

基于可见-近红外光谱的制动液品牌鉴别方法研究

蒋璐璐¹, 谈黎虹¹, 裘正军², 陆江锋², 何勇^{2*}

1. 浙江经济职业技术学院, 浙江 杭州 310018

2. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 提出了一种基于可见-近红外光谱分析技术快速鉴别汽车制动液品牌的新方法。采用美国 ASD 公司的便携式光谱仪对五种不同品牌的制动液进行光谱分析, 各获取 60 个样本数据。采用平均平滑法和标准归一化方法对样本数据进行预处理, 再对光谱数据进行主成分分析, 建立第一主成分和第二主成分的二维散点图, 表明不同品牌制动液具有较好的聚类特性。将前 6 个主成分作为输入量, 制动液品牌作为输出量, 建立了基于逐步判别分析法的鉴别模型。随机抽取 225 个样本用于建模, 余下的 75 个样本用于模型验证。试验结果表明验证准确率达到 94.67%, 说明所提出的方法具有很好的分类和鉴别作用, 为制动液品牌的快速鉴别提供了一种新方法。

关键词 制动液; 光谱分析; 主成分分析; 逐步判别分析; 品牌鉴别

中图分类号: 473.7 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)06-1296-04

引言

制动液又称刹车油, 用于车辆液压制动系统中传递压力。车用制动液分为醇型制动液、矿物油型制动液、合成型制动液三类^[1, 2]。醇型制动液是由精制的蓖麻油加乙醇或正丁醇制成, 价格低廉, 但高低温性能较差。矿物油型制动液以精制柴油馏分作为基础油, 加入增粘剂、抗氧化剂、防锈剂等调和而成, 具有较好的温度适应性, 但对天然橡胶有溶胀作用。合成型制动液以乙二醇醚、二乙二醇醚、三乙二醇醚、水溶性聚脂、聚醚、硅油等为溶剂, 加入润滑剂和添加剂组成, 其工作温度范围宽, 对橡胶和金属的腐蚀作用很小。不同品牌的制动液在配方、价格及质量上存在很大的差异。

制动液的质量直接关系到车辆的行驶安全, 使用假冒伪劣的制动液将因发生高温气阻、低温制动迟缓而导致制动故障或制动失灵, 引发安全事故, 对车辆和人身造成伤害^[3, 4]。据国家质量技术监督局 2005 年对 47 家企业的抽查结果显示, 制动液的合格率仅为 45.9%, 存在很大的安全隐患。制动液是一种无色透明的液体, 从外观上难以区别不同品牌的制动液, 需要使用专用的分析仪器才能加以鉴别。目前, 除美国 OTC 公司的 OTC3890 刹车油质分析仪外, 国内还没有用于专门快速检测制动液各项参数的设备。

光谱中包含了能够反映有机分子中含氢基团(C—H 和 N—H)的特征振动信息, 其光谱特性与有机物质的类型和含量密切相关^[5]。不同品牌的制动液采用不同的配方和制造工艺, 其内部有机物成分的种类和含量存在差异, 因此采用光谱技术能够识别制动液成分, 从而实现制动液的快速鉴别。与传统的化学分析方法相比, 近红外光谱具有分析速度快、分析成本低、操作简单、非破坏性、无污染等特点^[6], 国内外很多学者利用光谱技术在品种鉴别、产品分级、成分检测等方面进行了研究^[7-14]。我们采用近红外光谱分析技术获取制动液的光谱信息, 应用主成分分析和逐步判别分析方法提取光谱信息中的差异, 从而实现了不同品牌制动液的快速鉴别。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

试验装置由微机、光谱仪、卤素灯、直径 120 mm 的玻璃皿等组成。光谱仪使用美国 ASD(analytical spectral device)公司的 Handheld Field Spec 光谱仪, 光谱采样间隔为 1.5 nm, 采样范围为 325~1 075 nm, 扫描次数 30 次, 采用透射方式进行样品光谱采样; 光源采用与光谱仪配套的 14.5 V 卤素灯。光谱数据以 ASCII 码形式导出并用 ASD View Spec Pro, Unscramble V9.6 和 DPS(data procession system

收稿日期: 2007-09-16, 修订日期: 2007-12-26

基金项目: “十一五”国家科技支撑项目(2006BAD10A0403)和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划项目(02411)资助

作者简介: 蒋璐璐, 女, 1973 年生, 浙江经济职业技术学院讲师 * 通讯联系人 e-mail: yhe@zju.edu.cn

for practical statistics)软件处理。

1.2 样品来源与光谱数据采集

从杭州汽配市场购买五种品牌的车用制动液,分别是 U2 超级合成制动液, 龙冠牌合成制动液, TCL 高级制动液, 求是牌高级合成制动液和长城安途合成制动液。每种制动液各采集 60 个样本, 合计共 300 个样本。盛样容器采用直径 120 mm, 高 10 mm 的玻璃皿, 样品数据采集过程中玻璃皿内制动液液面高度保持一致, 以减少实验误差。光谱仪、玻璃皿和卤素灯分别从上到下位于同一垂直线上, 每一个制动液样本扫描 30 次。

1.3 光谱数据预处理

为了消除高频随机噪声、基线漂移、样本不均匀、光散射等对样本的影响, 需要对数据进行光谱预处理。首先采用平均平滑法进行数据处理, 平滑窗口大小为 9, 再进行标准归一化(SNV)处理, 经过以上处理可以很好的滤除各种因素产生的高频噪声, 消除倾斜变化噪声, 并矫正光谱的离散影响^[6]。由于存在系统误差, 光谱曲线在首尾端有较大的噪声, 会直接影响实验的准确性, 因此数据处理时去掉光谱前 20 和后 125 个波段, 只研究 345~950 nm 范围内的透射光谱。

1.4 主成分分析

制动液的物理化学性质与整个波段的光谱信息都存在一定相关性, 采用主成分分析(PCA)的目的是将数据降维, 以消除众多信息共存中相互重叠的部分。通过对大量原始光谱变量进行转换, 使数目较少的新变量成为原变量的线性组合, 而且, 新变量能最大限度地表征原变量的数据结构特征, 并不丢失有用的信息。

1.5 逐步判别分析法

凡具有筛选能力的判别分析方法统称为逐步判别分析。本研究使用的逐步判别方法是在多组判别基础之上发展起来的一种方法, 判别准则为贝叶斯判别函数。其基本思路与逐步回归分析类似, 采用“有进有出”的算法, 即变量按其重要与否逐步引入, 原引入的变量也可能因后来引入的新变量而使之丧失重要性最终被剔除。逐步判别分析法, 在判别未知样本前, 首先要研究不同总体的性质和特征, 根据已知总体的多种观测指标建立判别函数, 并以它作为样本划归某一总体的依据。最终把对分类起作用的多个指标建立数学判别式, 最后将待判别样品的有关数值代入判别函数, 即能判别该样本的类别^[15]。

2 结果与分析

2.1 制动液透射光谱

图 1 所示为五种品牌制动液的典型可见-近红外光谱曲线。横坐标为波长, 范围是 325~1 075 nm, 纵坐标为光谱透射率。从图中可以看出五种品牌制动液的光谱曲线存在一定差异。先用 ASD View Spec Pro 软件将光谱数据转换成 ASCII 码文件, 然后用 Unscramble V9.6 进行预处理, 再用主成分分析法对数据进行聚类分析。

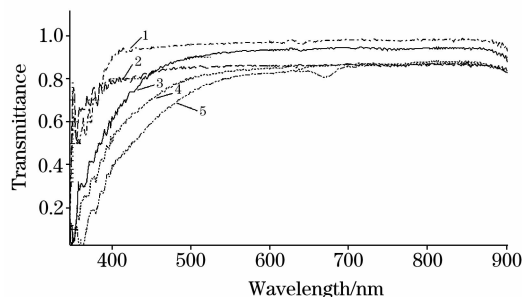


Fig. 1 Near infrared transmittance spectra of five different brand brake fluids

1: 龙冠; 2: U2; 3: TCL; 4: 长城安途; 5: 求是

2.2 主成分分析聚类

对 300 个样本进行主成分分析, 前 6 个主成分的特征值及累计可信度如表 1 所示。

Table 1 6 PCs and reliabilities

主成分	PC1/%	PC2/%	PC3/%	PC4/%	PC5/%	PC6/%
累计可信度	77.51	85.53	91.60	95.57	97.76	98.55

前 6 个主成分的累计可信度已经达到 98.55%, 说明前 6 个主成分可代表原始可见-近红外光谱的主要信息。以 PC1 作为横坐标, PC2 作为纵坐标, 可绘制 300 个制动液样本的二维得分图, 如图 2 所示。图中显示五种制动液的分布存在一定的聚类特性, 其中求是牌高级合成制动液位于最左端, 与其他制动液明显分开; 龙冠牌合成制动液和 U2 超级合成制动液聚类效果非常好, 并明显和其他制动液分开; TCL 高级制动液和长城安途合成制动液聚类效果较差, 两者分布有部分重合。分析表明主成分分析对五种品牌制动液有一定的聚类作用, 能初步区分不同品牌制动液。

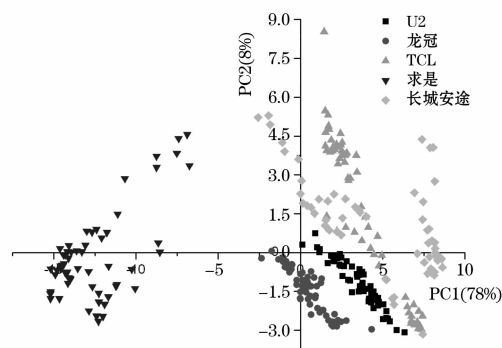


Fig. 2 PCA scores plots(PC1×PC2) for brake fluid sample

2.3 逐步判别分析模型

由于光谱数据是低信息密度的海量数据, 如将全部光谱数据(400~1 000 nm)用来建模, 则输入变量太多增加了建模难度, 同时无关的噪声信息也会融入到模型中反而降低了模型的预测精度。从表 1 可知前 6 个主成分的累计贡献率已达 98.55%, 能代表原始光谱中的主要信息, 因此将前 6 个主成分作为建模的输入变量, 从而降低计算工作量。

将各个品牌制动液的 60 样本随机分成 45 个训练样本和 15 个验证样本, 组成 225 个训练样本集和 75 个验证样本集。以数字 1, 2, 3, 4, 5 分别代表 U2 超级合成制动液、龙冠牌合成制动液、TCL 高级制动液、求是牌高级合成制动液和长城安途合成制动液。对 225 个训练集前 6 个主成分数据进行判别分析, 选择经典的逐步判别分析法, 借助 DPS 软件进行判别分析, 给出判别函数, 建立逐步判别分析品牌鉴别模型。以下是五种制动液的判别方程。

U2 超级合成制动液:

$$Y_1(x) = -28.4526 + 2.8986x_1 - 3.4274x_2 - 2.0409x_3 - 11.484x_4 + 7.0795x_5 + 22.9518x_6$$

龙冠牌合成制动液:

$$Y_2(x) = -107.1825 + 2.2504x_1 - 20.2205x_2 - 48.3676x_3 + 28.95x_4 + 8.9601x_5 + 5.5015x_6$$

TCL 高级制动液:

$$Y_3(x) = -13.8392 + 0.185x_1 + 7.5398x_2 + 12.3335x_3 - 3.6375x_4 - 5.0295x_5 - 11.2839x_6$$

求是牌高级合成制动液:

$$Y_4(x) = -48.0529 - 5.8786x_1 + 7.2553x_2 + 20.5235x_3 - 3.8310x_4 - 6.1777x_5 - 13.7903x_6$$

长城安途合成制动液:

$$Y_5(x) = -17.9448 + 0.4351x_1 + 8.6904x_2 + 17.4670x_3 - 10.0819x_4 - 4.7173x_5 - 4.4226x_6$$

将已知 225 个样本代入已建立的判别方程, 按各母体的后验概率重新归类, 判别结果如表 2 所示。所建立的判别模型对五种品牌制动液的判别效果均相当显著, 正确率分别为 100%, 100%, 95.56%, 100% 和 95.56%, 平均回判准确率达 98.22%, 因此所建立的判别模型具有较高的可信度。

Table 2 Resubstitution rate using stepwise discriminant analysis

制动液类型	回判结果						回判准确率/%
	U2	龙冠	TCL	求是牌	长城安途	总计	
U2	45	0	0	0	0	45	100
龙冠	0	45	0	0	0	45	100
TCL	0	0	43	0	2	45	95.56
求是牌	0	0	0	45	0	45	100
长城安途	0	0	2	0	43	45	95.56

为了进一步检验模型的可靠程度, 对未参与建立模型的 75 个验证样本进行预测验证。将 75 个样本的前 6 个主成分数据分别代入 5 个判别函数中, 得到的结果如表 3 所示。可以看到 75 个验证样本, 前 15 个样本被判别为“1”品牌, 即 U2 超级合成制动液; 第 16 个到第 30 个样本被判别为“2”品牌, 即龙冠牌合成制动液; 第 31 个到第 45 个样本除第 34 个

样本外被判别为“3”品牌, 即 TCL 高级制动液; 第 46 个到第 60 个样本除第 49 个样本外被判别为“4”品牌, 即求是牌高级合成制动液; 最后 15 个样本除第 61 和 70 个样本外被判别为“5”品种, 即长城安途合成制动液。模型的判别品牌的效果为 75 个未知样本中只有 4 个没有准确判断, 模型平均预测正确率达到 95.67%。

Table 3 Predicting rate of unknown test samples using stepwise discriminant analysis

制动液类型	预测回判结果						回判准确率/%
	U2	龙冠	TCL	求是牌	长城安途	总计	
U2	15	0	0	0	0	15	100
龙冠	0	15	0	0	0	15	100
TCL	0	0	14	0	1	15	93.33
求是牌	0	0	1	14	0	15	93.33
长城安途	0	0	2	0	13	15	86.67

3 结 论

制动液的快速鉴别对于保障机动车的行驶安全十分重要, 采用可见-近红外光谱技术鉴别不同的制动液, 具有快速、无损、低成本的特点。本研究用光谱仪获取了五种品牌制动液在 400~1 000 nm 之间的可见-近红外光谱信息, 通过

主成分分析, 得到前 6 个主成分的累计可信度达到 98.55%。以 225 个样本的前 6 个主成分数据为基础, 运用逐步判别分析建立鉴别模型, 对 75 个未知样本的预测结果表明模型预测准确率为 94.67%, 实现了运用近红外光谱技术快速、准确地鉴别制动液的品牌, 为制动液的快速鉴别提供了一种新方法。

参 考 文 献

- [1] LI Hong-bo(李红波). Equipment for Geophysical Prospecting(物探装备), 2006, 16(4): 292.
- [2] SUN Yong-tai(孙永泰). Auto Application(汽车运用), 2006, (12): 31.
- [3] ZHANG Hai-shan(张海山). Road Traffic Management(道路交通管理), 2006, (6): 56.
- [4] GUO Yi-ming(郭亦明). Petroleum Products Application Research(石油商技), 2005, 23(6): 29.
- [5] Blanco M, Villarroya I. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(4): 240.
- [6] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等). The Foundation of Near Infrared Spectroscopy Its Analysis and Application(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. 108.
- [7] Cen Haiyan, He Yong, Huang Min. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(20): 7437.
- [8] HE Yong, FENG Shui-juan, LI Xiao-li, et al(何 勇, 冯水娟, 李晓丽, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(11): 2021.
- [9] Fassio A, Cozzolino D. Industrial Crops and Products, 2004, 20: 21.
- [10] SHAO Yong-ni, HE Yong, PAN Jia-zhi, et al(邵咏妮, 何 勇, 潘家志, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1739.
- [11] Cen Haiyan, He Yong, Huang Min. European Food Research and Technology, 2007, 225(5-6): 699.
- [12] HUANG Min, HE Yong, CEN Hai-yan, et al(黄 敏, 何 勇, 岑海燕, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 916.
- [13] Shao Yongni, He Yong, Wang Yanyan. European Food Research and Technology, 2007, 224(5): 591.
- [14] He Yong, Li Xiao-li, Deng Xun-fei. Journal of Food Engineering, 2007, 79(4): 1238.
- [15] REN Guang-wei, WANG Feng-long, GAO Han-jie, et al(任广伟, 王凤龙, 高汉杰, 等). Plant Protection(植物保护), 2004, 30(4): 57.

Discrimination of Varieties of Brake Fluid Using Visual-Near Infrared Spectra

JIANG Lu-lu¹, TAN Li-hong¹, QIU Zheng-jun², LU Jiang-feng², HE Yong^{2*}

1. Zhejiang Technology Institute of Economy, Hangzhou 310018, China

2. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract A new method was developed to fast discriminate brands of brake fluid by means of visual-near infrared spectroscopy. Five different brands of brake fluid were analyzed using a handheld near infrared spectrograph, manufactured by ASD Company, and 60 samples were gotten from each brand of brake fluid. The samples data were pretreated using average smoothing and standard normal variable method, and then analyzed using principal component analysis (PCA). A 2-dimensional plot was drawn based on the first and the second principal components, and the plot indicated that the clustering characteristic of different brake fluid is distinct. The foregoing 6 principal components were taken as input variable, and the band of brake fluid as output variable to build the discriminate model by stepwise discriminant analysis method. Two hundred twenty five samples selected randomly were used to create the model, and the rest 75 samples to verify the model. The result showed that the distinguishing rate was 94.67%, indicating that the method proposed in this paper has good performance in classification and discrimination. It provides a new way to fast discriminate different brands of brake fluid.

Keywords Brake fluid; Spectral analysis; Principal component analysis; Stepwise discriminant analysis; Brand discrimination

(Received Sep. 16, 2007; accepted Dec. 26, 2007)

* Corresponding author