

FT-NIR 光谱仪测定酒糟成分不同谱区范围对数学模型的影响

唐 利

(四川剑南春酒厂有限责任公司,四川 绵竹 618200)

摘 要: 通过使用 FT-NIR 光谱仪,探讨不同的近红外谱图范围分别对出入窖糟的各组分的影响,找到最佳的谱区范围,确定决定系数(R)和均方差(RMSECV),建立最优数学模型,确保检测数据准确可靠。

关键词: 分析方法; 谱区范围; 决定系数(R); 均方差(RMSECV)

中图分类号:TS262.3;TS261.4;O657.3;TP27 文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2012)04-0065-03

Effects of Different Spectral Range on Mathematical Model in the Determination of Distiller's Grains Compositions by FT-NIR Spectrometer

TANG Li

(Jian'nanchun Distillery Co.Ltd., Mianzhu, Sichuan 618200, China)

Abstract: The effects of different spectral range on each composition of distiller's grains were investigated through the use of FT-NIR spectrometer to find out the optimum spectral range and to determine R and RMSECV, and further to establish the optimized mathematical model to ensure reliable and accurate measured data. (Tran. by YUE Yang)

Key words: analytic methods; spectral range; determination coefficient (R); mean square error (RMSECV)

近红外光是指介于可见光与中红外光之间的电磁波,波长为 780~2526 nm 型(12800~39400)。物质分子中 C-H、N-H、O-H 和 C=O 等基团振动频率的合频与倍频吸收正好落在近红外区,信息量非常丰富,因此,近红外技术比较适合于分析与这些基团有直接或间接关系的成分。酒糟中的酸度、水分、残淀、残糖等物质都包含了这些基团,均可使用近红外对这些特征组分进行定量分析。

近红外光谱分析技术是二级分析方法,即必须建立近红外分析的模型对未知样品进行分析。近红外光谱分析的基本原理是:选择代表性的分析样品(如酒糟)组成建模样品集,用经典方法测定其中需分析组分或指标(如酸度、水分、淀粉和残糖等)的化学分析值;再将这些样品在近红外光谱仪上用规范的方法测定其近红外吸收光谱;使用化学计量学软件将这些样品的近红外光谱与其对应的化学分析值关联,得到此分析组分或指标的近红外分析模型。利用所建立组分或指标的模型预测未知样品的近红外光谱图,可以同时得到这些组分或指标(如酸度、水分、淀粉和残糖等)的近红外分析结果。对所建不同组分或指标的模型进行优化(包括选择与该组分或指标

相关的最佳谱区范围、最佳光谱预处理方法及最佳化学计量学参数),在优化模型的同时对其进行检验,以确保达到最优。检验模型最常用的方法是内部交叉检验,即是每次从建模样品集中依次剔除 n 个样品,用剩下的样品建立模型预测被剔除的 n 个样品。所有样品都被剔除并预测过,预测值与其化学分析值进行统计分析,主要考察预测值与化学分析值的决定系数(R)和均方差(RMSECV)等。本研究主要讨论不同谱区范围对模型质量的影响。

1 材料与方法

1.1 仪器、材料

布鲁克公司 MPA 型傅立叶变换近红外光谱仪(光谱分辨率:8 cm⁻¹,扫描次数:64 次)。

剑南春酒厂车间的出入窖下层糟,混匀。

1.2 方法

利用 1.1 的仪器、工作参数及布鲁克公司 OPUS 软件采集样品来源光谱,得到相应近红外漫反射吸收光度图。使用 OPUS 软件中 QUANT-2 近红外定量分析软件

收稿日期:2011-08-11

作者简介:唐利(1978-),学士学位,工程师,从事检验工作。

包(化学计量学算法为偏最小二乘法即PLS),对模型进行优化和处理。

1.3 建立数学模型的理论依据

在保证建模样品具有典型代表性的前提下,判别模型的“好坏”的依据是利用交叉证实对模型进行验证(交叉证实即每次剔除1个样品,再用其他样品建模预测该样品,交叉进行),它不但能估计模型的实际预测能力,还有利于检测校正集中的奇异点。利用预测值和化学分析值计算出决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)。即:

$$R^2 = \left[1 - \frac{\sum (Differ_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right] \times 100$$

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \sum (Differ_i)^2}$$

其中: $Differ_i$ 表示第*i*个样品的化学测定值和交叉证实测定值之差; y_i 是第*i*个样品的化学分析值; y_m 是所有样品的化学分析值的平均值; M 表示统计计量中的样品数。

由以上公式可以看出,如果样品组分的最大值和最小值之间差值越大,决定系数 R^2 越大。因此,在优化模型时对同一组分的同一组分,决定系数(R^2)越大和标准差(RMSECV)越小,得到的模型越好。

2 结果及模型优化

2.1 检测结果

2个样品的检测图谱见图1、图2。

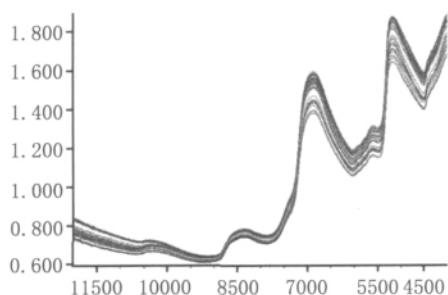


图1 入窖下层酒糟样品的近红外漫反射吸收光度图

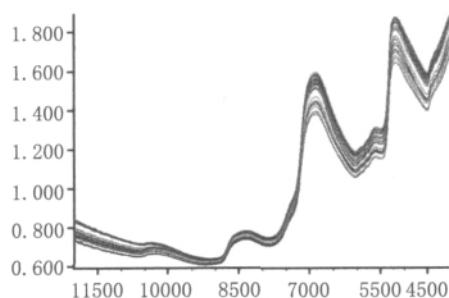


图2 出窖下层酒糟样品的近红外漫反射吸收光度图

表1 入窖下层酒糟各指标的数学模型优化

项目	谱区范围(cm^{-1})	决定系数(R^2)	标准差(RMSECV)
残余淀粉	10101.8~5446.3	87.45	0.635
	10163.5~5446.3	82.51	0.722
	7502.1~5446.3	85.21	0.654
	9735.4~4597.1	79.28	0.816
水分	10101.8~5446.3	97.1	0.569
	10240.7~7498.3	92.15	0.571
	10163.5~7498.3	90.51	0.63
	9735.4~7498.3	84.4	0.853
酸度	10225.2~5446.3	95.86	0.107
	10101.8~5446.3	94.55	0.109
	10163.5~5446.3	94.74	0.124
	6102~5774.1	83.47	0.184

表2 出窖下层糟各指标的数学模型优化

项目	谱区范围(cm^{-1})	决定系数(R^2)	标准差(RMSECV)
残余淀粉	10086.4~4246.7	93.28	0.441
	7502.1~4246.7	93.48	0.425
	10086.4~4597.7	92.69	0.472
	9828~5446.3	93.04	0.43
残糖	10086.4~4246.7	95.06	0.213
	10240.7~4246.7	95.35	0.211
	10086.4~4597.7	94.55	0.224
	9828~6098.1	94.35	0.241
水分	10086.4~5446.3	86.27	0.671
	10194.4~5446.3	86.32	0.653
	10086.4~7498.1	83.06	0.754
	9828~5446.3	83.02	0.726
酸度	10086.4~4246.7	95.71	0.144
	10240.7~4246.7	96.68	0.137
	10040.1~7498.3	93.1	0.164
	9828~4246.7	94.62	0.149

2.2 不同谱区范围与数学模型的关系

2.2.1 试验各组分谱区范围与化学模型的关系

在选定光谱预处理后,考察不同谱区范围对数学模型的影响。现研究4个不同谱区范围,对入窖下层酒糟的酸度、水分和残淀及对出窖下层酒糟的酸度、水分、残淀和残糖的数学模型进行优化,结果见表1、表2。

2.2.2 各组分最佳的谱区范围

通过对出入窖下层酒糟样品在不同谱图区进行的模型优化,最后得到酒糟入窖下层糟的酸度、水分和残淀的

最优数学模型及决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)的结果,见表3;出窖下层糟的酸度、水分、残淀和残糖的最优数学模型及决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)的结果见表4。

2.3 近红外光谱准确性验证

分别对5个出入窖糟样品进行对比试验,实验结果见表5。

表3 入窖糟各组分最优数学模型与光谱区范围

测定组分	谱区范围(cm^{-1})	决定系数(R^2)	标准差(RMSECV)
残余淀粉	10101.8~5446.3	87.45	0.635
水分	10101.8~5446.3	97.1	0.569
酸度	10225.2~5446.3	95.86	0.107

表4 出窖糟各组分最优数学模型与光谱区范围

测定组分	谱区范围(cm^{-1})	决定系数(R^2)	标准差(RMSECV)
残余淀粉	7502.1~4246.7	93.48	0.425
水分	10194.4~5446.3	86.32	0.653
酸度	10240.7~4246.7	96.68	0.137
残糖	10240.7~4246.7	95.35	0.211

表5 出入窖糟近红外光谱仪准确性结果

编号	酸度			淀粉			水分			残糖		
	预测值	化学值	绝对误差	预测值	化学值	绝对误差	预测值	化学值	绝对误差	预测值	化学值	绝对误差
1	3.5	3.46	0.04	12.8	12.5	0.3	61.5	61.8	0.3	1.5	1.5	0.0
2	3.8	3.82	0.02	13.0	13.2	0.2	60.8	60.6	0.2	1.8	2.0	0.2
3	4.05	4.1	0.05	12.0	12.3	0.3	60.3	59.8	0.5	2.3	1.9	0.4
4	3.1	3.14	0.04	14.8	14.5	0.3	59.5	59.0	0.5	2.0	2.1	0.1
5	3.5	3.6	0.1	11.9	11.3	0.6	61.2	60.8	0.4	1.0	0.9	0.1
6	2.52	2.61	0.09	18.6	19.0	0.4	55.6	55.0	0.6			
7	2.4	2.45	0.05	17.9	17.3	0.6	53.6	54.5	0.9			
8	2.63	2.54	0.09	19.2	18.8	0.4	56.3	55.9	0.4			
9	2.9	2.85	0.05	18.6	18.2	0.4	56.9	56.0	0.9			
10	2.0	2.10	0.10	20.5	21.0	0.5	53.8	54.5	0.7			

注:1~5号为出窖糟数据;6~10号为入窖糟数据,入窖糟不测定残糖。

3 讨论

由试验可以看出,不同谱图区对不同组分的信息贡献是不一样的。不同类别(出窖、入窖),不同组分(酸度、水分、淀粉、残糖)的样品对不同的谱图区域所获得的决定系数(R^2)和标准差(RMSECV)都不一样。对于酒糟样品,只有选择合适波长,才能找到最大决定系数(R^2)和最小标准差(RMSECV),才能得到最优数学模型。

通过本次试验研究,找出剑南春出窖下层糟及入窖下层糟测定各种组分时比较稳定的谱区范围。在此范围

内进行数学模型的优化,用此模型测定的数据与化学分析方法测定的数据误差很小,证明完全可以用近红外光谱仪分析法代替传统的化学分析法。

参考文献:

- [1] K.A.Martin.Applied Spectroscopy[J].Reviews,1992,27(4): 325-383.
- [2] 吴谨光,等.近代傅立叶变换红外光谱技术及运用(上)[M].上海:科学技术文献出版社,1994:251-301.
- [3] 彭帮柱,等.用偏最小二乘法及傅立叶变换近红外光谱快速检测白酒酒精度[J].农业工程学报,2007(4):233-237.

鹤庆乾酒文化节开展仪式举行

本刊讯 鹤庆乾酒文化节开展仪式于2012年3月5日在鹤庆县文化馆隆重举行。云南省政府副秘书长、大理州领导、鹤庆县政府、县人大等部门领导及相关职能部门领导出席开展仪式并为仪式剪彩。鹤庆县委副书记县长主持仪式并做了热情洋溢的讲话,高度肯定了鹤庆乾酒的历史和文化底蕴,以及鹤庆酒厂为地方经济做出的贡献。剪彩仪式后,鹤庆酒厂杨总陪同各级领导参观了书画展,有关领导对展出的书画给予高度评价。

此次书画展,是为庆祝鹤庆乾酒文化节暨鹤庆酒厂建厂55周年而举办的,以“魅力鹤庆,百年乾酒”为主题,依托鹤庆厚重的历史文化,提升“以粮为纲·鹤庆乾酒”的文化内涵,落实文化强县战略,促进鹤庆文化经济的大发展。展出的作品在数量上、内容上、规格上和主题上在云南全省罕见。(小雨)



副县长主持开展仪式



杨总陪同领导参观