

不同光谱采集条件下麦秸低位热值 NIRS 快速检测*

杨增玲 薛俊杰 贺 城

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 采集我国不同地区、不同品种的 71 个麦秸样品,选取其中 54 个为校正集,17 个为独立的验证集。采用 Spectrum 400 型和 Antaris Target 型两种近红外光谱仪,分别对麦秸低位热值进行实验室静态和模拟在线快速预测分析。利用 Spectrum 400 型近红外光谱仪对麦秸低位热值进行实验室静态分析,建立的预测模型校正集决定系数为 0.90,验证集相对分析误差为 2.75。利用 Antaris Target 型近红外光谱仪对麦秸低位热值进行实验室模拟在线分析,建立预测模型,校正集决定系数为 0.93,验证集相对分析误差为 3.26。对这两种光谱采集条件下的近红外光谱快速分析模型进行了比较分析。

关键词: 麦秸 低位热值 近红外光谱 快速检测

中图分类号: S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)08-0139-04

Rapid Detection of Net Calorific Value for Wheat Straw under Different NIRS Collection Conditions

Yang Zengling Xue Junjie He Cheng

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: A total of 71 wheat straw samples of different varieties were collected from different locations of China. 54 samples were selected as calibration set, and the rest 17 samples were taken as validation set. Static and simulated online quantitative analysis models of net calorific value of wheat straw were established in laboratory by two different near-infrared spectrometers—Spectrum 400 and Antaris Target, respectively. Spectrum 400 was used for rapid detection in a static mode. The determination coefficient and the relative analysis error of calibration set were 0.90 and 2.75. Antaris Target was used to simulate on-line detection. The determination coefficient and the relative analysis error of calibration set were 0.93 and 3.26. Moreover, the static and simulated online models were compared and discussed.

Key words: Wheat straw Net calorific value Near-infrared spectroscopy Rapid detection

引言

秸秆是一种农业生产废弃物,同时也是一种 CO₂ 零排放的可再生清洁能源,将其燃烧发电作为能源利用是其有效利用方式之一,有助于解决能源短缺和环境污染两大问题^[1~2],符合低碳经济的发展要求,对可持续发展意义重大。

为促进生物质燃烧发电,各国都出台了相应激励政策,主要有电价补贴、税收补贴和 CO₂ 排放交

易。电价补贴、税收补贴和 CO₂ 排放交易的计量基础都是生物质燃烧产生的热量^[3~4]。而生物质燃烧产生的热量等于其质量与低位热值的乘积。质量可以通过质量传感器等方法快速计量,而生物质低位热值的实验室检测工作量巨大,并且受取样的影响,其分析结果的代表性有一定限制。因此,实现生物质低位热值的快速检测,对于生物质燃烧发电中实现公平补贴和公平交易意义重大。

近红外光谱主要反映了样品中有机分子含氢基

收稿日期: 2012-08-24 修回日期: 2012-10-10

* 国家自然科学基金资助项目(31101072)、中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2013RC019)、新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-10-0785)和公益性行业(农业)科研专项资助项目(201003063)

作者简介: 杨增玲,教授,博士生导师,主要从事生物质资源与利用研究,E-mail: yangzengling@cau.edu.cn

团(C—H、O—H、N—H、S—H等)的特征信息,是一种快速、高效、无损的检测方法^[5]。相关研究表明,近红外光谱技术可以对秸秆热值进行快速预测^[6-8]。随着近红外光谱技术的发展和生物质能源行业的需求变化,对秸秆热值的现场或在线检测需求越来越迫切。本文在两种近红外光谱采集条件下分别进行实验室静态和模拟在线麦秸低位热值的快速检测。

1 材料与方法

1.1 样品收集与制备

采集来自于北京市、河北省、山东省等6个不同地区的小麦秸秆样品71个,样品涵盖了不同气候、不同土壤和不同品种的信息,具有一定的代表性。根据 ASTM E1757-01 所规定的方法制备试验样品,样品自然风干,锤片式粉碎机粉碎,过20目标准筛,低温密封保存于样品袋,供光谱扫描、元素分析和低位热值测定。

1.2 化学分析值测定

样品的S、H元素含量(质量分数%)利用德国Elementar的Vario Macro型元素分析仪进行测定。

低位热值根据 ASTM E711-87^[9]规定的方法进行测定,仪器为Parr 6300型氧弹量热仪,测定时输入S元素含量,得到高位热值 H_s ,则低位热值为

$$H_i = H_s - 215.64H \quad (1)$$

式中 H_i ——低位热值, J/g

H_s ——高位热值, J/g

H ——样品H元素质量分数, %

1.3 近红外光谱采集

1.3.1 实验室静态近红外光谱采集

实验室静态近红外光谱由Spectrum 400型(PerkinElmer, USA)近红外光谱仪采集得到。图1a为带有积分球附件的傅里叶变换光谱仪,卤钨灯提供光源,漫反射模式下采集光谱。光谱采集范围为 $10\,000 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$,扫描间隔 8 cm^{-1} ,扫描32次取平均。旋转式样品杯($\phi 100 \text{ mm}$)装满刮平(图1b),放在积分球采集窗口上,旋转模式下采集光谱。样品重复装样扫描3次,取3次扫描光谱的平均值作为样本的原始光谱。

1.3.2 实验室模拟在线近红外光谱采集

模拟在线近红外光谱采集系统由Antaris Target(Thermo Fisher Scientific, USA)型近红外光谱仪、支架、传送带、计算机4部分组成(图2a)。支架上有直径为145 mm的窗口,距传送带100 mm,光谱仪倒置于支架上。Antaris Target型近红外光谱仪为傅里叶变换近红外光谱系统,由钨灯提供光源,光斑直径

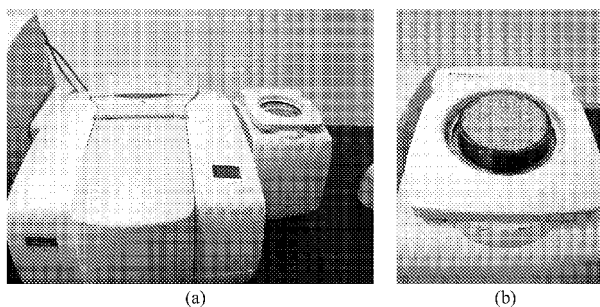


图1 静态近红外光谱采集系统

Fig. 1 Static NIR measurement system

(a) Spectrum 400 型近红外光谱仪 (b) 样品扫描时状态

为40 mm,漫反射模式下采集样品光谱,采集波数范围为 $7\,400 \sim 5\,550 \text{ cm}^{-1}$,扫描间隔 8 cm^{-1} ,扫描32次取平均。样品杯($250 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)装满刮平(图2b),放在传送带上,样品厚度为50 mm,聚焦距离为30 mm,样品随传送带以 2.4 m/min 的速度前进,当样品杯到采集窗口时开始采集光谱,离开采集窗口后停止。由于样品的不均匀性,重复装样扫描3次,取3次扫描光谱的平均值作为样本的原始光谱。

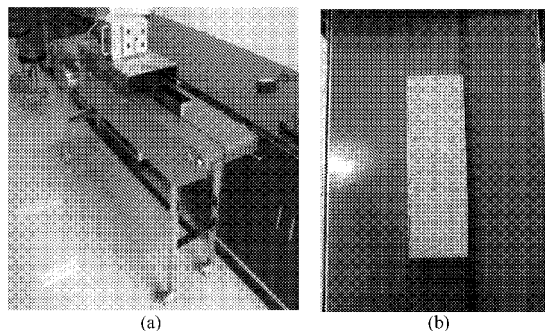


图2 模拟在线检测近红外光谱采集系统

Fig. 2 Simulated on-line NIR measurement system

(a) 模拟在线光谱采集系统 (b) 样品扫描时状态

1.4 预测模型建立与分析

结合麦秸低位热值分布和光谱数据主成分得分空间分布,进行校正集和验证集的选择。预测模型的建立使用TQ Analyst软件(Thermo Fisher Scientific, USA)。光谱数据首先经中心化处理,然后分别采用一阶导数、二阶导数、Savitzky-Golay或Norris derivative平滑、SNV或MSC散射校正及其组合对原始光谱进行预处理。分别采用原始光谱和经过预处理之后的光谱,采用偏最小二乘PLS算法,建立样品低位热值定量预测模型。

比较所建模型的性能参数,如校正集决定系数(R_c^2)、均方根误差(RMSEC)和验证集决定系数(R_p^2)、均方根误差(RMSEP)等,确定最优模型。同时考察模型的平均偏差(bias)(验证集的真实值的平均值减去预测值的平均值),bias是模型的系统误

差,其值越小表明模型越准确^[10]。使用验证集的相对分析误差(RPD)对模型作进一步评价,RPD 大于 2.5 表示模型可以应用于定量分析^[11]。

2 结果与讨论

2.1 样品集划分

结合浓度梯度法和主成分分析方法进行样品分集。选取 54 个样品为校正集,17 个样品为验证集。2 个仪器采用相同的样品分集方式。样品集、校正集和验证集的低位热值的统计结果如表 1 所示。由表 1 可知,样品低位热值的变幅较大,具有良好的代表性,其平均值在文献报道范围之内^[12~14]。

表 1 样品低位热值统计

Tab.1 Statistic of net calorific value of samples

	J/g			
数据源	最小值	最大值	平均值	标准偏差
样品集	13 628	16 091	15 259	500
校正集	13 628	16 091	15 258	512
验证集	14 188	16 022	15 262	473

2.2 样品近红外光谱

样品光谱如图 3 所示,图 3a 为 Spectrum 400 型近红外光谱 7 400~5 550 cm⁻¹波段,图 3b 为 Antaris Target 型模拟在线近红外光谱。由图 3 可见,在 7 400~5 550 cm⁻¹波段,光谱存在明显吸收峰,反映的信息如表 2 所示,主要反映了秸秆中含氢组分

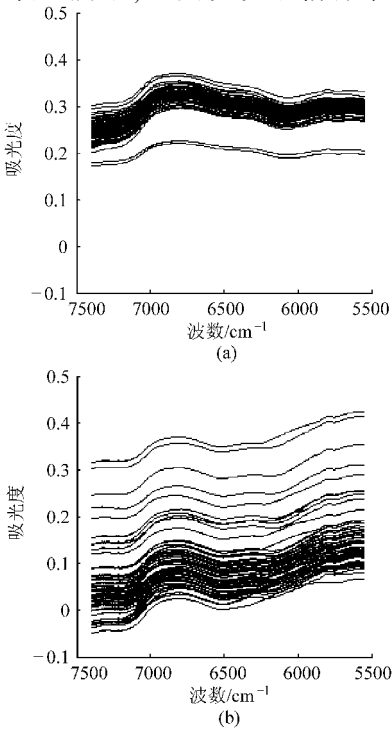


图 3 样品光谱

Fig.3 Samples spectra

(a) 静态光谱 (b) 模拟在线光谱

(纤维素、半纤维素、淀粉、木质素) 的信息^[15]。

比较图 3a、3b 可知,在 7 400~5 550 cm⁻¹波段,2 个仪器采集得到的近红外光谱波形类似。但也存在差异:一是 Spectrum 400 光谱比 Antaris Target 光谱的平均吸光度大,可能原因是 Spectrum 400 采用积分球样品池,Antaris Target 采用普通漫反射样品池,积分球样品池收集了绝大部分分析光,增强了信号强度,相关文献[16]有类似结果;二是 Antaris Target 光谱相对 Spectrum 400 光谱分散,基线漂移比较严重。主要原因是 Antaris Target 模拟在线扫描方式采集窗口距离样品高度为 30 mm,而 Spectrum 400 的采集窗口直接与样品杯接触,采集窗口与样品之间的距离,使得 Antaris Target 近红外光谱仪采集样品光谱时受到杂散光等环境影响因素较多。

表 2 7 400~5 550 cm⁻¹ 波段基本特征波数

Tab.2 Basic charactering wavelengths in waveband of 7 400~5 550 cm⁻¹

波数/cm ⁻¹	振动方式	结构
7 353	C—H 组合频	· CH ₃
7 168	C—H 组合频	· CH ₂
7 092	O—H 一级倍频	ROH
7 067	C—H 组合频	· CH ₂
7 042	O—H 一级倍频	ArOH
6 944	C—H 组合频	· CH ₂
6 897	O—H 伸缩振动一级倍频	淀粉
6 711	O—H 伸缩振动一级倍频	纤维素
6 494	O—H 伸缩振动一级倍频	淀粉
6 173	C—H 伸缩振动一级倍频	=CH ₂
5 900	C—H 伸缩振动一级倍频	· CH ₃
5 865	C—H 伸缩振动一级倍频	· CH ₃
5 797	C—H 伸缩振动一级倍频	· CH ₂
5 666	C—H 伸缩振动一级倍频	· CH ₂
5 618	C—H 伸缩振动一级倍频	纤维素

2.3 近红外光谱建模结果

2.3.1 实验室静态检测结果

根据模型性能参数比较,Spectrum 400 近红外光谱的 7 400~5 550 cm⁻¹波段采用变量标准化 SNV 预处理后,通过 PLS 方法建立样品低位热值的定量预测模型最优。模型预测值与化学分析值的散点图如图 4 所示。参与建模的主成分数为 9。模型的 R_c² 为 0.90,R_p² 为 0.93,模型的预测值非常接近化学分析值。RMSEC 为 158 J/g,RMSEP 为 172 J/g,相对于各自平均热值 15 258 J/g 和 15 262 J/g 很小,说明样品的预测结果很好。bias 为 70 J/g,模型的系统误差较小。RPD 为 2.75,说明模型用于定量分析可行。综上,实验室静态分析麦秸低位热值可行。

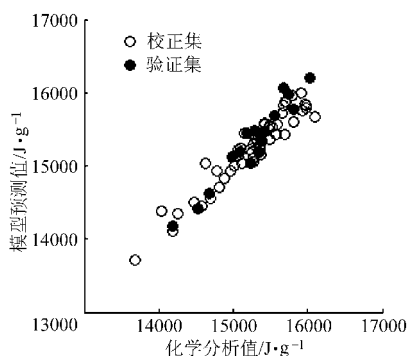


图4 模型预测值和化学分析值散点图(静态检测)

Fig. 4 Predicted vs reference values

2.3.2 实验室模拟在线检测结果

根据模型性能参数比较, Antaris Target 近红外光谱全波段 $7\,400 \sim 5\,550\text{ cm}^{-1}$ 采用变量标准化 SNV、一阶导数和 Savitzky_Golay 7 点 3 阶平滑预处理组合后, 通过 PLS 方法建立样品低位热值的定量预测模型最优。模型预测值与化学分析值的散点图如图 5 所示。参与建模的主成分数为 10。模型 R_c^2 为 0.93, R_p^2 为 0.91, 大于 0.90, 模型的预测值非常接近化学分析值。RMSEC 为 133 J/g, RMSEP 为

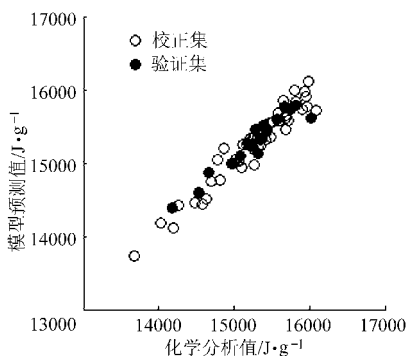


图5 模型预测值和化学分析值散点图(模拟在线检测)

Fig. 5 Predicted vs reference values

145 J/g, 相对于各自平均热值 15 258 J/g 和 15 262 J/g 很小, 说明样品的预测结果很好。bias 仅为 19 J/g, 模型的系统误差很小。RPD 为 3.26, 说明模型用于定量分析可行。综上所述, 实验室模拟在线检测麦秸低位热值可行, 但在本研究中, 没有考虑样品粒度和样品运动速度对检测结果的影响。

2.3.3 实验室静态和模拟在线检测结果比较

上述结果表明, Antaris Target 模型与 Spectrum 400 模型的检测精度非常一致。但从 RMSEC、RMSEP、RPD、bias 指标看, Antaris Target 模型比 Spectrum 400 模型稍好。可能原因: 一是采集信息量差异, Antaris Target 采集样品面积约为 $10\,000\text{ mm}^2$, 而 Spectrum 400 约为 $2\,355\text{ mm}^2$, 文献[17]推荐对于不均匀物料的近红外光谱适宜采集面积为 $6\,000\text{ mm}^2$ 或者更大, Antaris Target 采集面积大于文献推荐值, 而 Spectrum 400 采集面积小于文献推荐值; 二是实验室模拟在线检测条件中样品运动速度较小, 而样品运动速度对于光谱的影响较大[18]。

3 结论

(1) 利用 Spectrum 400 型近红外光谱仪对麦秸低位热值进行实验室静态分析, 成功建立预测模型, R_c^2 为 0.90, RPD 为 2.75。

(2) 利用 Antaris Target 型近红外光谱仪对麦秸低位热值进行实验室模拟在线分析, 成功建立预测模型, R_c^2 为 0.93, RPD 为 3.26。

(3) Antaris Target 模拟在线分析模型与 Spectrum 400 静态分析模型精度非常一致, 且某些指标较好, 主要是扫描面积差别和扫描条件不同造成的。

参考文献

- 刘华财, 阴秀丽, 吴创之. 秸秆发电系统能值分析[J]. 农业机械学报, 2011, 42(11): 93~98, 123.
Liu Huacai, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi. Energy evaluation of straw-based power generation system[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(11): 93~98, 123. (in Chinese)
- 赵伟. 国内外秸秆发电应用现状[C]// 新能源与可再生能源发电学术研讨会论文集, 2009, 1: 212~215.
- 李定凯. 对芬兰和英国生物质-煤混燃发电情况的考察[J]. 电力技术, 2010, 9(2): 2~8.
Li Dingkai. Investigation of biomass co-fire in Finland and United Kingdom[J]. Electric Power Technology, 2010, 9(2): 2~8. (in Chinese)
- Clean Development Mechanism-Executive Board. Approved consolidated baseline and monitoring methodology ACM0006: consolidated methodology for electricity and heat generation from biomass residues [R]. United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), 2012.
- 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 134~142.
Xu Guangtong, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Development of modern near infrared spectroscopic techniques and its applications [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, 20(2): 134~142. (in Chinese)
- Huang Caijin, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Prediction of heating value of straw by proximate data, and near infrared spectroscopy[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(12): 3 433~3 438.
- Huang Caijin, Han Lujia, Yang Zengling, et al. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy[J]. Waste Management, 2009, 29(6): 1 793~1 797.

- Sciences,2009,46(10):51~52. (in Chinese)
- 13 宋维峰,陈丽华,刘秀萍.根系与土体接触面相互作用特性测试[J].中国水土保持科学,2006,4(2):62~65.
Song Weifeng, Chen Lihua, Liu Xiuping. Experiment on characteristic of interface between root system and soil[J]. Science of Soil and Water Conservation,2006,4(2):62~65. (in Chinese)
- 14 刘秀萍,陈丽华,宋维峰.林木根系与黄土复合体的抗剪强度试验研究[J].北京林业大学学报,2006,28(5):67~72.
Liu Xiuping, Chen Lihua, Song Weifeng. Study on the shear strength of forest root-loess composite[J]. Journal of Beijing Forestry University,2006,28(5):67~72. (in Chinese)
- 15 刘秀萍,陈丽华,宋维峰.林木根系与黄土复合体的三轴试验[J].林业科学,2007,43(5):54~58.
Liu Xiuping, Chen Lihua, Song Weifeng. Travail tests on root-soil composite[J]. Scientia Silvae Sinicae,2007,43(5):54~58. (in Chinese)
- 16 Baets S D, Poesen J, Reubens B. Root tensile strength and root distribution of typical Mediterranean plant species and their contribution to soil shear strength[J]. Plant Soil,2008,305(8):207~226.
- 17 郭维俊,黄高宝,王芬娥,等.小麦根系力学性能及微观结构研究[J].农业机械学报,2010,41(1):92~95.
Guo Weijun, Huang Gaobao, Wang Fene, et al. Mechanical properties and micro-structure of wheat roots[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(1):92~95. (in Chinese)
- 18 杜现军,李玉道,颜世涛,等.棉秆力学性能试验[J].农业机械学报,2011,42(4):87~91.
Du Xianjun, Li Yudao, Yan Shitao, et al. Mechanics characteristics of cotton stalks[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(4):87~91. (in Chinese)
- 19 赵湛,李耀明,徐立章,等.超级稻单茎秆切割力学性能试验[J].农业机械学报,2010,41(10):72~75.
Zhao Zhan, Li Yaoming, Xu Lizhang, et al. Experiment on cutting mechanical property of single super rice stalk[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010,41(10):72~75. (in Chinese)
- 20 王芬娥,黄高宝,郭维俊,等.小麦茎秆力学性能与微观结构研究[J].农业机械学报,2009,40(5):92~95.
Wang Fene, Huang Gaobao, Guo Weijun, et al. Mechanical properties and micro-structure of wheat stems[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(5):92~95. (in Chinese)
- 21 王俊发,马浏轩,邵东伟.玉米根茬收获机设计与试验[J].农业机械学报,2012,43(6):68~72.
Wang Junfa, Ma Liuxuan, Shao Dongwei. Design and experiment of maize root stubble harvester[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012,43(6):68~72. (in Chinese)
- 22 王继利,贾庆祥,杨新义.基于坐标变换的玉米根茬三维模型建立[J].农业机械学报,2011,42(11):158~163.
Wang Jili, Jia Qingxiang, Yang Xinyi. 3-D modeling of corn root based on the coordinate transformation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(11):158~163. (in Chinese)

(上接第142页)

- 8 皇才进,刘贤,杨增玲,等.秸秆热值近红外光谱模型的外部验证结果间的统计比较分析[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5):1264~1267.
Huang Caijin, Liu Xian, Yang Zengling, et al. Statistical comparison of independent validation results for near infrared spectroscopy models predicting calorific value of straw[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(5):1264~1267. (in Chinese)
- 9 ASTM E711—87 Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter[S]. 2004.
- 10 Maurel V B, Ahumada E F, Palagos B, et al. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2010,29(9):1074~1081.
- 11 Lomborg C J, Holm-Nielsen J B, Popiel P O, et al. Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage[J]. Bioresource Technology, 2009,100:1711~1719.
- 12 Demirbas A. Combustion characteristics of different biomass fuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2004,30(2):219~230.
- 13 Allica J H, Mitre A J, Bustamante J G, et al. Straw quality for its combustion in a straw-fired power plant[J]. Biomass and Bioenergy, 2001,21(4):249~258.
- 14 Jenkins B M, Baxter L L, Miles T R, et al. Combustion properties of biomass[J]. Fuel Processing Technology, 1998,54(1~3):17~46.
- 15 Burns D A, Ciurczak E W. Handbook of near-infrared analysis[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2001:431~433.
- 16 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:195~202.
- 17 Brimmer P J, Hall J W. Method development and implementation of near-infrared spectroscopy in industrial manufacturing support laboratories[M]//Williams P C, Norris K Eds. Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries, 2nd ed. St. Paul, MN American Association of Cereal Chemists Inc.: St. Paul, MN, 2001:187~198.
- 18 de Ahumada E F, Garrido-Vara A, Guerrero J E, et al. Comparison of static versus dynamic NIR analysis of compound feedstuffs[C]//Proceedings of the 11th International Conference, Zaragoza, Spain, 2005:635~637.