

〈红外应用〉

煤质的近红外光谱定量分析研究

张林, 陆辉山, 闫宏伟, 高强, 王福杰
(中北大学机械工程与自动化学院, 山西 太原 030051)

摘要: 实验中首先采用多元散射校正(MSC)的方法对煤粉样品的漫反射光谱进行了预处理, 然后分别通过偏最小二乘法(PLS)和主成分分析(PCR)的方法建立煤粉样品的近红外光谱的全水分、挥发分和灰分的定量分析模型, 通过预测集对建立的模型进行验证, 发现利用偏最小二乘法建立的煤粉全水分模型最优, $r=0.975$, $\text{RMSEC}=0.166$, $\text{RMSEP}=0.169$, $\text{RPD}=3.22$, 通过主成分分析方法建立的挥发分和灰分的模型最优, 最后通过选取验证集样本对建立的模型进行了验证, 得出利用近红外光谱分析技术间接对煤质进行定量分析是可行的。

关键字: 近红外光谱; 煤粉样品; 偏最小二乘法; 主成分分析; 线性相关; 定量分析

中图分类号: TD94 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2013)08-0522-04

Quantitative Analysis and Research on Coal Quality Based on Near Infrared Spectrum

ZHANG Lin, LU Hui-shan, YAN Hong-wei, GAO Qiang, WANG Fu-jie
(College of Mechanical Engineering & Automatization, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: In the experiment, firstly, quantitative analysis models of the total moisture, volatile matter and ash content of the near infrared spectral of the pulverized coal samples are respectively established by adopting the method of partial least squares. As the model has high predicted precision and good stability, we can see that is feasible to conduct nondestructive testing to the pulverized coal indirectly using the NIR analysis method. Then a further study is made on the correlation of the total moisture, volatile matter and ash content in pulverized coal samples respectively, through which we found that the ash content and volatile matter in the pulverized coal sample have a high linear correlation. Finally, by comparing the ash content value obtained from the correlation function between the ash content and volatile matter with that obtained from partial least squares model, we can find that the ash content value obtained from the linear correlation between ash content and volatile matter in the pulverized coal ash is more accurate and precise.

Key words: near infrared spectrum, pulverized coal samples, partial least squares (PLS), principal component analysis (PCR), linear correlation, quantitative analysis

0 引言

近红外光(Near Infrared, NIR)是介于可见光(VIS)和中红外光(MIR)之间的电磁波, 波长在780~2500 nm范围, 主要是由于分子振动的非谐振性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的, 具有较强的穿透能力^[1-5]。近红外光谱是一种快速、无损、绿色的分析技术^[6-8], 它广泛应用于农业和食品安全, 例如主要

内部成分的检测和品种的鉴别^[9-10]。本文采用傅里叶变换近红外光谱结合不同光谱预处理方法建立煤粉水分、灰分以及挥发分的定量检测模型。

1 试验材料和方法

1.1 试验样品

试验样品选用同煤集团、阳泉煤矿、西山煤矿、朔州煤矿、轩岗煤矿和宁武煤矿的煤样, 煤种均为烟

收稿日期: 2013-03-19; 修订日期: 2013-05-10。

作者简介: 张林(1986-), 男, 黑龙江省讷河市人, 硕士生, 主要从事多元化信息融合与信息处理方面的研究。

基金项目: 国家自然基金, 编号: 41201294; 江苏省农产品物理加工重点实验室开放基金, 编号: JAPP2012-2; 山西省青年科技基金, 编号: 2009021019-3。

煤, 经过粉碎制粉后选择150个煤粉样品进行试验, 煤粉的粒子度均小于0.2 mm。

1.2 光谱采集

煤粉的近红外反射光谱采用NEXUS傅里叶变换近红外光谱仪(热电尼高力仪器公司, 美国)及其相应的漫反射附件进行采集。仪器使用的光源是50 W石英卤素灯(波长范围为400~2500 nm), 配备铟镓砷检测器。试验采用OMNIC(热电尼高力仪器公司, 美国)智能软件进行光谱参数设置以及光谱采集和存储。光谱采集参数为: 光谱范围800~2500 nm, 光谱分辨率16 cm⁻¹, 扫描次数32次。

1.3 光谱的预处理

采集到的煤粉近红外漫反射光谱不仅包含煤粉样品内部的结构信息, 同时也包含了一部分的噪声。因此, 在建模时需要首先对原始光谱进行去噪处理, 也就是通常所说的光谱预处理。目前应用较为广泛的光谱预处理方法平滑处理、微分处理、多元散射校正(MSC)以及标准归一化(SNV)等方法。

1.4 统计分析

试验中采用样品杠杆值与学生残差的方法进行异常样品的剔除, 通过用杠杆值和学生残差值的平均值得3倍作为异常判定的阈值, 即样品同时具备较高的杠杆值和学生残差值的样品将被判定为异常样品, 进行剔除。剔除异常值之后参与全水分(Mt)、挥发分(Var)和灰分(Aar)建模的样品数分别为138142和145。按4:1左右的比例将样品分为校正集和预测集, 测量值得最大和最小样本分到校正集中, 统计结果如表1所示。

表1 样品的Mt、Var和Aar统计结果

Table 1 Statistic results of Mt, Var and Aar

| 成分 | 组别 | 样品个数 | 最大值 | 最小值 | 平均值 | 标准偏差 |
|-----|-----|------|-------|-------|-------|------|
| Mt | Cal | 110 | 30.19 | 5.68 | 9.87 | 4.28 |
| | Val | 28 | 29.13 | 5.89 | 9.69 | 4.14 |
| Var | Cal | 112 | 33.89 | 19.28 | 25.57 | 2.79 |
| | Val | 30 | 33.16 | 20.37 | 26.60 | 2.98 |
| Aar | Cal | 115 | 45.71 | 6.79 | 25.28 | 7.59 |
| | Val | 30 | 44.24 | 7.53 | 27.32 | 7.11 |

1.5 模型的评价指标

评价近红外定量分析模型的预测精度和模型稳定性, 采用相关系数r、RMSEC、RMSECV、RMSEP和RPD进行综合评价所建立的煤粉定量分析模型的预测精度和稳定性。

1.5.1 标正标准差(Root Mean Square Error of Calibration, RMSEC)

评价模型拟合能力的参数为:

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中: n为模型样本数, 该参数是比较校正模型内部预测值和实际值而得出的, 其值越小说明模型的拟合程度越高。

1.5.2 交叉验证标准差(Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV)

当用于建立校正模型的样品量较少时, 若再将样品分为校正集和预测集两部分, 会使得校正集样品量过少而无法建立可靠的模型, 这时通常使用交叉验证(Cross Validation)的方法对模型的稳定性进行评价。在这种方法中, 校正集的样品被分为两部分, 其中一部分用另一部分所建的模型预测, 重复该过程, 直到校正集里的每一个样品都被预测过一次。

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{m-1}} \quad (2)$$

式中: m为交叉验证的循环次数。RMSECV值越小, 且与RMSEC越接近, 则模型的精度和稳定性越好。

1.5.3 预测标准差(Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP)

预测标准差(RMSEP)计算公式为:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{k-1}} \quad (3)$$

式中: k为用于模型检验的预测集样品数。该参数越小, 说明模型预测性能越好, 与RMSEC越接近, 则模型的稳定性越好。

1.5.4 RPD

相对分析误差RPD定义如下:

$$\text{RPD} = \frac{\text{SD}}{\text{RMSEP}} = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2 / (I-1)}}{\sqrt{\sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 / I}} \quad (4)$$

式中: y_i 表示预测集样品的真实值; \hat{y}_i 表示预测集样品的预测值, \bar{y} 是真实值的平均值, I是预测集样本数。RPD用来验证模型的预测能力和稳定性, 一般情况下, 当 $\text{RPD} > 3$, 说明定量分析效果良好, 预测精度高; 如果 $2.5 < \text{RPD} < 3$, 表明采用近红外光谱分析技术对待测样品进行定量分析是可行的, 但预测精度有待提高; 如果 $\text{RPD} < 2.5$, 则说明所建立的定量分析模型精度过低, 需进一步对模型进行优化。

2 结果分析与讨论

2.1 光谱分析

图1为采集的部分样品的平均漫反射近红外光谱图。光谱在1000 nm附近有显著的吸收峰，主要是由OH基团的倍频吸收，表征样品中水分的近红外信息。

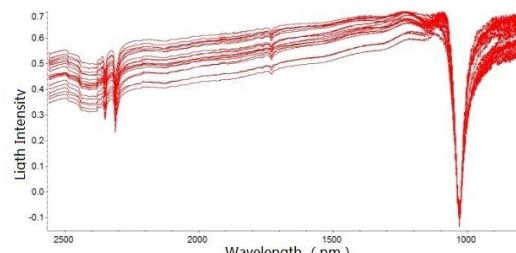


图1 部分煤粉样品平均漫反射光谱图

Fig.1 Figure of average diffuse reflection spectrum of some pulverized coal samples

由于煤粉样品的颗粒大小有细微的差别，对入射的光线会产生一定得散射，因此需要消除由于颗粒不均匀引入的散射和基线漂移。利用多元散射校正（MSC）对采集到的近红外光谱数据进行预处理，可以消除由于光程差异和颗粒大小的细微差别引起的基线漂移，因此试验中采用多元散射校正（MSC）的光谱预处理方法对采集到的原始光谱进行预处理。

2.2 特征波长的选取

为了优化光谱区间和减少计算量，确定最佳的预测光谱区间，首先进行全光谱建模，分析测试效果，然后逐步缩短光谱范围，如果预测的标准偏差过大，则说明该区间包含的有用信息较少，并且含有大量的噪声。由图1可以看出，光谱在2300 nm附近光谱变化不规则，有许多毛刺，光谱中噪声较多，利用全光谱建模结果不理想，而水分的吸收光谱主要集中在1000 nm附近，因此本文对全水分模型的建立采用800~1500 nm区间内的近红外光谱，而挥发分和灰分采用区间800~2000 nm内的近红外光谱进行建模。

2.3 模型的建立

经过数据处理，全水分、挥发分和灰分分别采用3, 4, 4个因子数作为最佳建模因子数，分别采用采用偏最小二乘法和主成分分析的方法建立对煤粉样品的定量分析的模型。建立模型的参数如表2所示。

2.4 模型的验证

实验中采用事先准备好的验证集样品分别对已建立的模型进行验证，验证结果表明，采用偏最小二乘法建立的煤炭的全水分的模型最优，相关系数达到0.931，采用主成分分析的方法建立的挥发分和灰分模型最优，相关系数分别为0.928和0.937，验证结果的

具体参数如表3所示。

表2 煤粉样品全水分、挥发分和灰分建模结果

Table 2 Total moisture, volatile matter and ash content modeling results in the pulverized coal samples

| 模型 | 成分 | r | RMSEC | RMSEP | RPD |
|-----|-----|-------|-------|-------|------|
| PLS | Mt | 0.975 | 0.166 | 0.169 | 3.22 |
| | Var | 0.963 | 0.205 | 0.201 | 2.84 |
| | Aar | 0.968 | 0.173 | 0.173 | 2.89 |
| PCR | Mt | 0.969 | 0.192 | 0.201 | 2.92 |
| | Var | 0.979 | 0.158 | 0.152 | 3.17 |
| | Aar | 0.982 | 0.127 | 0.143 | 3.24 |

表3 煤粉样品全水分、灰分和挥发分模型验证结果

Table 3 Total moisture, ash content and volatile matter modeling results in the test coal samples

| 模型 | 参数 | Mt | Var | Aar |
|-----|--------|-------|-------|-------|
| PLS | r | 0.931 | 0.902 | 0.905 |
| | RMSECV | 0.187 | 0.231 | 0.273 |
| PCR | r | 0.911 | 0.928 | 0.937 |
| | RMSECV | 0.227 | 0.202 | 0.197 |

3 结论

试验中首先采用偏最小二乘法的方法分别建立近煤粉样品的近红外光谱的全水分、挥发分和灰分的定量分析模型，模型具有较高的预测精度和较好的稳定性，证明采用近红外光谱分析的方法间接的对煤粉的煤质进行无损检测是可行的，然后又通过分析煤粉样品中各成分之间的相关性，发现煤粉的挥发分与灰分具有很高的相关性，进一步借助挥发分与灰分之间的线性关系和挥发分的偏最小二乘法定量分析模型对煤粉样品的灰分进行预测，结果发现采用该方法得到的煤粉样品的灰分含量更加接近于真实值，但因验证集中的数据有限，该方案的可行性仍需通过大量的试验进行验证。

参考文献：

- [1] 张孝亮. 快速煤质分析仪在集装站煤质管理中的应用[J]. 煤质技术, 2010(5): 42-44.
- [2] 邬蓓蕾, 林振兴, 王群威, 等. 傅里叶变换近红外光谱定量分析煤炭挥发分[J]. 岩矿测试, 2006, 25(2): 133-136.
- [3] 赵凯, 雷萌. 近红外光谱灰分预测模型中煤炭样品的优化方法[J]. 工矿自动化, 2012(9): 35-38.
- [4] 李民赞. 光谱分析技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [5] 成芳, 樊玉霞, 廖宜涛. 应用近红外漫反射光谱对猪肉肉糜进行定性

- 定量检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(2): 354-359.
- [6] Cozzolino D, Smyth H E, Gishen M. Feasibility study on the use of visible and near-infrared spectroscopy together with chemometrics to discriminate between commercial white wines of different varietal origins[J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51(26): 7703-7708.
- [7] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 13.
- [8] 孙通, 徐惠荣, 应义斌. 近红外光谱分析技术在农产品 / 食品品质在线无损检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 122-129.
- [9] Roman M Balabin, Ravilya Z Safieva, Ekaterina I Lomakina. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction[J]. *Chemometr Intell Lab*, 2007, 88(2): 183-188.
- [10] 徐军伟, 崔国圣, 宋兆东. 煤质分析在线检测装置[J]. 江苏电机工程, 2005(1): 1-2.
- [11] 杨孟达. 煤矿地质学[M]. 北京: 煤矿工业出版社, 2000.
- [12] 李凤瑞, 唐玉国, 小宝蓝. 应用近红外光谱分析技术测量煤质发热量[J]. 电站系统工程, 2004(3): 19-20.
- [13] 方全国. 煤质在线分析技术原理及应用[J]. 煤质技术, 2006(6): 23-25.
- [14] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通. 现代近红外光谱分析技术[M].1 版. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [15] 朱承希, 施家明. 基于 ICEPAK 软件的一种红外成像系统热设计[J]. 红外技术, 2013, 35(4): 211-216.
- [16] 于洋, 金亚平, 潘兆鑫, 等. 长波红外制冷型光学系统超宽温消热差设计[J]. 红外技术, 2011, 33(10): 585-617.

全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会征文通知

由中国光学学会红外与光电器件专业委员会、中国光学光电子行业协会红外分会、中国电子学会量子电子学与光电子学分会、国家红外及工业电热产品质量监督检验中心、锦州市光学学会、云南省光学学会、中国机械工程学会工业炉分会、中国电工技术学会电热专业委员会联合主办, 国家红外及工业电热产品质量监督检验中心、江阴市霖肯科技有限公司承办,《红外技术》编辑部、《工业加热》编辑部协办的全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会, 定于2013年10月在江苏省无锡市召开。

本届会议主要反映与交流近年来, 红外加热技术及红外医学领域的研究成果和新进展。会议重视学术交流的质量与成效, 扩展各学科及技术领域之间的信息交流, 最大限度地推动红外加热与红外医学技术应用及产业化。为此, 在开展正常学术交流的同时, 本届会议将增加相关的行业技术信息交流; 并就广大企业普遍关注的专业技术问题, 邀请国内红外光电领域的知名专家、学者到会做专题技术报告。热诚欢迎从事红外加热与红外医学研究及工程应用的科研人员踊跃投稿并参会! 大会专家委员会届时将评选会议优秀论文, 并被推荐到中文核心期刊《红外技术》和《工业加热》期刊发表。

一、应征论文范围

1. 红外辐射加热技术在国民经济中地位、作用及发展前景的综述、评论文章;
2. 红外辐射与物质相互作用, 红外加热理论与机理的研究;
3. 红外辐射加热元件、红外辐射涂料的新成果、新工艺及相关技术研究;
4. 各种红外辐射加热装置的优化设计与制造及应用实例剖析;
5. 红外加热测试技术、物质的红外光谱及相关技术

二、应征论文作者请在 2013 年 9 月 10 日前, 将论文全文的电子文档发送到 E-mail: 1171288057@qq.com 或 zengyu18@sina.com; 或寄到: 国家红外及工业电热产品质量监督检验中心(邮政编码: 430048)曾宇教授收。并请作者注明详细通讯地址、工作单位及职务、职称和邮政编码。

三、经审稿录用的论文摘要集, 将由《红外技术》编辑部、中国学术期刊(光盘版)电子杂志社编辑出版。

四、会议筹备组的通信地址: 武汉市东西湖区金银湖东二路 5 号, 国家红外及工业电热产品质量监督检验中心(邮政编码: 430048);

联系人: 曾宇, 吴迪; E-mail: 1171288057@qq.com, zengyu18@sina.com。

电话: 027-68853723, 85808990; 传真: 027-85795691。

研究:

6. 红外辐射加热技术在节能减排方面的研究成果;
7. 红外辐射加热在生物学与医学中的应用等;
8. 红外医学新仪器、新材料、新技术、新成果及国内外发展动向;
9. 红外医学的临床理论研究, 临床应用研究;
10. 红外辐射加热技术在建筑供暖领域的应用研究;
11. 红外辐射加热技术在日常生活领域的应用研究;
12. 相关的红外激光、微波、毫米波研究与应用。

全国第十四届红外加热暨红外医学发展研讨会筹备组