

doi:10.3788/gzxb20134208.0908

近红外光谱法快速测定干粉灭火剂含水率的可行性研究

薛岗, 宋文琦

(公安部天津消防研究所, 天津 300381)

摘 要:一般的检测干粉灭火剂中含水率的分析操作复杂、实验条件严格,难以满足消防产品监督执法部门对灭火剂产品质量快速检测需求.为此,提出了一种光纤漫反射近红外光谱快速、无损测量 ABC 干粉灭火剂含水率的方法.采用偏最小二乘法结合 47 个 ABC 干粉灭火剂样品光谱,建立了 ABC 干粉灭火剂含水率的校正模型,对光谱预处理和光谱区选择进行了讨论.含水率模型校正集相关系数为 0.976,交互验证校正标准偏差为 0.037 1,验证集相关系数为 0.952,预测标准偏差为 0.021 6,预测范围为:0.075%~0.334%.随机抽取 6 个样品进行 χ^2 检验,在 95%置信水平下,重复性标准偏差属于同一总体,相对标准偏差均小于 7.0%.结果表明,近红外光谱法可以用于干粉灭火剂含水率的快速检测.

关键词:近红外光谱; 偏最小二乘法; ABC 干粉灭火剂; 含水率

中图分类号:O657.33

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)08-0908-4

Research on Feasibility of Rapid Determination of the Moisture Content in ABC Dry Chemical Using Near Infrared Spectroscopy

XUE Gang, SONG Wen-qi

(Tianjin Fire Research Institute, Ministry of Public Security, Tianjin 300381, China)

Abstract: Usual analytical methods are complex and require rigorous experimental condition. In order to meet the demand of fire product supervisory department in rapidly detecting the quality of dry chemical, a rapid and non-destructive method was proposed to determine the moisture content in ABC dry chemical using near infrared spectroscopy of fiber diffuse reflection. The calibration models were established for determination of moisture content of ABC dry chemical by partial least squares and 47 ABC dry chemical sample spectra. Spectral data preprocessing and Spectral region selection were discussed. Correlation Coefficient of Calibration Set of the model was 0.976, root mean square of error cross validation was 0.037 1, correlation coefficient of prediction set was 0.952, and root mean square error of prediction was 0.021 6 in the predicted rang of 0.075%~0.334% for moisture content of ABC dry chemical. Using the Chi-square test method, repeatability standard deviation measurements all belonged to the same overall at a 95% confidence level. All the relative standard deviations were less than 7.0%. The near infrared spectroscopy method is used to test the moisture content of ABC dry chemical is feasible.

Key words: Near infrared spectroscopy; Partial least squares method; ABC dry chemical; Moisture content

基金项目:公安部天津消防研究所所级课题(No. 2011SJ-A-16)资助

第一作者:薛岗(1973-),男,副研究员,学士,主要研究方向为消防工程及自动控制. Email: xuegang@tfri.com.cn

通讯作者:宋文琦(1986-),男,研究实习员,硕士,主要研究方向为消防产品的材料分析. Email: songwenqi@tfri.com.cn

收稿日期:2013-02-05;录用日期:2013-03-05

0 引言

ABC 干粉灭火剂是由磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)、润滑剂和硅胶等按一定比例混合后制成的细微粉末,其中水分的含量直接影响着灭火剂的灭火效能、物理化学性能和售价^[1]。目前 ABC 干粉灭火剂含水率的测定方法为国家标准测试方法 GB4066—2004,该方法需进行精密称量和真空干燥,而大批量测定时,检测周期比较长,不能用于 ABC 干粉灭火剂生产或使用现场的含水率快速测定^[2-3]。

近红外光谱是介于可见光和中红外之间,波长范围为 700~2 500 nm ($4\ 000\sim 14\ 285\ \text{cm}^{-1}$) 的一段吸收光谱区^[4]。近红外光谱技术因其快速、无损、多成分同时测定、操作技术要求低,可测量固体、粉末、液体样品的特性,已被广泛应用于农业^[5]、烟草^[6]、食品^[7-9] 和石油化工^[10] 等领域。文献^[11] 利用近红外光谱法对 ABC 干粉灭火剂有效成分的测定进行了研究,但近红外光谱法测定 ABC 干粉灭火剂含水率的研究尚未见报道。因此本文针对光纤漫反射近红外光谱法测定 ABC 干粉灭火剂含水率的可行性进行研究。

1 实验部分

1.1 仪器及标样测定

实验采用 Antaris II 傅里叶变换近红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)、InGaAs 检测器、光纤探头漫反射采样系统、Result 3.0 操作软件和 TQ Analyst 7.1 光谱分析化学计量学分析软件。

实验中的 47 个 ABC 干粉灭火剂样品是由国家消防产品合格评定中心提供。标样中干粉灭火剂含水率等基础数据均由公安部天津消防研究所按照现行国家标准测试方法 GB4066—2004 制备和测定。表 1 列出了所有 ABC 干粉灭火剂含水率分布统计数据。

表 1 ABC 干粉灭火剂含水率统计

Table 1 Statistics of moisture content of ABC dry chemical

Measured value	Maximum/ (%)	Minimum/ (%)	Mean/ (%)
Moisture content	0.334	0.075	0.201

1.2 光谱采集

应用 Result 3.0 集成软件设置仪器工作参量,编写采集光谱数据的工作流,光谱扫描范围 $10\ 001.03\sim 3\ 999.64\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $8\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数 64 次,每个样品重复 5 次,取平均值。在恒温恒湿条件下,Antaris II 开机预热 2 h 以上,调用编写的

程序,将样品装于样品瓶中,充分摇匀后,将光纤漫反射探头放入样品瓶内,保证光纤探头完全插入到瓶中且不碰到样品瓶壁及瓶底,即可采集傅里叶变换近红外光谱数据。图 1 是使用光纤漫反射采集的 47 个 ABC 干粉灭火剂样品的原始光谱图。

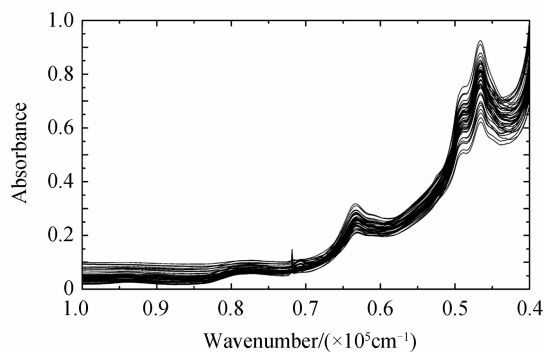


图 1 ABC 干粉灭火剂原始样品光谱图

Fig. 1 Near infrared spectra of all the ABC dry chemical samples

1.3 模型建立

应用 TQ Analyst 7.1 分析软件中的偏最小二乘算法(Partial Least Squares, PLS)把采集到的近红外漫反射光谱数据与国家标准测试方法 GB4066—2004 测定的干粉灭火剂的含水率基础数据结合。将 47 个 ABC 干粉灭火剂样品随机分类,其中校正集 39 个样品,验证集 8 个样品,通过交互验证的方法确定最佳变量数。模型产生后,逐步进行模型的优化,通过校正集相关系数(R_c)、交互验证校正标准偏差(Root Mean Square of Error Cross Validation, RMSECV)和验证集相关系数(R_p)、预测标准偏差(Root Mean Square Error of Prediction, RESEP)来评价模型性能的好坏。其中 R_c 、 R_p 越接近 1,SECV、SEP 越接近 0,表明模型性能越好^[12]。

2 结果与讨论

2.1 光谱预处理

由检测器测得的原始光谱信息中除含样品成分含量和结构信息外,还包括仪器噪音、基线漂移、杂散光和样品背景等。进行必要的平滑和基线校正等数学预处理,过滤噪音,提高分析信号的信噪比,消除基线漂移的干扰。漫反射时通常使用多元散射校正(Multiplicative Scatter Correction, MSC)或标准归一化(Standard Normal Variate, SNV)的预处理方法^[13]。导数处理是净化谱图的常用方法,可根据需要进行一阶或二阶微分处理,虽然消除了基线偏移,但是起到了一定的放大和分离重叠信息的作用,因此在微分之前需要对光谱数据作平滑处理。经过

反复的比较多种预处理方法后,最终选择 SNV、二阶导数和 Karl Norris 导数平滑滤波相结合的处理方法^[14].图 2 为全部 ABC 干粉灭火剂样品经过二阶导数和 Karl Norris 导数平滑滤波预处理的光谱图.

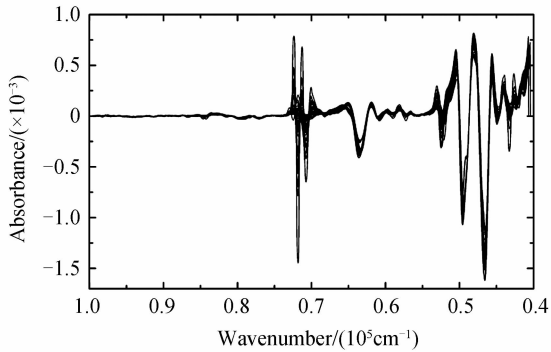


图 2 ABC 干粉灭火剂样品二阶导数+Karl Norris 导数平滑滤波光谱图

Fig. 2 Second derivative + Karl Norris derivative smoothing filter spectra of all the ABC dry chemical samples

2.2 校正模型的优化

根据分子振动光谱理论和已有实验数据可知,ABC 干粉灭火剂中含有的水分子中 O-H 键在近红外光谱上有两个特征谱带,分别是组合频吸收谱带 $5\ 150\ \text{cm}^{-1}$ 和 OH 伸缩振动的一级倍频吸收谱带 $6\ 950\ \text{cm}^{-1}$ ^[4].这表明近红外光谱可以从分子水平上反映干粉灭火剂含水率的含量信息,因此,近红外光谱测量 ABC 干粉灭火剂含水率在理论上具有可行性.

表 2 为使用全谱带、TQ Analyst 7.1 分析软件推荐谱带与自选谱带信息分别建模时的主因子数和 RMSECV 值,其结果表明在 $10\ 001.03\sim 3\ 999.64\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 RMSECV 最小,因此含水率的预测光谱区域选择 $10\ 001.03\sim 3\ 999.64$ 最佳.

表 2 不同光谱范围的选择对参量的影响

Table 2 Influence of different NIR spectra range on the principal factor number and RMSECV

NO.	Wavenumber range/(cm^{-1})	PC	RMSECV
1	10 001.03~3 999.64	9	0.037 1
2	5 411.28~5 334.14, 6 657.07~6 363.94, 7 575.02~7 548.02	4	0.040 2
3	5 569.54~5 260.86, 8 099.56~7 293.46	4	0.048 3

注:* 光谱预处理方法为 SNV+二阶导数+ Karl Norris 导数平滑滤波

经过光谱预处理和光谱区选择的优化模型后,采用 Mahalanobis 距离(马氏距离)和学生化残差值(Studentized Residual)等指标对优化后的模型进行诊断,均未发现异常.优化模型是一个检测异常样品、确定主因子数、光谱区选择、交互验证和一些诊

断方法共同优化的过程.

图 3 为选用上述谱区范围建立校正模型后得到的含水率的预测值和标准值之间的散点图.从图 3 可以看出,ABC 干粉灭火剂样品的含水率的绝对误差在 $\pm 0.04\%$ 以内,绝大部分在 $\pm 0.02\%$ 左右.现行的 GB4006-2004 中只规定了含水率的检测结果应 $\leq 0.20\%$ ^[3].因此,无法通过 GB4006-2004 中的方法对含水率预测模型进行一致性比对,但本文建立的含水率预测模型的准确度完全可以作为现场检测的重要判断依据.

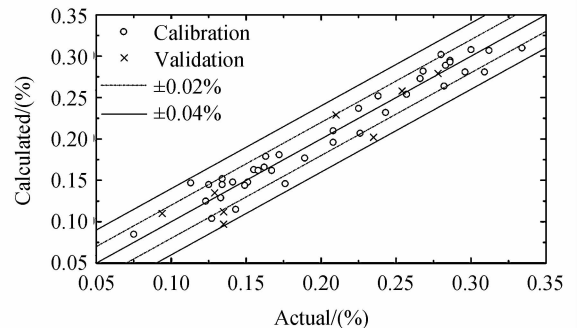


图 3 ABC 干粉灭火剂含水率的标准值与预测值的散点图
Fig. 3 Plot of actual value versus calculated value of moisture content of ABC dry chemical

表 3 列出了 ABC 干粉灭火剂含水率校正模型的评价结果,在主因子数为 9 的情况下, RMSECV 和 RESEP 的值分别为 0.037 1 和 0.021 6,对于干粉灭火剂含水率的现场检测具有重要的实际意义.因此使用近红外光谱建立的模型用于预测 ABC 干粉灭火剂含水率是可行的.

表 3 ABC 干粉灭火剂含水率的校正模型统计参量

Table 3 Statistics results for calibration models of moisture content of ABC dry chemical

Model name	PC	R_c	RMSECV	R_p	RESEP
Moisture content	9	0.976	0.037 1	0.952	0.021 6

2.3 模型的精密度计算

随机选择 6 个 ABC 干粉灭火剂样品,每个样品重复测定 6 次,用本文建立的 ABC 干粉灭火剂含水率校正模型进行计算.计算得到平均值和重复测定标准偏差(见表 4),然后根据 χ^2 检验^[4],将计算得到的 χ^2 值与 95% 置信水平下的自由度为 (6-1) 的 χ^2 临界值进行比较.结果发现:重复测定的所有方差属于同一总体,因此重复测定标准偏差的平均值可作为近红外测定的标准偏差,本文所建立的 ABC 干粉灭火剂含水率的测量方法具有较好的重复性,相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)均小于 7%.

表 4 精密度实验 ($n=6$)
Table 4 The precision test ($n=6$)

NO.	Actual/ (%)	Calculated value/(%)						Mean/ (%)	Standard deviation/(%)	RSD/(%)
		1	2	3	4	5	6			
03	0.172	0.174	0.181	0.187	0.176	0.168	0.176	0.177	0.004 27	2.41
23	0.208	0.199	0.197	0.201	0.212	0.208	0.206	0.204	0.003 64	1.79
27	0.283	0.284	0.299	0.283	0.295	0.289	0.279	0.288	0.005 40	1.87
41	0.123	0.125	0.104	0.134	0.131	0.130	0.118	0.124	0.008 64	6.99
47	0.312	0.318	0.297	0.300	0.310	0.310	0.316	0.309	0.006 64	2.15
54	0.075	0.080	0.076	0.084	0.072	0.086	0.067	0.078	0.003 80	4.91

3 结论

本文提出了采用近红外光纤漫反射光谱和化学计量学方法,建立了一种能够快速、无损测量 ABC 干粉灭火剂含水率的分析方法. 选用多元校正技术-偏最小二乘法(PLS)结合 47 个 ABC 干粉灭火剂样品,选择 SNV、二阶导数和 Karl Norris 导数平滑滤波对光谱进行预处理,通过 ABC 干粉灭火剂含水率建模比较,最后给出了 RMSECV 和 RESEP 值分别为 0.037 1 和 0.021 6 的校正模型,论证了光纤漫反射近红外光谱法用于 ABC 干粉灭火剂含水率的快速测定具有可行性. 通过精密度实验证明了本文所建模型的测量方法具有很好的重复性. 本文的研究为进一步扩充 ABC 干粉灭火剂含水率校正模型和探索用于含水率检测的便携式近红外设备奠定了基础.

参考文献

[1] LIU Yu-heng, JIN Hong-bin, YE Hong-lie. The developed history and present state of extinguishing agent in china[J]. *Fire Technique and Products Information*, 2005, **18**(1): 82-87.
刘玉恒, 金洪斌, 叶宏烈. 我国灭火剂的发展历史与现状[J]. *消防技术与产品信息*, 2005, **18**(1): 82-87.

[2] 全国消防标准化技术委员会第三方技术委员会. GB 4066. 1-2004 干粉灭火剂第一部分: BC 干粉灭火剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[3] 全国消防标准化技术委员会第三方技术委员会. GB 4066. 2-2004 干粉灭火剂第二部分: ABC 干粉灭火剂[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[4] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通. 现代近红外光谱技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2010.

[5] 张小超, 吴静珠, 徐云. 近红外光谱分析技术及其在现代农业中的应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012.

[6] LIU Xu, CHEN Hua-cai, LIU Tai-ang, et al. Application of PCA-SVR to NIR prediction model for tobacco chemical composition[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(12): 2460-2463.
刘旭, 陈华才, 刘太昂, 等. PCA-SVR 联用算法在近红外光谱分析烟草成分中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, **27**(12): 2460-2463.

[7] TAN Kun, YE Yuan-yuan, DU Pei-jun. Identification and classification of near-infrared spectrum of adulterated wine based on support vector machine[J]. *Acta Photonica Sinica*,

2013, **42**(1): 69-73.

谭琨, 叶元元, 杜培军. 基于支持向量机的假酒近红外光谱识别分类研究[J]. *光子学报*, 2013, **42**(1): 69-73.

- [8] ZHAO Jie-wen, GUO Zhi-ming, CHEN Quan-sheng, et al. Identification of authenticity of tea with near infrared spectroscopy based on support vector machine[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2302-2306.
赵杰文, 郭志明, 陈全胜, 等. 近红外光谱法快速检测绿茶中儿茶素的含量[J]. *光学学报*, 2008, **28**(12): 2302-2306.
- [9] CAI Jian-rong, WAN Xin-min, CHEN Quan-sheng. Feasibility study for the use of near-infrared spectroscopy in the quantitative analysis of TVB-N content in pork[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(10): 2808-2812.
蔡健荣, 万新民, 陈全胜. 近红外光谱法快速检测猪肉中挥发性盐基氮的含量[J]. *光学学报*, 2009, **29**(10): 2808-2812.
- [10] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LUO Xian-hui, et al. Developing near infrared spectroscopy calibration model of molar ratio between methanol and isobutylene by support vector regression[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, **28**(6): 1227-1231.
褚小立, 袁洪福, 骆献辉, 等. 支持向量回归建立测定醇烯比的近红外光谱校正模型[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(6): 1227-1231.
- [11] HU Ai-qin, YUAN Hong-fu, XUE Gang et al. Study on rapid quantitative analysis of the active ingredient in ABC extinguishing agent and type identification of extinguishing agent powders using near infrared spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(8): 2135-2138.
胡爱琴, 袁洪福, 薛岗, 等. 近红外光谱用于干粉灭火剂有效成分含量测定及种类识别的快速方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(8): 2135-2138.
- [12] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012.
- [13] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique[J]. *Progress in Chemistry*, 2004, **16**(4): 528-542.
褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. *化学进展*, 2004, **16**(4): 528-542.
- [14] WAN Jia-jun, LIANG Yi-zeng, WANG Fan. Simultaneous determination of tar, nicotine and carbon monoxide in smoking by partial least squares and fourier transform near infrared transmission spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2005, **33**(6): 793-797.
王佳俊, 梁逸曾, 汪帆. 偏最小二乘法结合傅里叶变换近红外光谱同时测定卷烟焦油、烟碱和一氧化碳的释放量[J]. *分析化学*, 2005, **33**(6): 793-797.