

近红外光谱技术用于白砂糖质量的实时监测研究

冯红年^{1,2}, 黎庆涛³, 卢家炯³, 黎世文², 刘立鹏², 夏阿林¹, 王 健^{1,2}

(1. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 浙江 杭州 310018; 2 聚光科技(杭州)有限公司, 浙江 杭州 310052; 3. 广西大学 轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 采用国产近红外在线分析仪, 结合漫反射光谱分析技术, 对广西某糖厂的白砂糖质量进行了在线应用研究。讨论了影响建模的因素, 并提出一些解决问题的方案。采用 SupN IR-4000 型长波近红外在线分析仪, 直接对产品传送带上的白砂糖进行扫描获得光谱数据, 运用偏最小二乘法对实验数据进行多元统计分析建立数学模型, 并进行了预测。样品色值的预测值和实测值间的相关系数为 0.885, 标准校正偏差为 4.300, 色值预测偏差小于糖厂要求的 ± 10 ; 样品浊度预测值和实测值间的相关系数为 0.909, 标准校正偏差为 2.308, 浊度预测偏差小于糖厂要求的 ± 4 。结果显示, 模型预测结果符合糖厂要求, 表明在线近红外技术在白砂糖质量监控中具有较好的应用前景。

关键词: 近红外光谱; 白砂糖; 色值; 浊度

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2009)12-1460-04

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2009.12.023

Real-time Monitoring the Quality of Granulated Sugar by Near Infrared Spectroscopic Technique

FENG Hong-nian^{1,2}, LI Qing-tao³, LU Jia-jiong³, LI Shi-wen²,
LIU Li-peng², XIA A-lin¹, WANG Jian^{1,2}

(1. Electronic Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;
2. Focused Photonics(Hangzhou) Inc., Hangzhou 310052, China; 3. Institute of Light
Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Real-time monitoring of the quality of granulated sugar produced in Guangxi sugar factory was carried out using a domestic on-line near-infrared analyzer(SupN IR-4000) combined with diffuse reflectance spectrometry. The spectral data were obtained by scanning the granulated sugar on the belt conveyer with NIR analyzer. The proposed calibration models for the chroma and turbidity of sugar were based on the multivariate statistical analysis of their experimental data by the partial least square method. The factors, e. g. the thickness and graininess of granulated sugar, the fixing height of the diffuse reflectance probe and the temperature of granulated sugar and environment that affected the performances of calibration models were discussed in detail. Some methods were suggested to solve the problems. The chroma and turbidity values of granulated sugar were predicted by the optimized models. The results showed that the correlation coefficients between the predicted and experimental values were 0.885 for chroma with a standard deviation of 4.300, and 0.909 for turbidity with a standard deviation of 2.914. Since the prediction errors required by the sugar factory are ± 10 for chroma and ± 4 for turbidity, the predicted results could meet the requirement of the factory. Thus the proposed method is feasible for the real-time monitoring of the quality of granulated sugar in sugar industry.

Key words: near-infrared spectroscopy; granulated sugar; chroma; turbidity

目前国内糖厂主要通过对原辅材料、中间制品、成品等与工艺过程有关物料的定性定量参数指导生产管理, 需要这些参数的测定结果快速准确^[1-3]。传统化学分析方法样品的采集、分析一般为 1 h

收稿日期: 2009-09-08; 修回日期: 2009-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574035); 国家 863 资助项目(2009AA04Z129); 浙江省重大应用电子技术和新型电子元器件专项资助项目(2007C11091)

第一作者: 冯红年(1981-), 男, 浙江杭州人, 工程师, 硕士研究生

通讯作者: 夏阿林, Tel: 0571-86919135, E-mail: alin_xia@hdu.edu.cn

一次，且测定步骤冗长、耗时、计算繁琐，所得数据对生产过程的指导作用明显滞后，不能及时反映生产状况，无法满足质量监控的需要。这就要求有一种新的快速准确的分析方法取代传统分析方法，以满足生产过程质量控制的需要^[4-5]。

近 10 多年来，近红外光谱分析方法已在许多领域获得广泛应用^[6-10]。在制糖业领域，对甘蔗原料及制品、成品、副产品的锤度、浊度、色值、灰分、水分等性质的分析研究日益受到分析工作者的重视。国内有关近红外光谱分析技术在蔗糖品质分析上的应用研究不多，且几乎都为实验室研究。国外关于近红外光谱技术在制糖业中的应用已有较多报道，主要集中在美国、澳大利亚^[11]、南非，但也多停留在实验室阶段，所用仪器主要为滤光片型仪器^[12]，相比连续扫描光谱仪器，该类仪器获取的样品光谱信息较少，不利于多种成分同时分析。

本文采用国产连续扫描型近红外在线分析仪，结合漫反射光谱分析技术，直接在产品传送带上扫描白砂糖获取漫反射吸收光谱。运用偏最小二乘方法对白砂糖的色值和浊度进行建模和预测，为白砂糖在线质量监控提供了一种快速、准确的新方法。近红外漫反射光谱技术用于白砂糖质量在线监控，可以及时反映生产情况、指导生产，提高糖厂的生产管理水平和生产效率，从而提高产品质量和经济效益。

1 实验部分

1.1 在线测量系统

白砂糖在线近红外漫反射分析系统采用聚光科技研制的 SupN IR-4000 型长波近红外分析仪，主要装置包括近红外主机、漫反射探头、厚度探测器、光纤附件、CM-2000 化学计量学软件。近红外主机采用正压防爆设计，防止现场糖粉进入主机内部，引起仪器故障。漫反射探头由光源、陶瓷参比及光纤接收系统等组成。漫反射探头中的高稳定卤钨光源发出的近红外光与传送带上的白砂糖作用后，被光纤系统收集，进入在线分析仪主机，所得光谱经数学模型预测分析得到样品性质值。厚度探测器用来检测传送带上白砂糖层的厚度变化，若其检测到的糖层厚度小于一定的阈值，分析系统暂停采集光谱数据并报警，以避免白砂糖性质参数分析错误。CM-2000 化学计量学软件用于白砂糖色值和浊度的建模，其遵循 ASTM 定量和定性分析方法规范^[13-14]，建模过程采用向导式操作设计，简便易懂。

近红外主机内采用的性能参数：波段范围为 1 000~1 800 nm，采样间隔为 1 nm，光谱仪分辨率小于 7 nm，波长准确性小于 ± 0.2 nm，吸光度噪声小于 2×10^{-5} ，杂散光小于 0.1% (1 692 nm)，全谱扫描时间小于 0.2 s。

1.2 检测方法

1.2.1 化学值测定 根据国家标准方法 GB317-2006^[14] 检测白砂糖的色值和浊度。首先配制三乙醇胺缓冲溶液和白砂糖原始糖液，将原始糖液由滤膜过滤，得到过滤后糖液，然后利用阿贝折射仪（上海物理光学仪器厂 WYA2S）测量原始糖液和过滤后糖液的锤度，利用分光光度计（日本岛津 UV-2501PC）在 420 nm 处测定原始糖液和过滤后糖液的吸光度，并根据计算公式获得色值和浊度。

1.2.2 近红外测定方法 分别测定样品的近红外光谱和化学值，根据建模样品的色度及浊度与全谱的相关性，结合化学计量学方法建立两者间的数学关系，即校正模型。模型通过验证后即可用于分析预测未知样品。

实时扫描现场传送带白砂糖样品的漫反射光谱，同时采用实时参比方式，即每隔 90 s 采集 1 次在线白砂糖样品的吸光度光谱，前 60 s 采集白砂糖样品光谱，后 30 s 采集在线漫反射探头内置参比光谱，计算得吸光度数据，图 1 为 10 个在线白砂糖样品的近红外光谱。在光谱采集的同时，收集扫描点附近的样品，进行性质值化学分析，结果用于建模与预测数据对比。

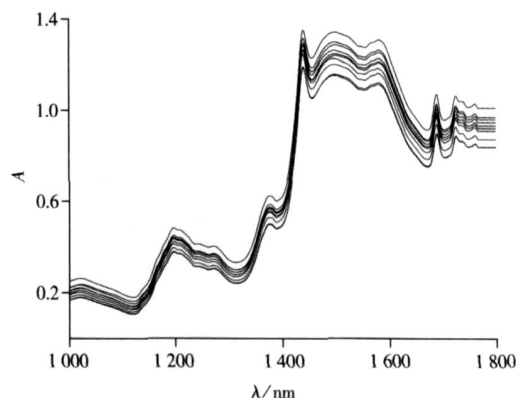


图 1 白砂糖样品的近红外光谱

Fig. 1 NIR spectrum of white granulated sugar

2 结果与讨论

2.1 建模的影响因素

2.1.1 探头安装高度的影响 探头安装高度由漫反射能量和光源对样品的加热程度决定, 通常保证探头到样品表面的距离为 20~25 cm, 距离太低会导致探头触碰到样品, 且光源对样品加热作用明显, 太高则会导致样品漫反射能量降低, 反映的样品信息弱。

2.1.2 样品厚度不均匀性及颗粒度的影响 样品厚度不均匀会影响样品的光谱信息, 主要产生谱图基线平移及谱图旋转等。实际使用时, 在探头前安装刮板和厚度检测器以保证样品厚度约为 20 mm。当厚度检测器检测到样品厚度大于 20 mm 时, 可通过刮板将样品刮平后测量; 检测到样品厚度小于 20 mm 时, 将检测信号反馈于探头, 停止检测。

样品的颗粒度会影响光对样品的穿透特性和反射特性, 从而影响样品对光的吸收系数和散射系数。可通过提高光谱的平均次数, 选择合适的预处理方法降低样品颗粒度的影响。

2.1.3 温度的影响 样品温度的变化会引起样品吸收光谱的波长漂移和谱带展宽, 因此需要长期模型优化, 使模型包含多个环境温度下的样品信息, 提高模型对温度变化的适应性。同时, 环境温度的变化会对分析系统产生影响, 比如波长漂移, 因此需对分析系统内的光谱系统进行恒温控制。

2.2 建模

在某糖厂生产现场共获取 110 个在线白砂糖样品及其近红外光谱数据, 通过化学分析方法得到白砂糖的性质参数。将白砂糖色值和浊度作为在线校正模型的对象。建模采用偏最小二乘算法, 预处理方法^[16]为多项式求导和多元散射校正, 用以消除颗粒分布不均匀及颗粒大小产生的散射影响。模型的评价指标使用校正相关系数、校正标准偏差、预测相关系数、预测标准偏差。

2.2.1 白砂糖色值模型 在白砂糖色值模型分析时, 随机选取其中 80 个样品作为校正集, 其余 30 个样本作为预测集进行验证。图 2A 为白砂糖色值的化学值与预测值的相关图, 可见预测结果较好, 其中校正和验证相关系数分别为 $R_c = 0.885$ 和 $R_v = 0.892$, 校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为 $SEC = 4.300$ 和 $SEP = 4.900$, 工厂要求色值的近红外预测值和化学分析值之差不超过 ± 10 , 而用本仪器所测的色值与化学值之差基本小于 10, 满足糖厂应用要求。

2.2.2 白砂糖浊度模型 在白砂糖浊度模型分析时, 随机选取其中 80 个样品作为校正集, 其余 30 个样本作为预测集进行验证, 图 2B 为白砂糖浊度的化学值与预测值的相关图, 可见预测结果较好, 其中校正和验证相关系数分别为 $R_c = 0.909$ 和 $R_v = 0.902$, 校正标准偏差和验证集预测标准偏差分别为 $SEC = 2.308$ 和 $SEP = 2.914$ 。工厂要求浊度的近红外预测值和化学分析值之差不超过 ± 4 , 而用本仪器所测的浊度与化学值之差基本小于 4, 满足糖厂应用要求。

2.3 白砂糖在线分析

将白砂糖色值和浊度模型嵌入到近红外分析主机, 对糖厂传送带上的白砂糖进行实时监测, 连续运行 120 h。每隔 1 h 对白砂糖样品进行质量检测, 对比在线白砂糖的近红外预测值和糖厂化学值之间

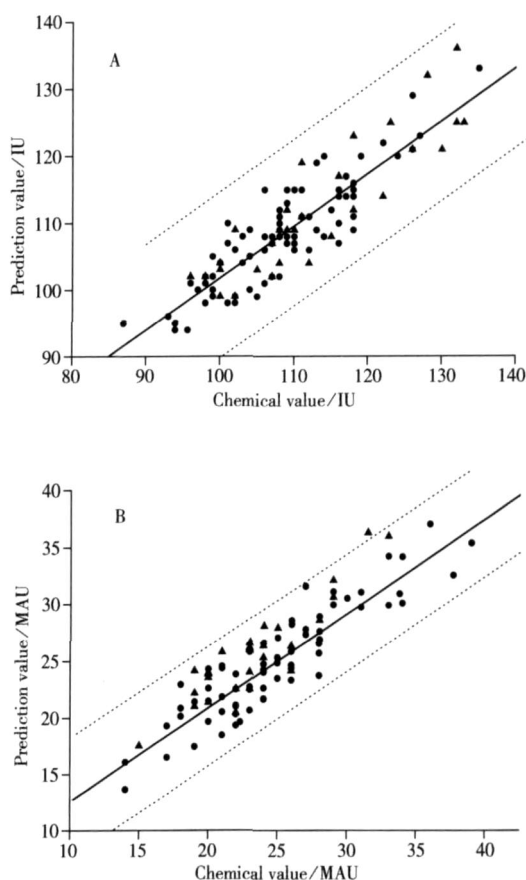


图 2 白砂糖色值 (A) 及浊度 (B) 的化学值与预测值的关系

Fig. 2 Correlation of chemical value and prediction value for chroma (A) and turbidity (B) of white granulated sugar calibration set; validation set

的偏差，如图 3 所示。结果表明，色值预测误差基本在控制限 ± 10 以内，浊度预测误差基本在控制限 ± 4 以内，满足糖厂的要求。白砂糖色值和浊度的近红外预测值和糖厂化学值存在偏差的主要原因：在传送带上白砂糖疏密程度和颗粒大小导致光谱差异；测定色值和浊度的传统方法本身存在的结果不稳定以及模型内白砂糖样品的代表性不足。若能在糖厂榨季初期开始收集校正样品，就能获得更具代表性的样品，增大白砂糖色值和浊度的浓度分布范围，增加组分浓度在整个变化范围的均匀度，增强数学模型的稳定性，提高模型的预测分析精度。

3 结 论

本文采用在线近红外漫反射分析技术实现了白砂糖质量在线监控，用偏最小二乘法建立了白砂糖的色值和浊度模型。白砂糖色值校正模型的相关系数及校正标准偏差分别为 0.885 和 4.300，浊度校正模型的相关系数及校正标准偏差分别为 0.909 和 2.308。结果表明，该分析系统响应速度快、预测精度高、可同时预测多种组分，满足糖厂生产过程质量控制的需要，具有广泛的应用前景。

参考文献：

- [1] 卢家炯，黎庆涛. 近红外光谱技术在制糖工业应用动态 [J]. 广西蔗糖，2000，18(1)：37 - 40.
- [2] 曹干，周学秋. 近红外光谱法快速测定甘蔗蔗汁蔗糖分 [J]. 甘蔗，2001，8(3)：20 - 25.
- [3] 陈继红，赵武善. 采用近红外技术分析糖汁用于甘蔗的收购计价 [J]. 广西蔗糖，2002，29(4)：31 - 33.
- [4] JEROME J, WORKMAN J R. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993 - 1999 [J]. Appl Spectrosc Rev, 1999, 34(1/2)：1 - 89.
- [5] WORKMAN J, JR KM, VELTKAMP D. Process analytical chemistry[J]. Anal Chem, 2007, 79(12)：4345 - 4364.
- [6] BLANCO M, SERRANO D. On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid[J]. Analyst, 2000, 125(11)：2059 - 2064.
- [7] WILLIAMS P, NORRIS K. Near-infrared technology in the agricultural and food industries[M]. 2nd ed. USA: American Association of Cereal Chemists Inc., 2001.
- [8] 于海燕，应义斌，刘燕德. 农产品品质近红外光谱分析结果影响因素研究综述 [J]. 农业工程学报，2005，21(11)：160 - 163.
- [9] 刘辉军，吕进，林敏，等. 基于遗传算法的波长选择方法在绿茶近红外光谱分析模型中的应用 [J]. 分析测试学报，2007，26(5)：679 - 681.
- [10] NMACULADA GM, CLAUD D G P, JESUS H M, et al. On-line non-destructive determination of proteins and infiltrated fat in Iberian pork loin by near infrared spectrometry with a remote reflectance fibre optic probe[J]. Anal Chim Acta, 2002, 453(2)：281 - 288.
- [11] STAUNTON S, MACKINTOSH D, PEATEY G. The application of network NIR calibration equations at the Maryborough sugar factory[R]. Australia: 2004 Conference of the Australian Society of Sugar Cane Technologists, 2004.
- [12] MEYER J H. Review of near infrared spectroscopy research in the South African sugar industry[C]. Proceedings of the Annual Congress South African Sugar Technologists Association, 1997, 71: 33 - 37.
- [13] 梁达奉，郭剑雄，冯小华，等. GB 317 - 2006 白砂糖 [S]. 北京：中国标准出版社，2006.
- [14] ASTM Committee. ASTM E 1655 - 05. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2005.
- [15] ASTM Committee. ASTM E 1790 - 05. Standard practices for near infrared qualitative analysis[S]. West Conshohocken: ASTM International, 2004.
- [16] 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.

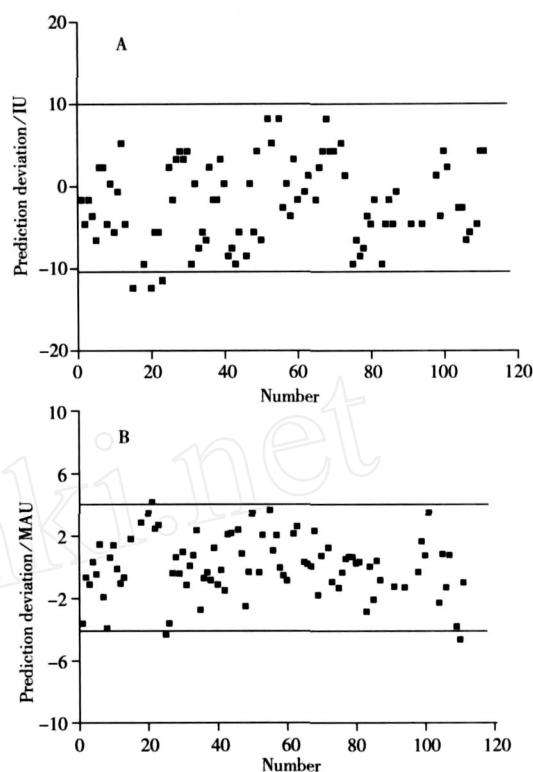


图 3 白砂糖色值 (A) 及浊度 (B) 的化学值与预测值的偏差
Fig. 3 Deviation between chemical value and prediction value for chroma values(A) and turbidity values of white granulated sugar(B)