的特点,易于实现生产过程质量的在线控制,因而具有广泛的应用前景。

3.2 由于在近红外光谱区域,有机元素的吸收光谱存在较多的重叠现象,所以对近红外光谱数据处理直接关系到检测精度,不同的数据处理方法会得到不同的检测精度。下一步的工作重点是对数据处理方法的选择作进一步的研究,以期数据更加精确和可靠。

3.3 由于在近红外光谱分析的实际应用中,模型训练和现场测量应用时的测量条件(如温度、地点、仪器特性等因素)不可能保持完全一致,因此欲使所建立的模型不仅精度高、而且稳定性好,需要在模型训练的过程中,将测量条件变化所引起的样品光谱变化信息也同时参与模型训练,提高模型的抗干扰能力。而这需做进一步的研究。

参考文献:

- [1] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京:科学技术出版社,1994:251.
- [2] 冯新沪,史永刚.近红外光谱及其在石油产品分析中的应用[M].北京:中国石化出版社,2002.
- [3] 陈斌.液态食品品质的近红外光谱分析技术[D].江苏理工大学,2001,10.
- [4] 邵法都,等.用比色法测定啤酒中的酒精度[J].酿酒,1999,(2):98.
- [5] 林松.近红外光谱分析技术在啤酒酒精精度检测中的应用[J].江苏大学学报,2004(6):22.

中国酿酒工业协会白酒分会理事会在京召开



本刊讯:中国酿酒工业协会白酒分会理事会于2005年3月19日在北京召开,参会代表200余人。会议由白酒分会负责人赵建华同志组织,第三届新当选理事长王延才同志、副理事长兼秘书长王琦同志参加了会。会上理事长王延才同志宣读了中国酿酒工业协会白酒分会2004年工作报告并作了重要讲话,同时听取了广东省酒类行业协会会长朱思旭同志的发言,朱思旭同志从3个部分介绍、分析和总结了广东酒类市场和协会工作。会议最后安排、组织按地区分组对理事长王延才同志的讲话及2005年白酒行业的工作要点进行认真讨论,并希望大家提出更好的建议,齐心协力,共同把协会工作做好。(莹子)