

文章编号:1671-251X(2013)08-0068-04

DOI:

陈鹏强, 陆辉山, 闫宏伟. 基于近红外光谱的煤粉样品定量检测研究[J]. 工矿自动化, 2013, 39(8): 68-71.

基于近红外光谱的煤粉样品定量检测研究

陈鹏强, 陆辉山, 闫宏伟

(中北大学 机械工程与自动化学院, 山西 太原 030051)

摘要:针对煤质快速在线检测的需求,采用傅里叶变换近红外光谱结合不同的光谱预处理方法,即平滑处理方法、微分方法、多元散射校正方法、标准归一化处理方法分别建立了煤粉样品的水分、灰分和挥发分的偏最小二乘模型,并对模型的检测结果进行了交叉验证。结果表明,基于25点平滑处理方法建立的水分偏最小二乘模型较优,基于标准归一化处理方法建立的灰分偏最小二乘模型最佳,基于5点平滑处理方法建立的挥发分偏最小二乘模型精度最高,验证了应用傅里叶变换近红外光谱技术定量分析煤粉指标的可行性。

关键词:近红外光谱;煤粉样品;定量检测;预处理方法;偏最小二乘法

中图分类号:TD67 文献标志码:A 网络出版时间:

网络出版地址:

Research of quantitative detection of coal samples based on near infrared spectrum

CHEN Peng-qiang, LU Hui-shan, YAN Hong-wei

(School of Mechanical Engineering and Automation, North University of China,

Taiyuan 030051, China)

Abstract:In view of requirement of quick and online detection for coal quality, the paper uses Fourier transform near infrared spectrum to separately build partial least square models of water, ash and volatile combining with different spectrum preprocessing methods, namely smooth processing method, differential method, multiplicative signal correction method and standard normal variate method, and makes decussion verification for detecting result of the models. The result shows that the partial least square model of water built by 25 points smooth processing method is better, the partial least square model of ash built by standard normal variate method is the best, precision of the partial least square model of volatile built by 5 points smooth processing method is the highest, which validates feasibility of applying Fourier transform near infrared spectrum technology to analyze coal indexes.

Key words:near infrared spectrum; coal sample; quantitative detection; preprocessing method; partial least square method

0 引言

传统的煤质分析均采用人工采样制样,再对样品进行实验室仪器分析,该分析过程速度慢,一批煤

样的分析周期约为6~8 h,因此,研究如何实现煤质的快速在线检测非常必要^[1]。近红外光(NIR)是介于可见光(VIS)和中红外光(MIR)之间的电磁波,波长范围为780~2 500 nm,具有较强的穿透能

收稿日期:2013-05-08。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41201294);江苏省农产品物理加工重点实验室开放基金项目(JAPP2012-2);山西省青年科技基金项目(2009021019-3)。

作者简介:陈鹏强(1989—),男,辽宁铁岭人,硕士研究生,主要研究方向为机电信息处理技术,E-mail:chenpengqiang1989@163.com。通讯作者:陆辉山。

力^[2-5]。近红外光谱是一种快速、无损、绿色的分析技术^[6-9]。本文采用傅里叶变换近红外光谱结合不同的光谱预处理方法建立了煤粉水分、灰分及挥发的定量检测模型,模型结果比较稳定,验证了应用傅里叶变换近红外光谱技术定量分析煤粉指标的可行性。

1 实验部分

1.1 样品采集

收集了阳泉煤矿、西山煤矿、朔州煤矿、轩岗煤矿、宁武煤矿的煤样,煤种均为烟煤,经过破碎后选择 150 个煤粉样品。实验过程中,随机选取 100 个煤粉作为校正集,50 个煤粉作为验证集,所有样品的粒度均小于 0.2 mm。

1.2 光谱采集

实验采用 NEXUS 傅里叶变换近红外光谱仪及透射实验的相关附件,光谱采集流程如图 1 所示。光源发射出光束照射到煤样上,由于固体对近红外光波长的吸收较弱,适用于漫反射技术,反射光经过检测探头、光纤传送到光谱仪,完成采集过程。准直镜能够将漫反射光变成平行光束,暗箱能够有效防止外界光对近红外光检测系统的干扰。近红外光谱收集采用 OMNIC 软件进行光谱参数设置及光谱采集和存储。光谱的范围为 800~2 500 nm,动镜速度为 0.949 4 cm/s,分辨率为 16 cm⁻¹,将已编号的样品分别扫描 3 次,取其平均。

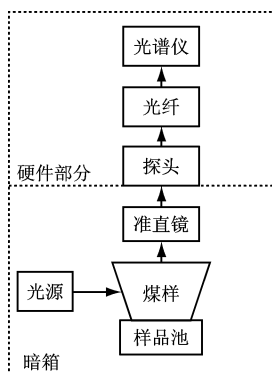


图 1 光谱采集流程

1.3 化学计量学方法

本次实验主要研究不同光谱预处理方法下所建立的模型效果的优劣。平滑处理方法可以去除高频干扰噪声,较大的平滑点数可以提高信噪比,但也会导致信号失真。微分方法是一种常用的光谱预处理方法,一阶微分主要解决基线偏移问题,二阶微分主要解决基线漂移问题,该方法可以大大消除基线和背景光的干扰,并提高分析的准确性,但是原始光谱

进行微分处理后会增加噪声。多元散射校正 (Multiplicative Signal Correction, MSC) 方法可以减少误差对光谱和模型的影响。标准归一化处理 (Standard Normal Variate, SNV) 方法可以消除光谱在透射样品时样品内部成分的不均匀和颗粒大小不同等因素的影响。

1.4 近红外数学模型的评价参数

近红外光谱模型的性能必须通过相关性、精度、稳定性和预测性能等多方面综合判断。

1.4.1 标正标准差

标正标准差 (Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC) 是比较校正模型内部预测值和实际值得出的,其值越小说明模型的拟合程度越高。其计算公式为

$$E_{\text{RMSEC}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中: y_i 为使用参考方法测得的成分浓度值; $\hat{y}_i$ 为近红外光谱数学模型预测值; n 为模型样本数。

1.4.2 交叉验证标准差

当用于建立校正模型的样品量较少时,若再将样品分为校正集和预测集 2 个部分,会使得校正集样品量过少而无法建立可靠的模型,这时通常使用交叉验证标准差 (Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV) 方法对模型的稳定性进行评价。在这种方法中,校正集的样品被分为 2 个部分,其中一部分用另一部分所建的模型预测,重复校正集预测过程,直到校正集里的每一个样品都被预测过一次。RMSECV 的值越小,与 RMSEC 的值越接近,则模型的精度和稳定性越好。其计算公式为

$$E_{\text{RMSECV}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{m-1}} \quad (2)$$

式中: m 为交叉验证的循环次数。

1.4.3 预测标准差

预测标准差 (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP) 的值越小,说明模型预测性能越好,与 RMSEC 的值越接近,则模型的稳定性越好。其计算公式为

$$E_{\text{RMSEP}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{k-1}} \quad (3)$$

式中: k 为用于模型检验的预测集样品数。

2 实验结果分析

2.1 工业分析检验结果

采用 ZH8602 型焦炭水分快速分析仪及 TN-K13 型煤粉灰分挥发分分析高温智能马弗炉对已破碎的 150 个煤粉样品进行水分(Mt)、灰分(Aar)和挥发分(Var)含量测定,其结果见表 1。

表 1 工业分析结果 %

测量指标	最小值	最大值	平均值	标准偏差
Mt	5.68	30.19	9.87	4.28
Aar	6.79	45.71	25.28	7.59
Var	19.28	33.89	25.57	2.79

2.2 近红外光谱分析

图 2 为傅里叶变换近红外光谱仪采集的部分煤粉样品的平均光谱。各样品平均光谱波形保持一致,但吸光度存在差异,光谱在 1 030 nm 附近有明显的吸收峰,主要是 OH 基团的倍频吸收;大于 2 000 nm 是 C-O 的第 2 倍频及 C-H,N-H,O-H 和 C-O 的合频吸收,而且挥发分主要由碳、氢、氧元

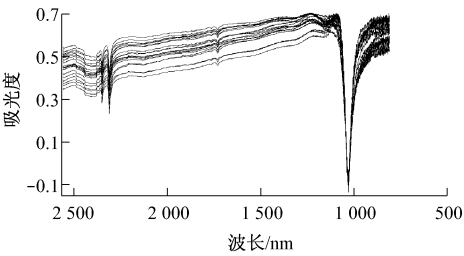


图 2 部分煤粉样品的平均光谱

表 2 基于傅里叶变换近红外光谱结合不同光谱预处理方法建模结果

检测指标	预处理方法	校正集		预测集及交叉验证标准差		
		r_C	E_{RMSC}	r_P	E_{RMSP}	E_{RMSCV}
Mt	原始光谱	0.981 45	0.86	0.640 67	2.51	3.44
	MSC	0.980 56	0.88	0.625 43	2.54	3.50
	SNV	0.973 70	1.0	0.607 84	2.59	3.56
	一阶微分	0.921 36	1.7	0.094 13	3.58	4.56
	二阶微分	0.924 94	1.7	0.008 21	3.66	4.67
	5 点平滑	0.976 04	0.98	0.655 18	2.54	3.39
	15 点平滑	0.938 25	1.55	0.701 16	2.58	3.21
	25 点平滑	0.919 32	1.76	0.733 32	2.55	3.06
Aar	原始光谱	0.947 47	2.46	0.887 72	4.22	3.55
	MSC	0.092 05	7.67	0.019 89	7.30	7.79
	SNV	0.929 07	2.85	0.863 83	3.81	3.88
	一阶微分	0.999 85	0.13	0.679 08	5.90	5.78
检测指标	预处理方法	校正集		预测集及交叉验证标准差		
		r_C	E_{RMSC}	r_P	E_{RMSP}	E_{RMSCV}
Aar	二阶微分	0.080 79	7.68	0.118 53	7.27	7.82
	5 点平滑	0.925 38	2.51	0.886 92	4.26	3.56
	15 点平滑	0.938 49	2.66	0.884 36	4.40	3.61
	25 点平滑	0.935 12	2.73	0.881 35	4.45	3.65
	原始光谱	0.871 58	1.36	0.739 51	3.00	1.88
Var	MSC	0.174 90	2.72	0.104 53	2.98	2.93
	SNV	0.861 41	1.40	0.726 27	3.49	1.93
	一阶微分	0.892 88	1.25	0.604 15	3.08	2.21
	二阶微分	0.178 30	2.72	0.071 15	2.82	2.78
	5 点平滑	0.869 03	1.37	0.746 82	3.02	1.86
	15 点平滑	0.862 58	1.40	0.743 60	3.11	1.87
	25 点平滑	0.860 58	1.41	0.745 95	3.14	1.86

比较各品质指标基于原始光谱、MSC 方法、SNV 方法、一阶微分、二阶微分及平滑处理分别建立的模型对应的评价指标发现:25 点平滑处理后建立的水分含量的 PLS 模型较优,校正集及预测集的

素组成,当近红外线照射到煤样上时,由于化学键不同,会产生某些特征波长的吸收,吸收度的多少与成分含量的大小有密切关系。因此,利用近红外光谱定量分析煤粉指标的可行性较强。

图 3 为部分煤粉样品的二阶微分光谱,从中可看出,一些原始频谱的波峰变得非常清晰,较尖锐的部分位于 2 350、2 300、1 050、1 040 和 1 000 nm 处。对光谱图进行微分处理是为了消除光谱图基线漂移的影响,更准确地寻找顶点,但微分后噪声加强,信噪比会降低。

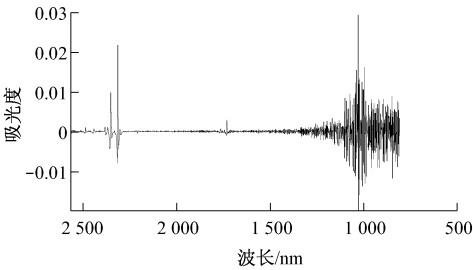


图 3 部分煤粉样品的二阶微分光谱

2.3 定量模型的建立

基于傅里叶变换近红外光谱结合不同光谱预处理方法建立了煤粉的水分、灰分和挥发分的最小二乘(Partial Least Square, PLS)模型。随机选取 100 个样品作为校正集,50 个样品作为验证集,分析结果见表 2。

相关系数 r_C 、 r_P 分别为 0.919 32 和 0.733 32, E_{RMSC} 、 E_{RMSP} 和 E_{RMSCV} 分别为 1.76, 2.55 和 3.06,预测精度及稳定性均相对较优;基于一阶微分处理后建立的灰分 PLS 模型校正集相关系数 r_C 为

0.999 85(最大),但是 E_{RMSC} 与 E_{RMSCV} 分别为 0.132 和 5.78,差值较大。综合考虑模型的稳定性和适应性,认为 SNV 方法建立的灰分 PLS 模型最佳;经 5 点平滑处理后建立的挥发分 PLS 模型精度最高,校正集及预测集的相关系数 r_c, r_p 分别为 0.869 03 和 0.746 82, $E_{\text{RMSC}}, E_{\text{RMSP}}$ 和 E_{RMSCV} 分别为 1.37, 3.02 和 1.86。

3 结语

实验结果表明,应用傅里叶变换近红外光谱技术定量分析煤粉指标具有较高的可行性。通过采集煤粉的近红外漫反射光谱,分别建立了 150 个样品的水分、灰分和挥发分的 PLS 模型,并进行交叉验证。不难发现,25 点平滑处理后建立的水分含量的 PLS 模型较优,SNV 方法建立的灰分 PLS 模型最佳,5 点平滑处理后建立的挥发分 PLS 模型精度最高。最佳的定量分析模型无论从预测精度、稳定性和适应性均具有一定的通用性。

参考文献:

[1] 张孝亮.快速煤质分析仪在集装站煤质管理中的应用[J].煤质技术,2010(5):42-44.
[2] 邬蓓蕾,林振兴,王群威,等.傅里叶变换近红外光谱定

量分析煤炭挥发分[J].岩矿测试,2006,25(2):133-136.
[3] 赵凯,雷萌.近红外光谱灰分预测模型中煤炭样品的优化方法[J].工矿自动化,2012,38(9):35-38.
[4] 李民赞.光谱分析技术及应用[M].北京:科学出版社,2006.
[5] 严衍禄,赵龙莲,韩东海,等.近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005.
[6] 成芳,樊玉霞,廖宜涛.应用近红外漫反射光谱对猪肉肉糜进行定性定量检测研究[J].光谱学与光谱分析,2012,32(2):354-359.
[7] COZZOLINO D, SMYTH H E, GISHEN M. Feasibility study on the use of visible and near-infrared spectroscopy together with chemometrics to discriminate between commercial white wines of different varietal origins [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(26):7703-7708.
[8] BALABIN R M, SAFIEVA R Z, LOMAKINA E I. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction [J]. Chemometr Intell Lab, 2007, 88(2):183-188.
[9] 孙通,徐惠荣,应义斌.近红外光谱分析技术在农产品/食品品质在线无损检测中的应用研究进展[J].光谱学与光谱分析,2009,24(1):122-129.