

温度对水泥生料近红外光谱检测的影响及补偿方法

肖航, 杨振发, 张雷*, 张法业, 隋青美, 贾磊, 姜明顺

山东大学控制科学与工程学院, 山东 济南 250061

摘要 通过建立校正集样本不同的模型 I 与模型 II 来研究温度对水泥生料近红外光谱模型的影响, 其中模型 I 中的建模样本为温度一致的样本, 模型 II 中的建模样本为温度变化的样本, 建模方法采用偏最小二乘法。对比两组模型的预测结果可知, 模型 II 中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 的预测方均根误差与模型 I 相比分别减小了 78.3%、26.4%、42.9%、60.4%。实验结果表明: 温度变化会导致预测结果产生一定的误差。在校正集中加入温度不同的样本进行建模, 可以降低预测误差, 使近红外光谱模型更好地应用于生产现场。

关键词 光谱学; 近红外光谱; 水泥生料; 温度; 偏最小二乘法; 定量检测

中图分类号 O657.33

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0111001

Effect of Temperature on Near-Infrared Spectrum Detection of Cement Raw Meal and Compensation Method

Xiao Hang, Yang Zhenfa, Zhang Lei*, Zhang Faye, Sui Qingmei, Jia Lei, Jiang Mingshun

College of Control Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China

Abstract In this paper, the effect of temperature on the near-infrared spectroscopy model of cement raw meal was investigated by developing two models (model I and model II) with different calibration sets. Model I and model II were developed by applying the partial least squares method using same-temperature and different-temperature samples, respectively. In comparison with model I, the root mean square error of prediction (RMSEP) of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and CaCO_3 in model II was reduced by 78.3%, 26.4%, 42.9%, and 60.4%, respectively. Experimental results show that the temperature of the cement raw meal sample has a certain influence on the prediction results of the near-infrared spectroscopy model. The influence of temperature on the prediction results can be effectively reduced by modeling with temperature gradient samples in the calibration set, and thus the infrared spectroscopy model can better be applied to production site.

Key words spectroscopy; near infrared spectroscopy; cement raw meal; temperature; partial least squares; quantitative detection

OCIS codes 300.6340; 040.3060

1 引言

水泥是基础建设的必要材料, 提高水泥质量是水泥工业的热点问题^[1]。水泥质量由水泥成品中各成分的含量决定, 而水泥生料作为烧制水泥前的中间产物, 其各成分的含量直接决定了水泥熟料与水泥成品的质量^[2]。目前, 常用的水泥生料检测方法有化学滴定法与 X 荧光检测法^[3], 这两种方法的准确度均较高, 但都存在检测时间过长的缺点, 过长的

检测时间会影响水泥的成品率, 因此, 开发一种水泥生料成分的快速检测技术具有重要意义。近红外光谱检测技术凭借其速度快、无污染、准确度高等优点而在工业、农业等领域得到了广泛应用^[4-7]。针对水泥工业领域对水泥成分在线检测的需求, 国内外相关学者对基于近红外光谱检测技术的水泥成分检测展开了大量研究。如文献^[8]采用近红外发射光谱技术对水泥成品进行了质量检测, 发现其检测时间远低于 X 荧光检测法的检测时间。但由于近红外

收稿日期: 2019-08-08; 修回日期: 2019-08-29; 录用日期: 2019-09-16

基金项目: 山东省重点研发计划(2017CXGC0610)

* E-mail: drleizhang@sdu.edu.cn

发射光谱技术需要加热样本,这会使水泥生料发生化学变化,因此该技术无法用于水泥生料的检测。笔者在前期工作中,对恒温下近红外光谱水泥生料定量检测算法及其氧化物光谱进行了研究^[9-10]。

由于温度的改变会影响分子在不同能级间的跃迁概率,因此温度的变化会影响检测精度。王冬等^[11]建立了复配乳油的近红外光谱定量分析模型,研究了温度对复配乳油中克螨特与高效氯氰菊酯的影响,其中克螨特的预测方均根误差(RMSEP)受温度的影响较大,而高效氯氰菊酯的RMSEP受温度的影响较小。该文献表明,温度对不同物质的检测误差的影响是不同的。在水泥生料工业现场的在线检测过程中,随着季节与天气的变化,水泥生产线的温度会发生较大变化,因此检测需要考虑温度因素。近红外光谱的温度补偿方法分为两类,基于校准模型的方法和光谱标准化方法^[12]。基于校准模型的方法是指在建模过程中对模型的鲁棒性进行增强,如:Campos等^[13]在研究温度对火腿中钠含量检测的影响时,通过在校正集中加入不同温度下的样本建立了温度混合模型,降低了预测误差,取得了较好的效果;国内学者褚小立等^[14]也采用相同的方法取得了较好的效果。光谱标准化方法是指将验证集光谱进行处理,从而消除温度对光谱的影响,如史新珍等^[15]在研究温度对糖料检测的影响时,通过载荷空间标准化消除了待测光谱中温度的影响,取得了较好

的效果。有研究表明,相对于将样本的温度作为一个新变量加入自变量或因变量矩阵的方法而言,将同一样本在不同温度下测量得到的光谱加入校正集进行建模的效果更好^[16]。因此,研究人员在实际应用中多使用校准模型的补偿方法。

本文先选取了一份待测样品,检测该样品在15个不同温度下的光谱,并对他们进行对比,分析温度对水泥生料近红外光谱的影响;然后将校正集样本分成两组,一组加热后测量温度变化的光谱,另一组温度不变,使用这两组光谱建立模型I与模型II,完成模型建立后,再使用一组温度不一致的样本建立验证集,对比验证集在两个模型中的预测结果,总结温度对水泥生料近红外光谱模型的影响。

2 实验部分

2.1 实验系统

实验系统(图1)由计算机与MB3600型傅里叶近红外光谱仪组成,近红外光谱仪由近红外光源、干涉仪、漫反射检测配件、检测器、数据处理模块与计算机组成。近红外光源经干涉仪干涉后成为调制后的近红外光,调制后的近红外光经反射镜到达漫反射配件处,被配件中的样本部分吸收后再经过反射镜到达检测器,检测器将信号传送到数据处理模块,计算机与数据处理模块之间进行通信,在上位机中得到光谱信息并通过傅里叶变换得到最终的近红外光谱;同时,计算机可以发送指令至数据处理模块。

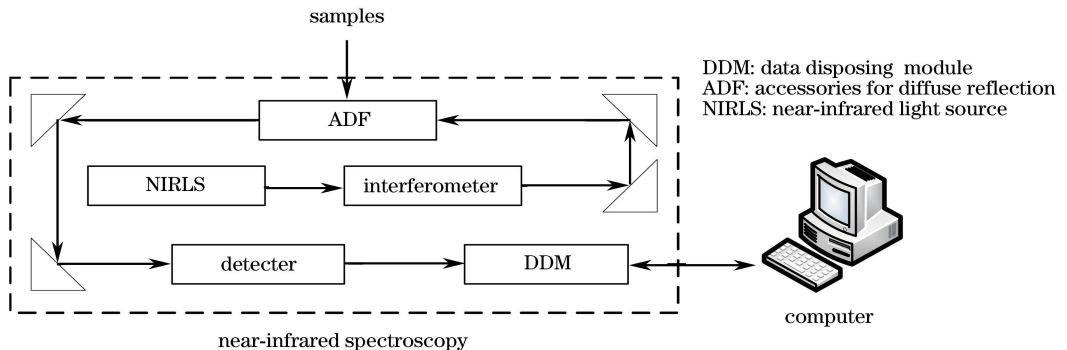


图1 系统结构原理图

Fig. 1 Diagram of system structure

2.2 样本制备

为了使研究结果更可靠,更贴近生产现场的情况,实验中所涉及的水泥生料样本均来自曲阜中联水泥有限公司生产线,目前该公司水泥生料的检测方法为X荧光检测法。为研究温度对水泥生料近红外光谱检测的影响,选取52份水泥生料样本,并采用该公司的X荧光分析仪检测了每份样本中

SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaCO₃的含量。52份样本的最大值、最小值与平均值情况如表1所示。

2.3 实验过程

为了研究温度对近红外光谱模型的影响,建立了校正集样本不同的模型I与模型II,其中模型I使用温度一致的样本建模,模型II使用温度变化的样本建模。实验过程如图2所示。实验方案如下。

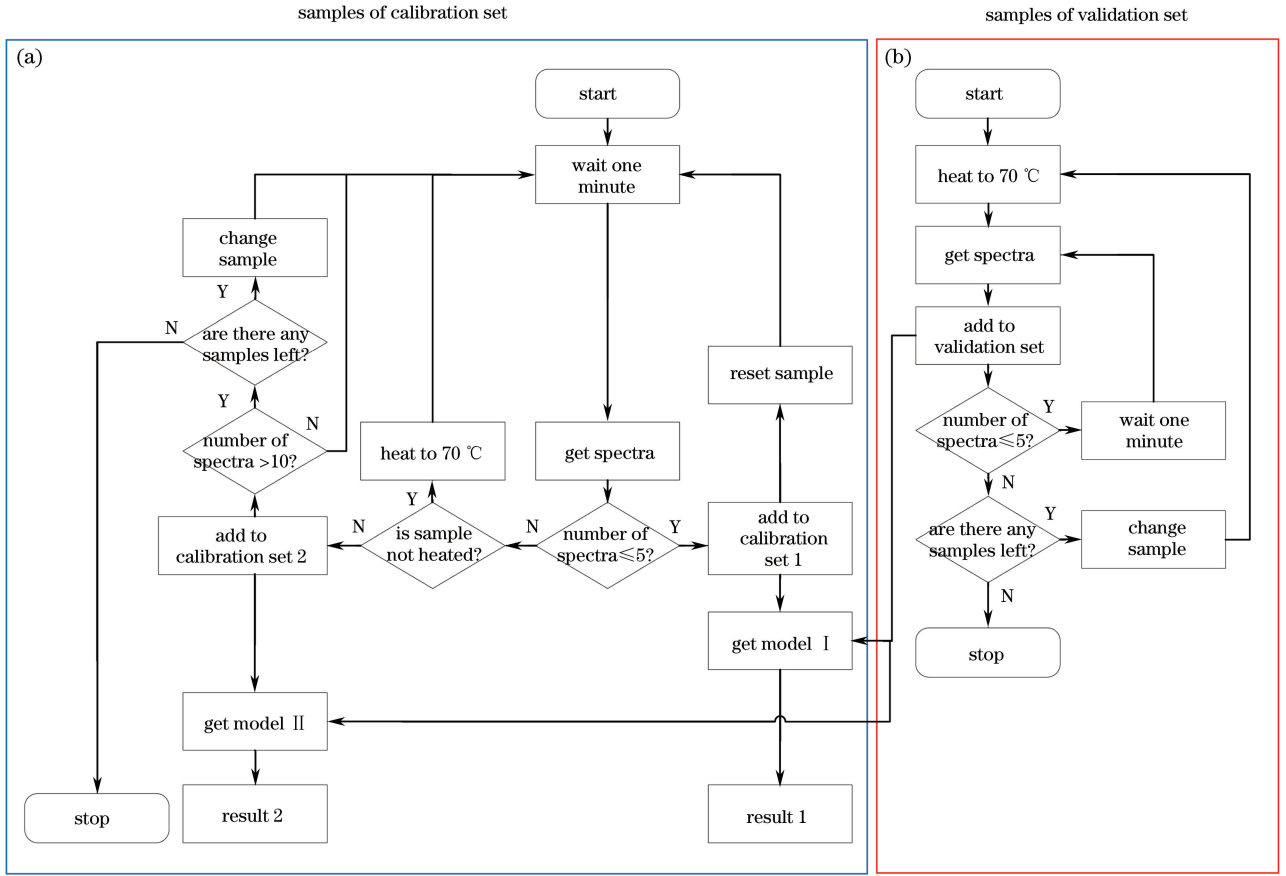


图 2 实验过程流程图。(a)校正集样本;(b)验证集样本

Fig. 2 Flow chart of experimental process. (a) Samples of calibration set; (b) samples of validation set

表 1 水泥生料样本的成分信息

Table 1 Component information of cement raw meal samples

Component	Mass fraction /%		
	Max	Min	Ave
SiO ₂	13.8	12.54	13.1
Al ₂ O ₃	3.44	2.82	3.17
Fe ₂ O ₃	2.12	1.93	2.03
CaCO ₃	42.57	41.29	41.98

1) 将 52 份水泥生料样本分为校正集样本(46 份)和验证集样本(6 份),对校正集中的每份样本重复装样测量 5 次,得到 230 个光谱,将这 230 个光谱进行建模得到模型 I。

2) 将校正集中的每份样本均制作 5 个温度梯度样本,对每个温度梯度样本检测 1 个光谱,得到 230 个光谱,将这 230 个光谱进行建模,得到模型 II。温度梯度样本的获取过程如下:将样本通过电加热平台进行加热,在 70 °C 下加热 10 min,使样本内部温度均匀且达到 70 °C,然后对样本进行扫描得到光谱,扫描结束后静置 1 min,再进行下一次扫描,以此类推,针对每份样本得到 5 个光谱。

3) 将验证集的 6 份样本也按步骤 2) 中的方法处理,扫描每份样品在 5 个不同温度下的光谱,得到 30 个光谱作为验证集,分别使用模型 I 与模型 II 对验证集进行预测,对比两个模型得到的预测结果。

在整个实验过程中,环境温度为(24±1) °C,环境湿度为(35±1)%,每份样本 20 g,使用相同的样本杯,用质量为 200 g 的圆柱形压样器压平样品后进行检测。扫描分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,光谱范围为 10000~4000 cm⁻¹。所有样本在光谱扫描时均使用红外温枪对温度进行测量,整个实验过程中温度梯度样本的温度变化区间为 52~37 °C(第一次扫描测得的温度约为 52 °C)。

3 模 型

3.1 数据预处理

造成光谱检测误差的原因有很多,当检测方式为漫反射检测时,由样本颗粒引起的散射效应会使样本的光谱产生较大的偏置,从而增大检测误差。多元散射校正(MSC)可以降低散射效应对光谱的影响,从而降低漫反射测量时的检测误差。

3.2 波段选择

水泥生料中的待测成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaCO_3 ，其中的 Si—O 键、Al—O 键、Fe—O 键和 $-\text{CO}_3$ 具有较明显的红外吸收特性，可以作为成分分析的特征依据。现有的研究结果^[9]表明，以上 4 种成分的近红外光谱特征区间分别为 $4600 \sim 4400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $4800 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 、 $4800 \sim 4400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $4400 \sim 4100 \text{ cm}^{-1}$ 。因此，这里选择 $4000 \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ 进行建模及预测。

3.3 拟合方法

偏最小二乘法是一种线性多元回归方法，通过建立自变量与因变量之间的线性回归关系，进而针对新的自变量预测因变量值，模型表达式为

$$Y = XB + E, \quad (1)$$

式中： Y 是具有 m 个变量、 n 个样本点的响应矩阵； X 是具有 p 个变量、 n 个样本点的输入矩阵； B 是回归系数矩阵； E 为噪声校正模型，与 Y 具有相同的维数。将经过预处理后的光谱数据作为模型的自变量 X ，待分析元素的浓度作为因变量来建立标定模型^[17]。

4 分析与讨论

4.1 样本温度对光谱的影响

取一份样本，将其加热到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 后进行装样及测量，每分钟检测 1 个光谱，并采用红外温枪测量样本的温度，共检测 15 个光谱，整个测量过程中温度的变化范围为 $52 \sim 29 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将上述 15 个光谱放在同一坐标下，如图 3 所示，波峰 a 处吸光度的变化为 5.3×10^{-3} ，波谷 b 处为 2.2×10^{-3} ，波峰 c 处为 0.9×10^{-3} 。由此可见，随温度的降低，波峰 a 与波谷 b 的变化幅度较大，而波峰 c 的变化幅度很小，说明温度对光谱产生的影响为非线性，仅通过预处理很难对其进行补偿。可见，温度的变化会对水泥生料成分的定量分析产生一定影响。

4.2 装样误差对定量分析的影响

使用同一份样本，检测后将样本倒出，然后将该样本再次倒入样本杯并压平后进行下一次检测，该过程重复 5 次，得到如图 4 所示的 5 个光谱。从图 4 中可以看出，虽然同一份样本中各成分的含量是固定的，但由于每次装样时的紧实度与颗粒分布不同，因此同一份样本重复装样测量的不同光谱间存在一定差异。

采用模型 I 对图 4 中的 5 个光谱进行预测，得到的结果如表 2 所示。表 2 展示了图 4 中光谱预测

结果间的标准差与极差，可以看出，装样误差会对预测结果产生一定影响。

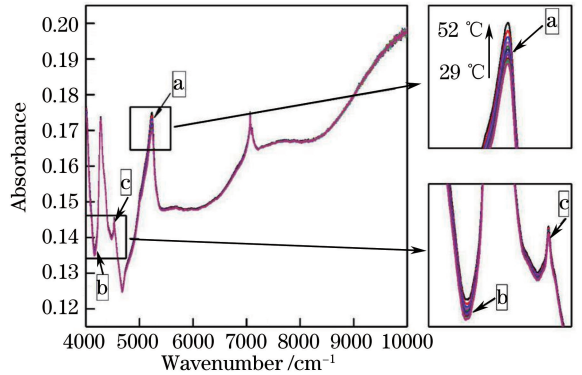


图 3 水泥生料的近红外光谱(从 $52 \text{ }^\circ\text{C}$ 变化至 $29 \text{ }^\circ\text{C}$)
Fig. 3 Near infrared spectrum of cement raw meal (changing from $52 \text{ }^\circ\text{C}$ to $29 \text{ }^\circ\text{C}$)

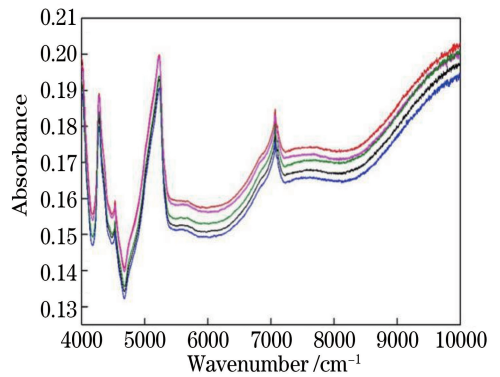


图 4 对同一个水泥生料样本重复装样、检测 5 次得到的近红外光谱

Fig. 4 Near infrared spectra of cement raw meal obtained by resetting the same sample and after five detections

表 2 同一水泥生料样本重复装样、测量 5 次得到的预测值的标准差与极差

Table 2 Standard deviation and range of prediction values obtained by five measurements after by resetting the same sample of cement raw meal

Component	Standard deviation	Range
SiO_2	0.1100	0.330
Al_2O_3	0.0430	0.120
Fe_2O_3	0.0088	0.022
CaCO_3	0.0730	0.200

4.3 样本温度对定量分析的影响

模型的优劣主要通过模型决定系数(R^2)、交叉验证方均根误差(RMSECV)和 RMSEP 来判断，其中 R^2 越大，RMSECV 与 RMSEP 越小，模型的效果越好。两组实验的分析结果如图 5 及表 3 所示。

图 5 对比了模型 I 与模型 II 的测量值与预测值，三角符号为根据无温度变化样本建立模型(模

型 I) 的预测结果, 圆圈符号为根据有温度变化样本建立模型(模型 II) 的预测结果。图中横坐标为 X 荧光测量值, 纵坐标为近红外光谱模型预测值, 直线为 $y=x$ 线。点越靠近中间的直线, 代表预测值与测量值越接近, 模型的预测能力越强。一般情况下, 验证集的预测值点会均匀地分布在直线两侧, 但由图中可以看出, 模型 I 的预测结果存在较大的整体偏移, 如图 5(a) 中模型 I 结果(三角符号) 存在向上的整体偏移, 图 5(d) 中存在整体的向

下偏移。对比图 5 中的 4 幅图可以看出, 温度对 CaCO_3 和 SiO_2 的影响较大, 且温度升高会使 SiO_2 的预测含量升高, 同时使 CaCO_3 的预测含量降低。因此, 温度变化对不同成分的预测结果均有一定的影响, 且对不同成分的影响程度有较大的差异。模型 II (圆圈符号) 的预测结果与模型 I 相比分布得更加合理, 基本均匀地分布在直线两侧, 且更加靠近直线, 误差更小。因此, 模型 II 的预测效果优于模型 I。

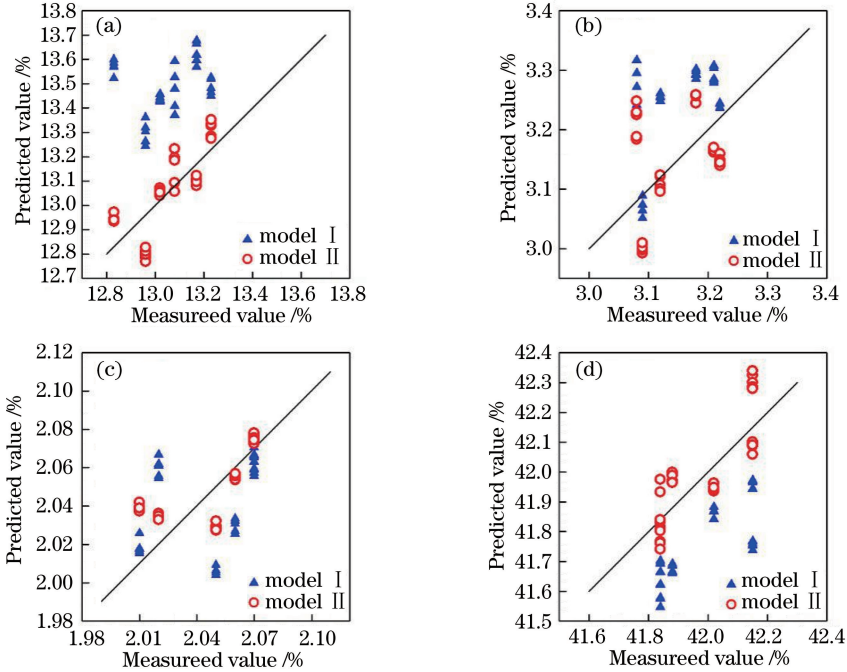


图 5 模型 I 与模型 II 预测结果的对比。(a) SiO_2 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Fe_2O_3 ; (d) CaCO_3

Fig. 5 Comparison of predicted results between model I and model II. (a) SiO_2 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Fe_2O_3 ; (d) CaCO_3

表 3 两组模型预测结果的各指标

Table 3 Comparison of evaluation indexes between model I and model II

Component	Model	R^2	RMSECV / %	RMSEP / %
SiO_2	I	0.89	0.086	0.460
	II	0.84	0.100	0.100
Al_2O_3	I	0.73	0.066	0.110
	II	0.70	0.073	0.081
Fe_2O_3	I	0.51	0.030	0.028
	II	0.47	0.031	0.016
CaCO_3	I	0.86	0.093	0.240
	II	0.84	0.101	0.095

表 3 直观地展示了两组模型的三项指标: R^2 、RMSECV 和 RMSEP, 其中 R^2 与 RMSECV 代表建模过程中建模样本的相关度与方均根误差, RMSEP 代表预测结果的方均根误差。对比 4 种成分的建模指标 R^2 与 RMSECV 可以发现, 上述指

标在模型 I 与模型 II 中并未有很大的变化。以 SiO_2 为例, R^2 由 0.89 变化为 0.84, RMSECV 由 0.086% 变化为 0.10%。由以上结果可以看出, 在建模过程中, 增加温度干扰对模型质量的影响很小。对比 4 种成分的预测指标 RMSEP 可以发现, 这一指标在模型 I 与模型 II 中有较大变化: 在根据无温度变化样本建立的模型(模型 I) 中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 的 RMSEP 分别为 0.460%、0.110%、0.028%、0.240%, 在根据有温度变化的样本建立的模型(模型 II) 中, SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaCO_3 的 RMSEP 分别为 0.100%、0.081%、0.016%、0.095%, 比模型 I 分别减小了 78.3%、26.4%、42.9%、60.4%。

由上述结果可以发现, 水泥生料样本的温度变化会增大模型的预测误差, 在建模时使用带有温度变化的样本可以有效降低预测误差。

4 结 论

通过建立校正集样本不同的模型 I 与模型 II 研究了温度对水泥生料近红外光谱模型的影响,其中模型 I 建模样本为温度一致的样本,模型 II 建模样本为温度变化的样本。对比两组模型的预测结果可知,模型 II 中 4 种成分的 RMSEP 与模型 I 相比分别减小了 78.3%、26.4%、42.9%、60.4%。实验结果表明:温度变化会使光谱的不同位置产生非线性变化,从而导致预测结果产生了一定的误差。使用模型 II 中的建模方式,即在校正集中加入温度不同的样本进行建模,可以降低预测误差,使近红外光谱模型更好地应用于生产现场。

参 考 文 献

- [1] Ali M B, Saidur R, Hossain M S. A review on emission analysis in cement industries[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(5): 2252-2261.
- [2] Yu H L, Wan X, Lian G D, et al. Intelligent control system for cement raw meal quality based on online analysis[C]//2015 IEEE International Conference on Cyber Technology in Automation, Control, and Intelligent Systems (CYBER), June 8-12, 2015, Shenyang, China. New York: IEEE, 2015: 1704-1707.
- [3] Tyopine A A, Wangum A J, Idoko E A. Impact of different grinding aids on standard deviation in X-ray fluorescence analysis of cement raw meal [J]. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 6(5): 492-494.
- [4] Wang L J, Yang Y Y. Purification and noise elimination of near infrared spectrum in rapid detection of milk components concentration by using principal component weight resetting[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(10): 1030003.
王丽杰, 杨羽翼. 利用主成分权重重置实现牛奶成分浓度快速检测中近红外光谱的净化去噪[J]. *光学学报*, 2017, 37(10): 1030003.
- [5] Zhang H, Liu G H, Jiang H, et al. Quantitative detection of ethanol solid-state fermentation process parameters based on near infrared spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(2): 023002.
张航, 刘国海, 江辉, 等. 基于近红外光谱技术的乙醇固态发酵过程参数定量检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(2): 023002.
- [6] Machado J C, Jr, Faria M A, Ferreira I M P L V O, et al. Varietal discrimination of hop pellets by near

and mid infrared spectroscopy[J]. *Talanta*, 2018, 180: 69-75.

- [7] Schlegel L B, Schubert-Zsilavec M, Abdel-Tawab M. Quantification of active ingredients in semi-solid pharmaceutical formulations by near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2017, 142: 178-189.
- [8] Rebouças J P, Rohwedder J J R, Pasquini C. Near infrared emission spectroscopy for rapid compositional analysis of Portland cements [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1024: 136-144.
- [9] Xiao H, Yang Z F, Zhang L, et al. Compositional analysis of cement raw meal by near-infrared (NIR) spectroscopy[J/OL]. *Analytical Letters*, 2019[2019-08-07]. <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00032719.2019.1628248?scroll=top&needAccess=true>.
- [10] Yang Z F, Xiao H, Zhang L, et al. Fast determination of oxides content in cement raw meal using NIR-spectroscopy and backward interval PLS with genetic algorithm[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 223: 117327.
- [11] Wang D, Xiong Y M, Huang R, et al. Influence of temperature on near-infrared spectroscopic quantitative analysis models of compound emulsifiable concentrate [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(9): 1311-1315.
王冬, 熊艳梅, 黄蓉, 等. 温度对复配乳油的近红外光谱定量分析模型的影响[J]. *分析化学*, 2010, 38(9): 1311-1315.
- [12] Chen T, Martin E. The impact of temperature variations on spectroscopic calibration modelling: a comparative study [J]. *Journal of Chemometrics*, 2007, 21(5/6): 198-207.
- [13] Campos M I, Antolin G, Debán L, et al. Assessing the influence of temperature on NIRS prediction models for the determination of sodium content in dry-cured ham slices [J]. *Food Chemistry*, 2018, 257: 237-242.
- [14] Chu X L, Yuan H F, Wang Y B, et al. Developing robust near infrared calibration models [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2004, 24(6): 666-671.
褚小立, 袁洪福, 王艳斌, 等. 近红外稳健分析校正模型的建立(I): 样品温度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, 24(6): 666-671.
- [15] Shi X Z, Wang Z G, Du W, et al. On-line quantitative monitoring and control of tobacco flavors by near infrared spectroscopy combined with advanced calibration transfer method [J]. *Chinese*

- Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42 (11): 1673-1678.
- 史新珍, 王志国, 杜文, 等. 近红外光谱结合新型模型传递方法用于糖料的在线质量监控[J]. 分析化学, 2014, 42(11): 1673-1678.
- [16] Wulfert F, Kok W T, de Noord O E, et al. Linear techniques to correct for temperature-induced spectral variation in multivariate calibration [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2000, 51(2): 189-200.
- [17] Guo Z W, Sun L X, Zhang P, et al. On-line component analysis of cement powder using LIBS technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(1): 278-285.
- 郭志卫, 孙兰香, 张鹏, 等. 基于 LIBS 技术的水泥粉末在线成分分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(1): 278-285.