

文章编号:1001-9014(2009)03-0184-04

基于 LOCAL 算法的秸秆水分和热值的 近红外光谱快速分析

皇才进^{1,2}, 韩鲁佳¹, 刘贤¹, 马玲娟³

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083;
3. 农业部农业机械试验鉴定总站, 北京 100122)

摘要:水分和热值是与秸秆能源转化利用相关的重要特性指标, 采用近红外光谱技术结合 LOCAL 算法来预测秸秆水份和热值. 首先将样品分别按水分含量和热值大小均分为高、中、低三个子集分段建模, 结果高、中、低含量样品建立的模型的交互验证标准差(SEC V)几乎都小于全部样品模型的 SEC V, 表明了秸秆水分和热值变幅对近红外光谱模型的预测精度有较大的影响. 针对化学值变幅对模型精度的影响, 引入 LOCAL 算法实现近红外光谱技术预测, 快速分析测定秸秆的水分和热值. 研究表明, LOCAL 算法为每个预测样品选择合理的定标集, 与常规的 PLS 和 MPLS 模型相比, 有效提高了近红外光谱技术预测精度, 在秸秆近红外光谱定量分析中有着广阔的应用前景.

关键词:近红外光谱; LOCAL 算法; 水分; 热值

中图分类号:S216.2 **文献标识码:**A

RAPID MEASUREMENT FOR MOISTURE AND CALORIFIC VALUE OF STRAW BASED ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY AND LOCAL ALGORITHM

HUANG Cai-Jin^{1,2}, HAN Lu-Jia¹, LIU Xian¹, MA Ling-Juan³

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Science, Beijing 100083, China;

3. China Agricultural Machinery Testing Center, Ministry of Agriculture, Beijing 100122, China)

Abstract: Moisture and Calorific value, which are two of the most important properties of straw for energy conversion process, were predicted by near infrared spectroscopy (NIRS) technique and LOCAL algorithm. Firstly, the samples were evenly divided into 3 subsets according to the chemical values, named high, mid and low concentration respectively, to build global partial least square regression (PLS) calibrations. Standard errors of cross validation (SEC V) of the three calibrations based on subsets were lower than that of calibration based on the whole samples, which suggested that the variation of moisture and calorific value affected the accuracy of NIRS calibrations. Then, LOCAL algorithm was introduced to near infrared spectroscopy analysis for rapid measurement of the moisture content and calorific value of straw samples. By the use of LOCAL algorithm, the prediction accuracy is improved compared to the PLS and MPLS models for both moisture and calorific value of straw. It is therefore concluded that LOCAL algorithm has a broad application prospect in quantitative analysis of straw.

Key words: near infrared spectroscopy; LOCAL algorithm; moisture; calorific value

引言

直燃发电是秸秆能源转化利用的有效途径之一. 作为电厂的原料, 秸秆的水分和热值是最受关注的两个性质指标. 将近红外光谱分析(NIRS)这种快速分析技术应用于秸秆的水分含量和热值的定量分

析具有重要现实意义, 不仅可提高秸秆电厂的检测效率, 还能降低分析成本.

在先前的研究中, 我们利用偏最小二乘回归(Partial Least Square, PLS)以及改进的偏最小二乘回归(Modified Partial Least Square, MPLS)建立秸秆水分和热值的近红外光谱模型, 取得了较好的预测

收稿日期:2008-06-21, 修回日期:2008-12-18

Received date: 2008-06-21, revised date: 2008-12-18

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD12B04-02B, 2006BAD07A14)

作者简介:皇才进(1981-), 男, 湖南常德人, 中国农业大学工学院博士研究生, 主要从事生物质原料的快速无损检测.

效果.但是由于样品状态、分析测试环境等诸多因素的影响,模型精度仍然是制约近红外光谱技术推广应用的瓶颈之一.

为提高模型的精度,新的化学计量学方法,如支持向量机^[1]、遗传算法^[2]等被越来越多地应用到光谱模型的建立与优化过程中.本文拟分析探讨影响秸秆水分和热值近红外光谱模型精度的因素,在此基础上采用 LOCAL 算法建立近红外局部模型来预测秸秆水分和热值.

1 实验材料与方法

1.1 秸秆样品的收集与制备

实验所用秸秆样品收集自全国 24 个省(市),由来自 17 个省(市)的 172 个稻秸样品和来自 14 个省(市)的 50 个麦秸样品组成.样品主要在 2004 年至 2006 年间收割,包括了 130 个水稻品种和 29 个小麦品种,代表了不同土壤类别、不同气候条件和不同的保存方法.样品直接切短至 3~5cm 供水分热值测定和光谱分析.

1.2 秸秆样品近红外光谱的采集

利用 Foss NIRSystem 6500 光栅型近红外光谱仪采集样品光谱,仪器工作参数为:谱区范围 1100~2498nm,扫描次数 32 次,数据间隔为 2 nm,数据以 $\log(1/R)$ 的形式存储.在室温(20~22℃)环境下,样本装填在天然样品杯内进行扫描.每个样本分别装填 5 次以减小装样误差^[3],分别进行扫描取其平均光谱.

1.3 秸秆样品水分和热值的实验室化学值测定

秸秆样品的水分含量和热值的测定均依照欧盟标准委员会的方法测定,采用的仪器为电热式常压烘箱和 IKA C200 氧弹式热量计.测得水分和热值均以鲜基计算,分别用重量百分比(w%)和 J/g 表示.

1.4 秸秆水分和热值分段模型的建立

仪器采集到的秸秆样品近红外光谱包含了物理信息和化学信息^[4,5].常用的偏最小二乘回归的方法能有效地利用光谱数据和化学值数据建立线性模型,但是却不能很好地处理光谱和化学值之间的非线性关系^[6].对于秸秆样品来说,由于纤维成分含量很大,各粉碎的样品粒度分布不均匀,粒度在光谱信息上的表达削弱了光谱和化学值之间的线性关联.另一方面,水分和热值在近红外区有强烈吸收,因此秸秆水分和热值在全含量范围内可能不能很好地服从比尔定律,造成线性模型的失拟^[7].

本研究首先分别根据水分含量和热值的大小,按高含量,中含量和低含量将样品均分为 3 个子集,

每个子集含有 74 个样品.利用每个子集建立全交互光谱模型,并比较分析交互验证标准差(SECV),考察基于不同含量子集模型的 SECV 与全部样品建立的模型的 SECV 是否存在显著差异,从而判断在全部样品的化学值变幅内近红外光谱能否依比尔定律较好地线性预测水分含量和热值.

1.5 近红外光谱 LOCAL 模型的建立

LOCAL 算法是一种快速的定标方法,它可消除传统定标中繁琐的定标样品系建立过程,简化定标的建立及常规分析.LOCAL 算法通过对某一样品的光谱与整个光谱库相比较从而建立定标子系来预测每一个样品.针对每一个样品,算法首先检测每一预测样品与定标系样品的匹配性以及与其临近样品的匹配程度,计算出异常样品每一成分的马氏 H 值并对异常样品进行标记,快速挑选出最佳的定标子系,然后再利用 PLS 方法建立定标并利用此定标预测此样品.

已有文献^[8~12]报道 LOCAL 算法可有效应用于 NIRS 分析检测,尤其对大样本量的情况,LOCAL 算法表现出了较好的预测精度.将秸秆样品分别按照水分含量和热值的大小排列,隔三取一作为验证集,余下作为 LOCAL 算法样品库.本研究所用 LOCAL 算法的计算过程利用 WinISI II 软件实现.首先对光谱数据进行变量标准化处理(Standard normal variate, SNV),再对样品库和验证集光谱求导得到一阶或二阶光谱.LOCAL 模型的优化需要确定 3 个参数:第一个是从样品库中选取参与建模的样品数(k);第二个参数是建模过程中用到的最大 PLS 主成分数(j),一般来说,在一定的范围内,主成分数越多,模型精度会越高;第三个参数是模型预测时最少需剔除的 PLS 主成分数(m),最前的几个主成分对物质含量的预测效果通常较差,可以利用 m 值的大小控制预测时采用的 PLS 主成分数.本研究设定建模样品数目 k 的取值范围为 60~130,间隔为 5^[13],建模过程中用到的最大 PLS 主成分数 j 为 10~24,预测时最少需剔除的 PLS 主成分数 m 为 3~5,同时设定最小建模样品数目为 40 以保证有足够的样品参与定标^[14],共得到 675 个组合,以偏差校正的预测标准差(SEP(C))最小来选择优化 LOCAL 模型.

2 结果与讨论

2.1 秸秆的近红外光谱

对 222 个秸秆样品进行光谱扫描,得到光谱图如图 1 所示.由图可见,在全波长范围内,光谱存在多个吸收峰,反映了秸秆中水分和有机物(主要是纤维质

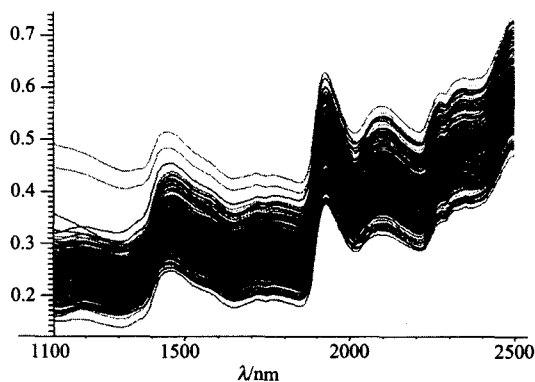


图1 222个秸秆样品的近红外光谱图
Fig. 1 NIR spectra of 222 straw samples

物质)的含量组成^[15],这为秸秆水分和热值的定量分析提供了丰富的信息.同时光谱在吸光度轴上差异较大,需要采用光谱预处理方法来消除基线平移.

2.2 秸秆热值的实验室分析结果

秸秆样品水分和热值的最小值、最大值、平均值和标准偏差统计结果如表1所示.由表1可知,秸秆样品热值的变幅较大,基本可覆盖我国秸秆热值的可能范围,具有很好的代表性.其平均值在正常的范围之内,与文献报导值^[16-18]一致.

2.3 分段建模的结果分析

分段建模的结果如表2所示.秸秆中水分含量的分段建模预测精度都高于全部样品模型,特别是低水分和中等水分含量样品建立的模型显著性高于

全部样品模型.但是因为水分在近红外区吸收强烈,高水分含量样品建立的模型精度较差.秸秆热值各分段模型的SECV总体上小于全部样品模型.低热值秸秆样品建立的模型的SECV略高于全部样品模型,这是因为低热值样品大多水分含量较高,水分强烈吸收峰干扰了对热值相关特征吸收峰的提取,从而导致模型的精度下降.

秸秆水分和热值分段建模和全部样品建模比较的结果表明,如果利用全部样品建立近红外模型,由于水分和热值变幅较大,会使得吸光度和水分含量及热值化学值之间的关系偏离比尔定律,产生非线性关系从而影响模型精度.分段模型则能一定程度上避免非线性关系对模型的影响,因此挑选合适的定标集可有效提高近红外光谱模型的精度.

2.4 LOCAL定标及其预测效果

对秸秆中水分含量,采用SNV和一阶导数处理后的光谱,LOCAL定标优选的建模样品数目k为75,建模最大主成分数j选择15,预测剔除的主成分数m选择3.对秸秆热值,采用SNV和二阶导数处理后的光谱,LOCAL定标优选的建模样品数目k为125,建模最大主成分数j选择15,预测剔除的主成分数m选择4.表3比较了LOCAL优选模型和优选的PLS模型及MPLS模型的预测效果.与两种常规的回归模型相比,LOCAL算法明显改善了秸秆水分和热值的近红外预测精度.

3 结论

LOCAL算法用于近红外光谱技术来预测秸秆水分含量和热值,针对每一个预测集样品,通过光谱特征来有的放矢地选择定标集,使得在选定定标集内光谱数据与化学值的线性关系更加可靠,避免了采用全部样品时光谱数据和化学值间可能存在的非线性关系,从而提高近红外光谱技术预测的精度.本研究所用的样品数量有限,如果扩大样品数量与代表性,LOCAL算法的潜力可以得到更好的发挥.

REFERENCES

- [1] WANG Li, HE Yong, LIU Fei, et al. Rapid detection of sugar content and pH in beer by using spectroscopy technique combined with support vector machines[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王莉,何勇,刘飞,等.应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和pH值. *红外与毫米波学报*), 2008, 27(1): 51-55.
- [2] WU Yan, WAN Wei. Method on designing and training of artificial neural network based on genetic algorithm[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (武妍,万伟.基于遗传算法设计和训练人工神经网络的方法. *红外与毫米波学报*), 2007,

表1 秸秆热值实验室分析统计结果

Table 1 Statistical results of laboratory measurement

	No.	Min	Max	Mean	S. D.
Moisture (%)	222	5.13	20.44	9.01	2.28
Calorific value (J/g)	222	12768	16732	14598	828

表2 分段建模交互验证的SECV比较

Table 2 SECV of optimized NIRS equations for low, mid and high ranges respectively

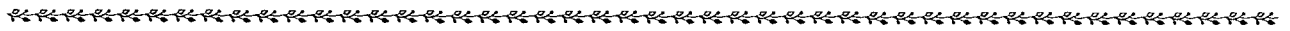
	Low	Mid	High	All
Moisture (%)	0.411	0.391	0.629	0.630
Calorific value (J/g)	206	112	172	201

表3 LOCAL定标和PLS、MPLS定标的预测效果比较

Table 3 Comparison of LOCAL calibration and PLS, MPLS calibration

	Methods	R _v ²	SEP	Slope	Bias
Moisture (%)	LOCAL	0.933	0.692	1.104	-0.027
	PLS	0.916	0.758	1.088	0.013
	MPLS	0.917	0.752	1.084	0.066
Calorific value(J/g)	LOCAL	0.939	199	1.041	20
	PLS	0.905	250	1.047	37
	MPLS	0.909	240	1.008	8

- 26(1):65—68.
- [3] Mark H, Workman J. Effect of repack on calibrations produced for near-infrared reflectance analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1986, **58**:1454—1459.
- [4] Shenk J S, Westerhaus M O. *Analysis of Agricultural and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy* [M]. Port Matilda, PA: NIRSystems, 1995.
- [5] Shenk J S, Westerhaus M O, In: Davies A M C, Williams P (Eds), *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves* [C], Chichester: NIR Publications, 2002.
- [6] Lee J, Verleysen M. *Nonlinear Projection with the Isotop Method*, In: Dorronsoro J R (Ed), *Artificial Neural Network, Lecture Notes in Computer Science* [M], Madrid: Springer-Verlag, 2002.
- [7] Miller C E. Sources of non-linearity in near-infrared methods[J]. *NIR News*, 1993, **4**(6):3—5.
- [8] Dardenne P, Sinnaeve G, Baeten V. Multivariate calibration and chemometrics for near infrared spectroscopy: Which method? [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**(4):229—237.
- [9] Berzaghi P, Shenk J S, Westerhaus M O. LOCAL prediction with near infrared multi-product databases[J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**(1):1—9.
- [10] Shenk J S, Westerhaus M O, Berzaghi P. Investigation of a LOCAL calibration procedure for near infrared instruments [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 1997, **5**(4):223—232.
- [11] Pérez-Marín D, Garrido-Varo A, Guerrero J E. Implementation of LOCAL algorithm with near-infrared spectroscopy for compliance assurance in compound feedingstuffs [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**(1):69—77.
- [12] Damberg R G, Cozzolino D, Cynkar W U, et al. The determination of red grape quality parameters using the LOCAL algorithm[J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2006, **14**(2):71—79.
- [13] ISI, *The Complete Software Solution Using a Single Screen for Routine Analysis, Robust Calibration, and Networking, Manual, FOSS NIRSystems/TECATOR* [M]. Infrasoft International, LLC, Sylver Spring MD, USA, 2000.
- [14] Barton II F E, Shenk J S, Westerhaus M O, et al. The development of near infrared wheat quality models by locally weighted regressions [J]. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 2000, **8**:201—208.
- [15] Burns D A, Ciurczak E W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 2nd ed [M]. New York: Marcel Dekker, 2001, 431—433.
- [16] Jenkins B M, Baxter L L, Miles Jr T R, et al. Combustion properties of biomass [J]. *Fuel Process. Technol.*, 1998, **54**:17—46.
- [17] Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels [J]. *Prog. Energ. Combust. Sci.*, 2004, **30**:219—230.
- [18] Liao C, Wu C, Yan Y, et al. Chemical elemental characteristics of biomass fuels in China [J]. *Biomass Bioenerg.*, 2004, **27**:119—130.



(上接 183 页)

- 亮平,等.基于 PPM_gLN 晶体低阈值宽调谐红外光参量振荡研究. *红外与毫米波学报*, 2008, **27**(2):105.
- [4] Zhong G, Jin J, Wu Z. Measurements of optically induced refractive index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO [C]. In Proc. 11th *International Quantum Electronics Conference*. New York, 1980:631.
- [5] Nikogosyan D N. *MgO:LiNbO₃, Magnesium-oxide-doped Lithium Niobate (MgLN)* [M]. *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*. Springer, 2005:162.
- [6] Volk T R, Pryalkin V J, Rubinina M M. Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal [J]. *Opt. Lett.*, 1990, **15**(18):996.
- [7] Yamamoto J K, Kitamura K, Iyi N, et al. Increased optical damage resistance in Sc₂O₃-doped LiNbO₃ [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(18):2156.
- [8] Kong Y, Wen J, Wang H. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefractive-LiNbO₃; In [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(3):280.
- [9] Wen J, Wang L, Tang Y, et al. Enhanced resistance to photorefractive and photovoltaic effect in Li-rich LiNbO₃:Mg crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(4):260.
- [10] Furukawa Y, Kitamura K, Takekawa S, et al. Stoichiometric Mg:LiNbO₃ as an effective material for nonlinear optics [J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(24):1892.
- [11] Chen S, Liu H, Kong Y, et al. The resistance against optical damage of near-stoichiometric LiNbO₃:Mg crystals prepared by vapor transport equilibration [J]. *Opt. Mat.*, 2007, **29**(7):885.
- [12] Kokanyan E P, Babajanyan V G, Demirkhanyan G G, et al. Periodically poled structures in doped lithium niobate crystals [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(3):1544.
- [13] Kokanyan E P, Razzari L, Cristiani I, et al. Reduced photorefractive in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(11):1880.
- [14] Li S, Liu S, Kong Y, et al. The optical damage resistance and absorption spectra of LiNbO₃:Hf crystals [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, **18**(13):3527.
- [15] Kong Y, Liu S, Zhao Y, et al. Highly optical damage resistant crystal: Zirconium-oxide-doped lithium niobate [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(8):081908.
- [16] Li S, Liu S, Kong Y, et al. Enhanced photorefractive properties of LiNbO₃:Fe crystals by HfO₂ co-doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10):101126.
- [17] Kong Y, Wu S, Liu S, et al. Fast photorefractive response and high sensitivity of Zr and Fe codoped LiNbO₃ crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**(25):251107.
- [18] Minzioni P, Cristiani I, Yu J, et al. Linear and nonlinear optical properties of Hafnium-doped lithium-niobate crystals [J]. *Opt. Expr.*, 2007, **15**(21):14171.
- [19] Zhang G, Xu J, Liu S, et al. Study of resistance against photorefractive light-induced scattering in LiNbO₃:Fe, Mg crystals [C]. *Proc. SPIE*, 1995, **2529**:14—17.
- [20] KONG Yong-Fa, LI Bing, CHEN Yun-Lin, et al. Study on the micro-mechanism of Mg-doped lithium niobate crystals against photorefractive [J]. *J. Infrared Millim. Waves (孔勇发,李兵,陈云琳,等.掺镁铌酸锂晶体抗光折变微观机理研究.红外与毫米波学报)*, 2003, **22**(1):40.