

近红外光谱法分析慈竹物理力学性质的研究

刘君良, 孙柏玲, 杨忠

中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

摘要 采用近红外光谱法对慈竹密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度进行快速预测。利用反向区间偏最小二乘法(BiPLS)优选光谱区间, 建立原始光谱和不同预处理(一阶微分、二阶微分、卷积平滑和归一化处理)光谱分析模型, 同时应用偏最小二乘法(PLS)在全谱范围350~2 500 nm建立各光谱分析模型, 并对所建模型进行比较分析。结果表明: 同全谱 PLS 模型相比, BiPLS 能够有效选择光谱区间, 并且提高模型预测精度, 其中, 密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度分别选用归一化处理光谱、二阶微分光谱和一阶微分光谱, BiPLS 将全光谱分别划分为 30, 20 和 30 个区间时, 建立的密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度 BiPLS 模型预测效果最好, 预测模型相关系数(R)分别为 0.85, 0.88 和 0.88, 预测标准差(RMSEP)分别为 0.052 4, 0.018 5 和 0.029 2, 表明近红外光谱法可以实现慈竹物理力学性质的预测。

关键词 近红外光谱法; 反向区间偏最小二乘法; 慈竹; 物理力学性质

中图分类号: O369 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0647-05

引言

竹材是工程结构材料的理想原料, 具有强度高、韧性好、硬度大、比重小和性能稳定的特点^[1,2]。慈竹(*Neosinocalamus affinis* Keng)属禾本科、慈竹属, 中型丛生竹类, 杆高 5~10(15)m, 直径 3~6(9)cm, 节间长 15~30 cm, 杆壁薄, 厚为 3~6 mm, 是优良的材用、篾用和纸浆纤维原料, 在纤维板、胶合板和制浆造纸等工业生产中具有广泛的应用^[1]。竹材物理力学性质作为重要的材性指标, 周芳纯^[3]研究了慈竹密度变异规律: 竹杆自基部至稍部, 密度逐渐增大; 同一高度竹材, 竹壁外侧密度比中部和内部大; 1~6 年生慈竹密度逐步提高, 5~8 年生稳定在较高的水平上, 8 年生以后有所下降。同时, 周芳纯^[4]也对慈竹顺纹抗拉强度和弹性模量进行了有节和无节的径向上分层研究, 结果表明慈竹(无论有节或无节)抗拉强度和弹性模量竹壁外侧都大于内侧。目前对于慈竹物理力学性质的研究多基于常规实验方法, 通过加工大量的材性指标试件, 进行物理力学性能测定, 然而该过程费时、费力、工作量大。因此, 当前研究尝试用近红外光谱技术建立慈竹物理力学性质预测模型, 以期为慈竹的有效合理利用提供快速的反馈信息。

近红外光谱(near infrared spectroscopy, 简称 NIRS)技术是 20 世纪 90 年代以来发展最快的光谱分析技术, 其将光

谱测量技术和化学计量学有机结合, 被誉为分析的巨大^[5]。在林业科学的研究中, 国内外一些学者已利用近红外光谱技术对木材密度^[6]、体积干缩性^[7]、抗弯强度^[8]、抗弯弹性模量^[9]等物理力学性质指标进行了大量的预测研究, 并获得了较好的结果。与木材相比, 竹材具有截然不同的解剖构造, 径向上维管束成不规则分布, 使其物理力学性质在径向上存在较大的变异, 国内余雁^[10]等探讨了毛竹气干密度的 NIR 采谱方式, 并对毛竹气干密度进行了预测, 然而, 对于其他竹种物理力学性质的近红外预测研究, 国内外还未见报道。本研究应用近红外光谱技术对慈竹密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度物理力学性质进行分析预测, 选用一阶微分、二阶微分、卷积平滑和归一化处理方法对原始光谱进行预处理, 并用偏最小二乘法(PLS)和反向区间偏最小二乘法(BiPLS)分别在全谱范围和 BiPLS 优化后的光谱区间建立原始光谱和各预处理光谱的数学模型, 进行比较分析, 得到理想预测模型, 实现了慈竹物理力学性质的近红外预测。

1 材料与方法

1.1 试验材料

慈竹试材采自四川成都邛崃市水口镇柿坪村, 其地处东经 103°26', 北纬 30°46', 属于亚热带季风气候, 年平均气温 13 °C。试验中, 取 3 个竹龄(3 年生到 5 年生), 每个竹龄各

收稿日期: 2010-04-22, 修订日期: 2010-07-18

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题(2006BAD19B0704)资助

作者简介: 刘君良, 1961 年生, 中国林业科学研究院木材工业研究所研究员 e-mail: liujunliang@caf.ac.cn

12 株, 共 36 株。从每株慈竹基部 1.5 m 处取两节竹筒, 在东、南、西、北方向分别劈制宽度为 15 mm 的竹条各一根, 去除竹青和竹黄。竹条由下而上, 分别加工密度试件 20 mm × 10 mm × 2 mm(纵向×弦向×径向)、抗弯强度试件 45 mm × 10 mm × 2 mm(纵向×弦向×径向)和顺纹抗拉强度试件, 各 144 个, 对于顺纹抗拉强度试件, 先加工成 280 mm × 10 mm × 2 mm(纵向×弦向×径向)试件, 并在试件中部 60 mm 有效部位进行近红外光谱采集, 之后按国家标准《竹材物理力学性质试验方法》(GB/T 15780—1995)加工成顺纹抗拉强度试件。

1.2 近红外光谱采集

采用美国 ASD 公司生产的 LabSpec® Pro 光谱仪, 光谱波长范围为 350~2 500 nm。先将试样放置于温度(20±

2)℃、相对湿度(65±5)%的恒温恒湿箱中, 调整试样含水率约为 12%的平衡状态。再用两分叉光纤探头采集试样靠近竹青和竹黄两个弦切面的近红外光谱, 光纤探头垂直样本表面, 每个表面均匀采集三个点, 并求平均。每个光谱由 30 次扫描平均所得, 扫描光斑直径为 5 mm。

1.3 物理力学性质测定

按照国家标准《竹材物理力学性质试验方法》(GB/T 15780—1995)测定慈竹密度和顺纹抗拉强度以及《纤维增强塑料弯曲性能试验方法》(GB/T 1449—2005)测定慈竹抗弯强度^[1]。在各指标试件数目 144 个中, 随机抽取 2/3 试样作为校正集(96 个), 建立校正模型, 剩余 1/3 试样作为预测集(48 个), 不参与建模, 对模型进行验证, 各样本集物理力学指标测定统计结果如表 1 所示。

Table 1 Statistical description of physical and mechanical properties of *N. affinis*

Physical and mechanical properties	Sample set	Maximum	Minimum	Mean	SD/%
Density/(g·cm ⁻³)	Calibration set	0.96	0.54	0.72	11.18
	Prediction set	0.95	0.58	0.68	9.85
Modulus of rupture/GPa	Calibration set	0.30	0.06	0.14	4.25
	Prediction set	0.23	0.06	0.13	3.57
Tensile strength parallel to grain/GPa	Calibration set	0.41	0.11	0.26	5.89
	Prediction set	0.39	0.12	0.25	6.13

1.4 多元数据分析及模型建立

采用美国 ASD 公司的 Viewspecpro 和瑞典 CAMO 公司的多变量统计软件 Unscramber 对近红外光谱数据进行预处理, 再选用 Nørgaard^[12] 等开发的反向区间偏最小二乘法(backward interval partial least squares, BiPLS)程序, 在 MATLAB 中用交互验证方法建立 BiPLS 分析模型。对建立的模型, 用相关系数(*r*)、交互验证均方根(RMSECV)和预测标准差(RMSEP)指标进行评价。

偏最小二乘法(partial least squares, PLS)通常在整个光谱区间进行模型建立, 而 BiPLS 是将整个光谱区间分为 *n* 个等宽的区间, 每次剔除一个区间, 以剩下的 *n*-1 个区间建立模型, 并计算 RMSECV, 通过比较各个模型的 RMSECV 值来选择首先剔除的区间, 然后在剩下的区间中继续进行同样的计算, 直到剩下一个区间为止, 以 RMSECV 值为各模型精度评价指标, 选择 RMSECV 值最小的区间组合建立模型^[13]。

2 结果与讨论

2.1 慈竹近红外光谱

图 1 为同一试件靠近竹青和竹黄的两个内外弦切面近红外光谱图。由图可以看出, 靠近竹青的外表面吸收强度大于靠近竹黄的内表面, 其主要由于径向上竹材密度存在较大变异, 由竹黄到竹青维管束密度逐渐增大, 进而竹材密度也随之增大, 故近红外光谱吸收增强。因此, 在模型建立时, 采用内外表面近红外光谱的平均光谱进行模型建立, 来提高模型的预测精度^[10]。同时, 由于竹材竹青表面具有蜡质层、角

质层和大、小微突等表面形态构造, 竹黄表面也凹凸不平, 这均对近红外漫反射光谱吸收以及模型建立具有不同程度的影响, 因此, 试验中, 对于小径竹慈竹物理力学试件, 均去除了竹青和竹黄, 并进行定厚加工, 使采谱表面平整, 同时减小了径向变异, 使光谱同慈竹物理力学性质相关性提高。

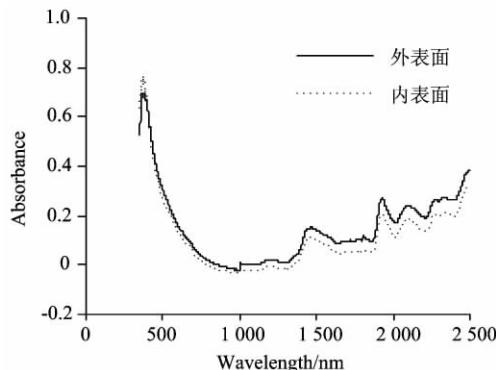


Fig 1 NIR spectra of *N. affinis*

2.2 光谱数据预处理

由于仪器的随机噪声、测定环境背景以及慈竹试件表面粗糙度不同等因素的影响, 导致光谱基线偏移和光散射, 需要对样本光谱进行预处理。不同的预处理方法对所建模型精度具有不同程度的影响, 本文采用四种光谱预处理方法: 一阶微分(1st derivative)和二阶微分(2nd derivative)主要用来消除基线漂移和平缓背景干扰, 卷积平滑(S-G smoothing)主要滤除高频噪声和归一化处理(standard normalized variate, SNV), 主要消除散射光的影响^[14]。

2.3 模型建立

在全光谱范围 $350\sim2500\text{ nm}$, 利用偏最小二乘法(PLS)分别建立一阶微分光谱、二阶微分光谱、卷积平滑光谱和归一化处理光谱的慈竹密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度校正模型; 同时, 用反向区间偏最小二乘法(BiPLS)对四种

预处理光谱的全谱2151个变量分别划分20, 30和40个区间, 进行建模光谱变量优选并建立校正模型。分析比较各校正模型相关系数(r)和交互验证均方根(RMSECV), 得到全谱和不同区间数划分的各物理力学性质较优模型, 结果如表2所示。

Table 2 Calibration results of *N. affinins* physical and mechanical properties using PLS and BiPLS

Physical and mechanical properties	Number of intervals	Modeling methods	Pretreatment methods	r	RMSECV
Density	1	PLS (Full spectrum)	1st derivative	0.81	0.0643
	20	BiPLS(selected into nine intervals)	SNV	0.84	0.0627
	30	BiPLS(selected into sixteen intervals)	SNV	0.85	0.0599
	40	BiPLS(selected into ten intervals)	1st derivative	0.84	0.0605
Modulus of rupture	1	PLS (Full spectrum)	SNV	0.85	0.0227
	20	BiPLS(selected into nine intervals)	2nd derivative	0.88	0.0202
	30	BiPLS(selected into eight intervals)	S-G smoothing	0.87	0.0211
	40	BiPLS(selected into five intervals)	S-G smoothing	0.87	0.0211
Tensile strength parallel to grain	1	PLS (Full spectrum)	SNV	0.79	0.0364
	20	BiPLS(selected into six intervals)	1st derivative	0.84	0.0321
	30	BiPLS(selected into eight intervals)	1st derivative	0.85	0.0313
	40	BiPLS(selected into sixteen intervals)	S-G smoothing	0.84	0.0317

由表2可见, 采用BiPLS对全谱变量优化后, 建立的各物理力学性质校正模型预测精度均高于全谱范围建立的PLS模型。其中, 原始光谱经归一化处理后, BiPLS将全光谱划分为30个区间, 建立的密度校正模型 r 值为0.85、RMSECV值为0.0599, 预测效果最好; 对于抗弯强度, 原始光谱经二阶微分处理后, BiPLS将全光谱划分为20个区间, 建

立的校正模型 r 值为0.88, RMSECV值为0.0202最小; 顺纹抗拉强度最优模型为BiPLS将全光谱划分为30个区间, 建立一阶微分光谱的校正模型, r 值为0.85, RMSECV值为0.0313最小, 三个物理力学性质指标最佳模型BiPLS选择的光谱区间组合如图2所示。

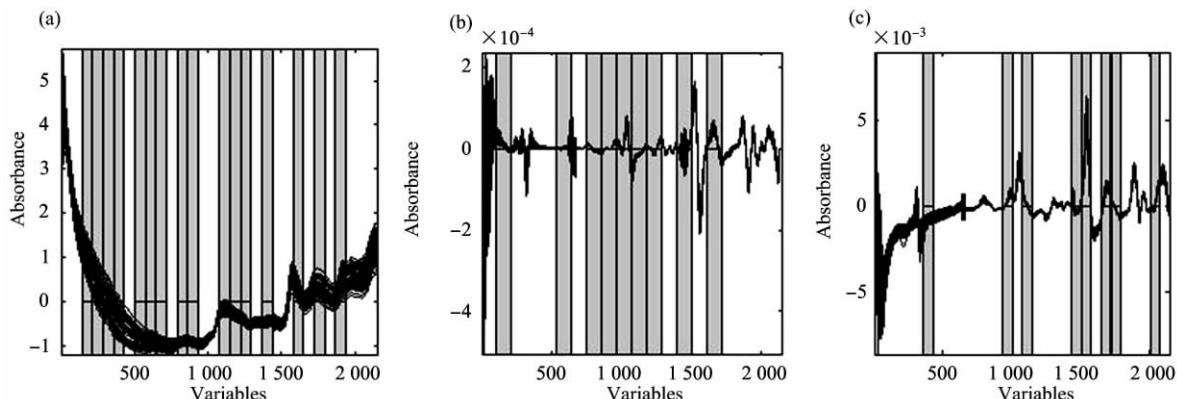


Fig. 2 Optimal spectrum regions selected by BiPLS after pretreatment

(a): Density (after SNV); (b): Modulus of rupture(after 2st derivative);
(c): Tensile strength parallel to grain (after 1st derivative)

近红外光谱与慈竹物理力学性质相关性分析, 首先由慈竹近红外光谱可以看出, 近红外光谱主要反映慈竹化学成分信息, 并且随密度增加光谱吸收逐渐增强, 而竹材密度与其细胞壁密度和空隙度直接相关, 竹材细胞壁主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其成分很大程度决定细胞壁密度, 进而影响竹材的整体密度, 因此, 竹材密度同近红外光谱具有间接的相关性。对于竹材力学性质, 国内相关研究表明竹材顺纹抗拉强度和弦向抗弯强度与竹材化学成分相关^[15],

Suzuki等^[16]认为随着竹材不断成熟和木质化, 木质素不断沉积于微细纤维之间, 粘结加固纤维, 进而增加竹材的力学性能, 所以竹材力学性质与近红外光谱也存在间接的相关性。在木材物理力学性质近红外预测中, NIR光谱对木材密度、弯曲强度(MOR)和弹性模量(MOE)预测相关系数都在0.8以上^[8,17,18]。本研究中, 慈竹密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度BiPLS最佳校正模型 r 值也均在0.85以上, 同时RMSECV值较小。

2.4 模型验证

建立校正模型后,用预测集对模型进行验证,对所建模型的实际预测能力进行检验。将密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度预测集分别代入相应的BiPLS最佳校正模型,进行分析预测,结果如图3所示。密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度三

个预测模型的相关系数(r)分别为0.85,0.88和0.88,预测标准差(RMSEP)分别为0.0524,0.0185和0.0292,说明这三个物理力学性质指标的预测值与实测值接近,预测模型的实测能力较好。

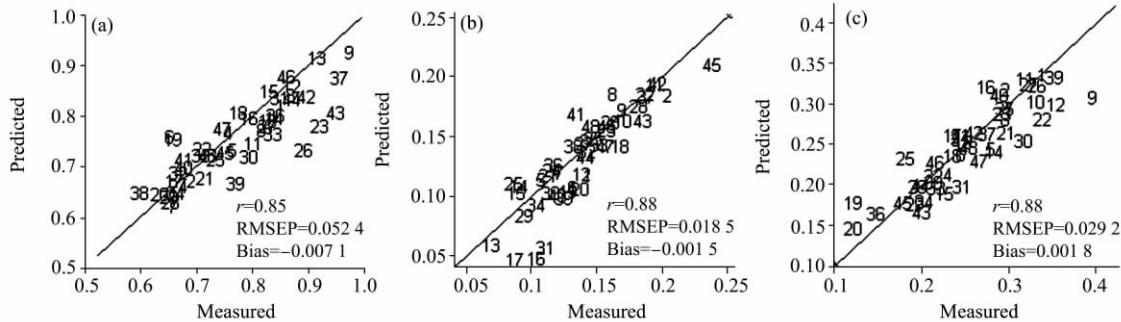


Fig. 3 Correlation between NIR predicted values and actual values of density (a), modulus of rupture (b) and tensile strength parallel to grain (c) of BiPLS prediction models

3 结 论

本文采用近红外光谱技术快速、无损预测慈竹的物理力学性质。研究表明,通过对原始光谱进行预处理和BiPLS优选建模光谱区间所建立的慈竹密度、抗弯强度和顺纹抗拉强度近红外模型均获得了较好的预测效果,优于全谱范围建立

的PLS模型,其最佳BiPLS预测校正模型相关系数(r)分别达到0.85,0.88和0.88,预测标准差(RMSEP)分别为0.0524,0.0185和0.0292,证明近红外光谱技术结合化学计量学方法预测慈竹物理力学性质是可行的。同时,本研究也为近红外光谱技术在竹材物理力学性质预测中的进一步应用提供参考和借鉴。

References

- [1] JIANG Ze-hui(江泽慧). Bamboo and Rattan in the World(世界竹藤). Shenyang: Liaoning Science and Technology Publishing House(沈阳:辽宁科学技术出版社), 2002. 4.
- [2] XIAN Xing-juan, XIAN Ding-guo(冼杏娟,冼定国). Journal of Bamboo Research(竹子研究,汇刊), 1990, 9(3): 10.
- [3] ZHOU Fang-chun(周芳纯). Bamboo Research(竹类研究), 1998, (1): 195.
- [4] ZHOU Fang-chun(周芳纯). Bamboo Research(竹类研究), 1991, (1): 45.
- [5] McClure W F, Crowell B, Stanfield D L, et al. J. Near Infrared Spectrosc., 2002, 10(3): 177.
- [6] Via B K, Shupe T F, Groom L H, et al. J. Near Infrared Spectrosc., 2003, 11(5): 365.
- [7] Taylor A M, Baek S H, Jeong M K, et al. Wood and Fiber Science, 2008, 40(2): 301.
- [8] Thumm A, Meder R. J. Near Infrared Spectrosc., 2001, 9(1): 117.
- [9] YU Hua-qiang, ZHAO Rong-jun, FU Feng, et al(虞华强,赵荣军,傅峰,等). Journal of Northwest Forestry University(西北林学院学报), 2007, 22(5): 149.
- [10] YU Yan, JIANG Ze-hui, WANG Ge, et al(余雁,江泽慧,王戈,等). Journal of Beijing Forestry University(北京林业大学学报), 2007, 29(4): 80.
- [11] YU Wen-ji, YU Yang-lun, JIANG Ze-hui(于文吉,余养伦,江泽慧). Journal of Northeast Forestry University(东北林业大学学报), 2006, 34(4): 3.
- [12] Nørgaard L, Saudland A, Wagner J, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54: 413.
- [13] LIU Bing, BI Kai-shun, SUN Li-xin, et al(刘冰,毕开顺,孙立新,等). World Science and Technology-Modernization of Traditional Chinese Medicine(世界科学技术—中医药现代化), 2009, 11(3): 388.
- [14] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄,赵龙莲,韩东海,等). The Base and Application of Infrared Spectrum Analysis(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. 98.
- [15] LIU Li, YU You-ming, LIN Xin-chun, et al(刘力,愈友明,林新春,等). Journal of Zhejiang Forestry Science and Technology(浙江林业科技), 2006, 26(2): 19.
- [16] Suzuki K, Itoh T. Trees, 2001, 15(3): 137.
- [17] Schimleck L R, Evans R, Matheson A C. J. Wood Sci., 2002, 48(2): 132.

[18] Via K B, Chi-Leung S, Shupe T F, et al. J. Near Infrared Spectrosc., 2005, 13(4): 201.

Estimation of the Physical and Mechanical Properties of *Neosinocalamus affinis* Using Near Infrared Spectroscopy

LIU Jun-liang, SUN Bai-ling, YANG Zhong

Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

Abstract Near infrared spectroscopy was applied to rapidly predict density, modulus of rupture and tensile strength parallel to grain of *neosinocalamus affinis*. Backward interval partial least squares (BiPLS) was used to find the most informative spectrum ranges, and build models based on raw spectra and pretreated spectra, including first derivative spectra, second derivative spectra, Savitzky-Golay smoothing spectra and standard normalized variate spectra. And partial least squares (PLS) models were also developed in the whole wavelength range 350~2 500 nm. The results show that compared with PLS models, BiPLS could effectively find the optimal spectrum regions and improve the predictive ability of models. The optimal models of density, modulus of rupture and tensile strength parallel to grain were obtained through BiPLS method that separated the whole spectra pre-treated by standard normalized variate, second derivative and first derivative respectively into 20, 30 and 20 intervals. And the prediction models of density, modulus of rupture and tensile strength parallel to grain had correlation coefficient (r) 0.85, 0.88 and 0.88, as well as root mean standard error of prediction (RMSEP) 0.052 4, 0.018 5 and 0.029 2, respectively. The relation between NIR predicted values and actual values was good in all cases. Therefore, the experimental results demonstrated that NIR spectroscopy was promising for predicting the physical and mechanical properties of *neosinocalamus affinis*.

Keywords Near infrared spectroscopy; Backward interval partial least squares; *Neosinocalamus affinis*; Physical and mechanical properties

(Received Apr. 22, 2010; accepted Jul. 18, 2010)