

分析测试

基于近红外光谱与 SIMCA 快速识别 乙烯醋酸乙烯酯共聚物树脂牌号的 定性方法

谢锦春¹, 袁洪福^{1*}, 宋春风¹, 闫香君², 王宇城², 李效玉¹

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 北京东方石油化工有限公司有机化工厂, 北京 100022)

摘要:利用近红外光谱与族类独立软模式方法(SIMCA)对不同牌号的乙烯醋酸乙烯酯(EVA)共聚物树脂进行快速定性分析。利用漫反射测量方式与傅里叶近红外光谱仪测量样品的近红外光谱,并利用 SIMCA 方法对训练集样本建立类别定性模型及预测验证集样本的牌号。结果表明,近红外光谱经过导数与 MSC 预处理后,利用主成分分析方法将光谱数据降维得到光谱的主成分信息,选用前 3 主成分建立的 EVA 树脂牌号的定性识别模型,对 24 个验证集样本的预测准确率为 100%。基于近红外光谱与 SIMCA 定性方法可以用于 EVA 树脂牌号的快速识别。

关键词:近红外光谱;EVA;树脂;SIMCA;定性分类

中图分类号:TH841

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)09-0229-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.09.052

Qualitative method for rapidly distinguishing grades of EVA resin based on near infrared spectroscopy and SIMCA

XIE Jin-chun¹, YUAN Hong-fu^{1*}, SONG Chun-feng¹, YAN Xiang-jun²,
WANG Yu-cheng², LI Xiao-yu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Organic Chemical Plant, Beijing Oriental Petrochemical Co., Ltd., Beijing 100022, China)

Abstract: Near infrared spectroscopy (NIR) and soft independent modeling of class analogy (SIMCA) are developed in rapid qualitative classification on different grades of EVA resins. 76 EVA samples, including Grade EVA2022, EVA2045, EVA3045 are collected from production lines. Of which, 52 samples are used for correction and 24 samples are used for validation. NIR of samples are measured by diffuse reflectance measurement method and Fourier transform spectrometer. SIMCA is used for building qualitative models and predicting the class of validated set. Spectra of all samples are pre-processed by derivation and Multiplicative Scatter Correction (MSC), and are then reduced into low dimensions using Principle Component Analysis (PCA). The first three principle components (PC) are used to establish qualitative distinguishing models for grades of EVA resins. Results show that the corrected rate for class prediction is 100% and the qualitative method is applicable for identifying grade of EVA resins.

Key words: NIR; EVA; resin; SIMCA; qualitatively classification

乙烯醋酸乙烯酯(ethylene vinyl acetate copolymer, EVA)是乙烯与醋酸乙烯酯共聚物,其性能与用途主要取决于共聚单体醋酸乙烯酯(VAC)的质量分数。当 VAC 质量分数低于 40%,共聚物为树脂形态。EVA 树脂依据不同的 VAC 质量分数与用途,可以分为薄膜级、发泡级与热熔胶级树脂等。通常以树脂牌号来标示产品的类别与等级。在 EVA 树

脂的生产管理、流通与应用中,需要确定树脂产品的牌号,以指导产品入库、销售与生产投料。因此,EVA 树脂牌号的识别与管理具有重要作用。不同种类的 EVA 树脂的外观颜色基本相同,均为半透明颗粒或粉末状样品,无法从外观直接区分。目前主要通过常规方法测定样品的 VAC 质量分数与熔融指数确定 EVA 树脂牌号,需要对样品进行加热熔

收稿日期:2018-03-21;修回日期:2018-07-20

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ220643)

作者简介:谢锦春(1978-),博士研究生,主要从事近红外光谱在聚合物分析表征中的应用研究,xie_jinchun@126.com;袁洪福(1957-),博士,教授,主要从事近红外光谱分析技术及应用研究,通讯联系人,hfyan@mail.buct.edu.cn。

融、制膜等样品前处理,操作繁琐费时,无法满足生产管理中快速分析的需求。

近红外光谱分析方法凭借其快速和无损的优点,广泛应用于农业、制药、石油化工等领域^[1-4]。近红外光谱快速定性识别方法在木材种类^[5]、中药材品种^[6]、烟草产地^[7]、塑料^[8]、纺织纤维分类^[9]等方面均有应用研究报道。近红外光谱也常用于聚合物塑料回收的定性识别分类。赵清华^[10]将近红外光谱与主成分分析相结合用于报废车用塑料的识别,对 PP、PE、PVC、ABS、PS、POM、PMMA、PA、PC 等 9 种车用塑料的识别准确率达 98%。李文环^[11]将近红外光谱与主成分分析及 BP 人工神经网络相结合用于 ABS、PP、PE、PET、PS、PVC 与 PC 等 7 中塑料的快速识别,识别准确率达 98.6%。而将近红外用于聚合物树脂牌号的识别的研究较少,尤其用于 EVA 树脂牌号的定性识别未见报道。

EVA 树脂含有—CH、—CO 基团,在近红外光谱区域的特征吸收的光谱频率与强度可以作为定性分析的信息依据。近红外光谱定性分类算法通常分为无监督识别方法与有监督识别方法。无监督识别方法主要以主成分分析 PCA^[12]、系统聚类分析^[13]为代表;有监督识别方法主要有 SIMCA^[14-16]、K 最邻近法^[17]和支持向量机 SVM^[18]等。这些定性分析方法在不同领域的应用中都取得较为满意的效果。族类独立软模式方法(Soft Independent Modeling of Class Analogy, SIMCA 算法)利用样本在主成分空间中在不同类别的样本间的类距离来对类的归属进行判别。

笔者利用近红外光谱与 SIMCA 定性分类算法建立了不同牌号 EVA 样本的定性分析模型,实现 EVA 树脂牌号的快速定性判别。

1 实验部分

1.1 仪器设备

Antaris II 傅里叶近红外光谱仪(Thermo Fisher); 旋转样品杯测量附件。

1.2 样本信息

从北京东方石化有限公司有机化工厂收集了 EVA14-2、EVA18-3、EVA26-6 三个牌号共 76 个样本。样本为直径 4 mm 左右的半透明圆形颗粒。3 个牌号的确定主要依据共聚物的 VAC 质量分数与熔融指数,EVA14-2 牌号的 VA 质量分数约为 14%,熔融指数约为 2 g/10 min;EVA18-3 牌号的 VA 质量分数约为 18%,熔融指数约为 2 g/10 min;

EVA1426-6 牌号的 VA 质量分数约为 26%,熔融指数约为 6 g/10 min。收集的 76 个样本的种类编号、校正集与验证集数量等信息如表 1 所示。

表 1 EVA 样本分类信息

样品牌号	数量	校正集样品数量	验证集样品数量	分类号
EVA2022	44	32	12	1
EVA2045	25	15	10	2
EVA3045	7	5	2	3
Total	76	52	24	—

1.3 光谱采集

利用 Antaris II 傅里叶近红外光谱仪(Thermo Fisher)与 Result 3.0 软件采集样本的漫反射近红外光谱。将 EVA 样本装入直径 38 mm、高度 30 mm 的旋转样品杯中并压实。再将样品杯置于积分球测量附件上方,在旋转条件下采集光谱。以镀金漫反射板为参比,光谱范围 4 000~10 000 cm⁻¹,扫描次数为 16 次,分辨率为 8 cm⁻¹。对每个样本重新装样,测量 3 张光谱,取其平均光谱作为样本光谱。

1.4 光谱预处理方法

采用漫反射方式测量固体颗粒的近红外光谱时,分析光照射样本,在样品颗粒间发生漫反射、散射与镜面反射,负载样品组成与形貌等信息的光返回近红外检测器,完成漫反射光谱测量。漫反射光谱呈现出样品特征基团的吸收信息、光散射带来的基线漂移与光谱间的散射。采用化学计量学方法对光谱进行定性建模前,需要采用预处理方法消除光谱中存在的基线漂移与散射效应,以提高定性分析的准确性。

多元散射校正(MSC)与求导是校正光谱集存在的散射与基线漂移效应最常用的预处理方法^[19-20]。多元散射校正可以降低光谱的散射效应,求导预处理方法则可以有效消除光谱的基线漂移。预处理方法程序均采用 MATLAB(Ver 7.0)软件编写。

1.5 SIMCA 方法

SIMCA 方法利用样本在主成分空间中与不同类别的样品的类距离来对类的归属进行判别,该方法包含 2 个步骤:第 1 步选定已知类别的训练集,并对训练集样本的光谱矩阵进行主成分分析,建立已知类别的 SIMCA 主成分分析模型。主成分分析是统计学中最常用的数据降维方法,由于样品集的光谱矩阵是高维的数据集,存在多重共线性与数据重叠问题,直接用于建模分析会降低模型分析的精度。

利用主成分分析将光谱数据降维,将原变量进行转换,使少数几个新变量成为原变量的线性组合。经转换后的新变量相互正交,并尽可能多地表征原变量的数据特征而不丢失信息,可以有效克服原变量的共线性问题,提高模型分析预测精度;第2步采用SIMCA主成分分析模型,计算测试样本对每个类别SIMCA主成分分析模型的光谱残差,选择光谱残差最小的类别作为测试样本的类别。

定性方法的识别准确率的计算式:

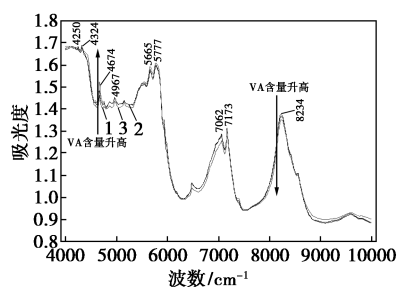
$$\text{准确率} = (\text{正确分类样品数} / \text{验证样品数}) \times 100\% \quad (1)$$

SIMCA 算法程序采用 MATLAB (Ver 7.0) 软件编写。

2 结果与分析

2.1 近红外光谱分析

EVA14-2、EVA18-3 与 EVA26-6 三个牌号的 EVA 样本在 $4\ 000 \sim 1\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 波长范围的光谱如图 1 所示,其主要特征峰的吸收信息如表 2 所示^[21]。光谱的特征吸收峰主要为乙烯 (Ethylene, 以 E 表



1—EVA14-2; 2—EVA18-3; 3—EVA26-6

图 1 EVA 近红外光谱

表 2 EVA 在 $4\ 000 \sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 光谱范围的特征吸收峰归属

波数/ cm^{-1}	特征峰归属
4250	—CH 的反对称伸缩振动与弯曲振动的合频 (E)
4324	—CH 的反对称伸缩振动与弯曲振动的合频 (V)
4674	—CH 伸缩振动与 C=O 伸缩振动的合频 (V)
4967	—CH ₂ 伸缩振动、面内摇摆与弯曲振动的组合频 (E)
5156	—C=O 伸缩振动的二级倍频 (E)
5665	—CH 伸缩振动的一级倍频 (E)
5777	—CH 伸缩振动的一级倍频 (V)
7062	—CH 的伸缩振动的二级倍频与弯曲振动的一级倍频的合频 (E)
7173	—CH 的伸缩振动的二级倍频与弯曲振动的一级倍频的合频 (E)
8234	—CH 伸缩振动的二级倍频 (E)

示)和醋酸乙烯酯 (Vinyl Acetate, 以 V 表示) 单元的特征吸收。3 个牌号的 EVA 树脂中, EVA26-6 的 VA 质量分数最高, EVA18-3 的 VA 质量分数次之, EVA14-2 的 VA 质量分数最低。在近红外光谱区域, 3 种牌号的 EVA 的光谱特征与 VA 质量分数密切相关。在 $7\ 173, 7\ 026\ \text{cm}^{-1}$ 的乙烯基团—CH 的伸缩振动的二级倍频与弯曲振动的一级倍频的合频, 随 VA 质量分数的增加吸收峰值降低; 在 $5\ 156\ \text{cm}^{-1}$ 的醋酸乙烯酯基团的—C=O 伸缩振动的二级倍频, 随 VA 质量分数的增加吸收峰值增加。因此, 近红外光谱可以作为 EVA 树脂牌号分类的定性判据。

2.2 光谱预处理方法

实验所用的全部样本的光谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 由于 EVA 树脂颗粒的散射效应, EVA 样本的漫反射光谱存在明显的基线漂移与光谱散射。因此, 需要采取合适的光谱预处理方法, 消除光谱散射与漂移对定性分析的影响。

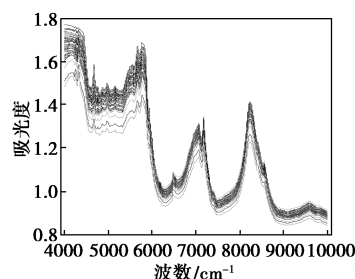


图 2 EVA 样本的近红外漫反射光谱

利用 MSC 与一阶求导 (SG 求导, 窗口数 = 21, 拟合次数 = 3) 预处理方法对 76 个 EVA 样本进行漫反射, 其光谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 求导消除光谱的基线漂移, 而 MSC 则有效降低光谱间的散射, 光谱经过预处理后, 明显提高特征峰区分度。

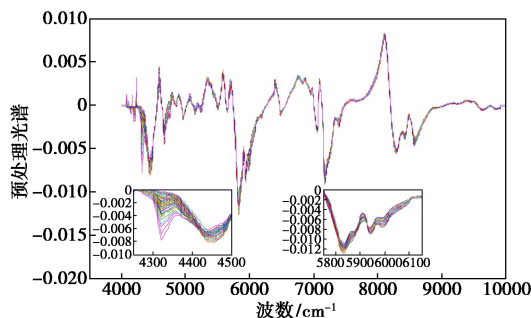
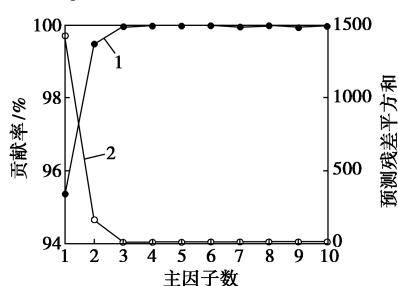


图 3 求导与 MSC 预处理后的光谱

2.3 SIMCA 定性分析

SIMCA 定性分析是基于主成分分析基础上的监督识别方法。采用 SIMCA 对 EVA 牌号与种类进

行定性识别时,首先从 76 个 EVA 样品中随机选择 52 个样品建立训练集,其余 24 个样品用于验证定量模型的预测效果。对训练集的 3 个 EVA 牌号共 52 个样本的光谱矩阵进行主成分分析,分别建立每个牌号的定性分析模型。为充分利用光谱中的有效信息并避免过拟合,需合理选择主因子数。主因子数的确定主要通过交互验证计算预测残差平方和 (PRESS) 及变量累积贡献率,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,当主因子数为 3 时,PRESS 达到较低数值,且累计贡献率大于 99.9%,因此选择主因子数 3 用于建模。



1—变量累积贡献率;2—残差平方和

图 4 主成分累积贡献率与 PRESS

建立不同牌号 EVA 的 SIMCA 主成分分析模型,如图 5 所示。模型以 Q 与 T^2 2 个参数衡量样本与 PCA 模型的拟合程度。 Q 为样本与 PCA 模型中主成分投影之间的残差,用于评价样本与模型拟合程度的好坏。而 T^2 用于描述样本在 PCA 模型内部的远离程度。从图 5 中可以看出,采用 SIMCA 分类方法,3 种牌号 EVA 均可明显分类。

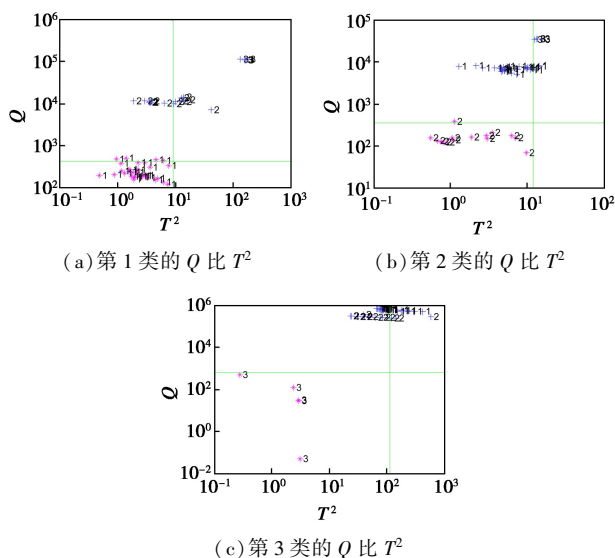


图 5 EVA 树脂的 SIMCA 分类结果

注: Q 表示光谱残差平方和; T^2 表示 Hotelling T^2 检验中的一种测度。

为了验证 SIMCA 定性模型的预测效果,采用建立的定性分析模型对验证集的 24 个样本光谱进行预测分析,识别的结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,识别正确率 100%,表明建立的 SIMCA 定性模型对 EVA 树脂的牌号与种类具有很好的识别能力。

表 3 SIMCA 模型预测结果

样品类属	样品数量	识别的样品数量	正确识别率/%
1	12	12	100
2	10	10	100
3	2	2	100

3 结论

采用主成分分析对 3 个牌号的 EVA 样本的近红外光谱降维,并选择前 3 主成分建立 3 个牌号的定性模型。结果表明,选择 MSC、Savitzky-Golay 求导对光谱进行预处理,提取前 3 主成分建立模型并对 EVA 牌号验证样本进行定性判别,识别率均达到 100%。表明采用近红外光谱与 SIMCA 算法可以快速识别 EVA 树脂牌号,为 EVA 生产流通过程 EVA 牌号的快速判定提供新的方法。

参考文献

- [1] Antonios Morellos, Xanthoula, Dimitrios Moshou. Machine learning based prediction of soil total nitrogen, organic carbon and moisture content by using VIS-NIR spectroscopy[J]. Biosystem Engineering, 2016, 152(12): 104-116.
- [2] Fazal Mabood, Farah Jabeen, Manzoor Ahmed. Development of new NIR-spectroscopy method combined with multivariate analysis for detection of adulteration in camel milk with goat milk[J]. Food Chemistry, 2017, 221(3): 746-750.
- [3] Feng Peng, Wan Wang, Wei Luo. Application of near-infrared spectroscopy for monitoring the formulation process of low-dose tablets[J]. Anal Methods, 2014, 6: 1905-1913.
- [4] Fazal Mabood, Syed Abdullah Gilani, Mohammed Albroumi. Detection and estimation of Super premium 95 gasoline adulteration with Premium 91 gasoline using new NIR spectroscopy combined with multivariate methods[J]. Fuel, 2017, 197(6): 388-396.
- [5] 崔宏辉, 房桂干, 梁龙, 等. 基于近红外光谱快速鉴别木材种类的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(2): 169-173.
- [6] 丁念亚, 黎薇, 冯昕韡, 等. 近红外漫反射光谱在重要分类及真伪鉴别中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(4): 499-502.
- [7] 宾俊, 周冀衡, 范伟, 等. 基于 NIR 技术和 ELM 的烤烟烟叶自动分级[J]. 中国烟草学报, 2015, 23(2): 60-68.

(下转第 234 页)

使用应遵照中国卫生部发布的 GB 2760—2014《食品添加剂使用标准》执行^[6],其中严格规定了各甜味剂在不同食品基质中的限量,但未对口服液类保健食品做更具体的规定。许多不法商人为了节约成本,在消费者不知情的情况下过量添加人工合成甜味剂,其中还包括一些儿童用口服类保健食品,严重侵害了消费者的权益及身体健康。

近几年食品中甜味剂的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱法等^[7-11]。高效液相色谱-质谱串联法可根据化合物离子的精确分子质量对其进行准确定性分析,可进一步对未知样品中的化合物进行准确定性。目前国内没有使用高效液相色谱-质谱法检测口服液类保健食品中甜味剂的报道。故笔者建立了同时测定口服液类保健食品中 7 种人工合成甜味剂的高效液相色谱-质谱串联法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

AB SCIEX 4000 QTRAP 超高效液相色谱串联质谱仪(LC-MS/MS),美国 AB SCIEX 公司生产;ME204E 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司生产;BT25S 电子天平,赛多利斯生产;KQ3200DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产。

阿斯巴甜(纯度 97.2%)、糖精钠(纯度 99.0%)、甜蜜素(纯度 99.0%)、安赛蜜(纯度 99.0%),德国 Dr. Ehrenstofer GmbH 公司生产;纽甜

(纯度 98.6%)、三氯蔗糖(纯度 99.6%)、阿力甜(纯度 99.8%),上海安谱实验科技股份有限公司生产;甲醇、乙腈,色谱纯,德国 Merck 公司生产;甲酸、乙酸铵,优级纯,美国 Sigma-Aldrich[®] 试剂公司生产;实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 混合标准溶液的配制

分别准确称取阿斯巴甜、糖精钠、甜蜜素、安赛蜜、纽甜、三氯蔗糖、阿力甜 10 mg(精确至 0.1 mg)标准品,用水溶解并定容,配制成质量浓度为 100 μg/mL 的单标储备液。准确移取各标准储备液 2 mL,混合于 100 mL 容量瓶中,用流动相稀释配制成 2 μg/mL 的混合标准混合溶液。然后再逐级稀释成 10、20、50、100、300、500 μg/L 的系列混合标准工作溶液。

1.2.2 样品制备

取保健口服液样品 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用流动相定容,混匀,过 0.22 μm 滤膜,滤液供测定。

1.3 LC-MS/MS 条件

1.3.1 色谱条件

色谱柱:ZORBAX SB-Aq 600 Bar; 3.0 mm × 100 mm, 1.8 μm; 流动相为 0.1% 甲酸溶液(A)-甲醇(B),色谱分离液相梯度条件见表 1。按表 1 所述的条件进行梯度洗脱;流速为 0.2 mL/min;柱温为 30℃;进样量为 10 μL。

(上接第 232 页)

- [8] 郭慧玲,邓文怡,李晓英.基于近红外光谱技术的常见塑料快速分类方法研究[J].现代科学仪器,2012,5:28-44.
- [9] Ren Jie, Yuan Hong-fu, Song Chun-feng, et al. Rapid determination of reactivity of natural cellulose pulp for viscose rayon by diffuse reflectance near infrared spectroscopy [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2015, 23: 311-316.
- [10] 赵清华.基于主成分分析报废车用塑料近红外识别技术研究[D].上海:上海交通大学,2014.
- [11] 李文环,金尚忠,陈玲玲,等.基于近红外光谱结合主成分分析和 BP 神经网络的常用塑料快速鉴别[J].塑料工业,2016,44: 124-137.
- [12] 廖婷,陈永峰,杨行,等. AOTF-NIR 光谱仪在液态奶快速检测中的研究[J].压电与声光,2014,36:999-1003.
- [13] 李颖娜,吴楠,王宇亮,等.近红外光谱-系统聚类法快速测定煤炭品质[J].兰州理工大学学报,2012,38:59-62.
- [14] Katrul N B, Mutia N H, Jamilah B, et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 173: 335-342.
- [15] 励建荣,俞启,王丽.近红外光谱技术检测鱼丸凝胶温度的方法研究[J].中国食品学报,2013,13:188-192.
- [16] Jose F Q, Pereira Carolina S, Silveira Maria Julia L, Veirab, et al. Classification and quantification of palm oil adulteration via portable NIR spectroscopy [J]. Microchemical Journal, 2017, 133: 561-566.
- [17] 马惠玲,王若琳,蔡聘.基于高光谱成像的苹果品种快速鉴别[J].农业机械学报,2017,48:305-312.
- [18] 邹婷婷,窦英,王莹,等.近红外光谱法结合 C-SVM 及 ν-SVM 方法快速无损鉴别淀粉种类[J].食品工业科技,2013,34:317-319.
- [19] 田永超,张娟娟,姚霞,等.基于近红外光谱的土壤有机质含量定量建模方法[J].农业机械学报,2012,28:145-151.
- [20] Asmund Rinnan, Frans van den Berg, Søren Balling Engelsen. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28(10): 1201-1222.
- [21] 褚小立.化学计量学方法与分子光谱分析技术[M].北京:化学工业出版社,2011:260-262. ■