

# 便携式近红外甲醇检测仪与实验室仪器 预测能力比较

刘建学<sup>1,2\*</sup>, 尹晓慧<sup>1</sup>, 韩四海<sup>1,2</sup>, 李璇<sup>1,2</sup>, 徐宝成<sup>1,2</sup>, 李佩艳<sup>1,2</sup>, 罗登林<sup>1,2</sup>

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471023; 2. 河南省食品原料工程技术研究中心, 洛阳 471023)

**摘要:** **目的** 探究联合研发便携式近红外检测仪检测白酒基酒中甲醇含量的可行性。**方法** 分别用比色皿、液体探头取样检测白酒基酒中甲醇的含量, 借助化学计量学方法建立白酒中甲醇含量的预测模型, 并与实验室 VECTOR33 型近红外光谱仪所建模型的预测能力进行比较。**结果** 校正集决定系数分别为: 0.819、0.838、0.886, 校正标准差分别为: 16.13、15.78、14.60 mg/L, 验证集的决定系数分别为: 0.814、0.820、0.844, 预测标准差分别为: 19.99、19.25、20.44 mg/L, 平均相对误差分别为: 8.94%、8.32%、9.34%。**结论** 研发的便携式近红外检测仪与实验室仪器的检测结果具有较好的一致性, 可以用来检测白酒基酒中甲醇含量。

**关键词:** 便携式光谱仪; 白酒基酒; 甲醇; 模型构建

## Comparison of prediction ability between portable near infrared methanol detector and laboratory instrument

LIU Jian-Xue<sup>1,2\*</sup>, YIN Xiao-Hui<sup>1</sup>, HAN Si-Hai<sup>1,2</sup>, LI Xuan<sup>1,2</sup>, XU Bao-Cheng<sup>1,2</sup>,  
LI Pei-Yan<sup>1,2</sup>, LUO Deng-Lin<sup>1,2</sup>

(1. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China;  
2. Henan Engineering Research Center of Food Material, Luoyang 471023, China)

**ABSTRACT: Objective** To explore the feasibility of developing a portable near infrared detector to detect methanol content in liquor base liquor. **Methods** The methanol content in liquor base liquor was detected by the sampling of colorimetric dish and liquid probe, and the prediction model of methanol content in liquor was established by stoichiometry, and compared with the prediction ability of the model established by VECTOR33 nir spectrometer in the laboratory. **Results** The determination coefficients of the calibration set were: 0.819, 0.838, 0.886, the calibration standard deviation was: 16.13, 15.78, 14.60 mg/L, the determination coefficients of the validation set were: 0.814, 0.820, 0.844, the prediction standard deviation was: 19.99, 19.25, 20.44 mg/L, and the average relative errors were: 8.94%, 8.32%, 9.34%, respectively. **Conclusion** The portable near infrared detector developed has good consistency with the test results of laboratory instruments, which can be used to detect the methanol content in liquor base liquor.

**KEY WORDS:** portable spectrometer; liquor base liquor; methanol; model establishment

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471658)、河南省自然科学基金项目(162300410004)、河南省科技攻关项目(172102310694)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (31471658), Natural science foundation of henan province (162300410004) and Science and Technology Project of Henan Province (172102310694)

\*通讯作者: 刘建学, 博士, 教授, 主要研究方向为食品快速检测与安全控制技术研究。E-mail: jx\_liu@163.com

\*Corresponding author: LIU Jian-Xue, Ph.D, Professor, College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China. E-mail: jx\_liu@163.com

## 1 引言

浓香型白酒是由谷物及辅料经过固态发酵等过程制得<sup>[1]</sup>, 在发酵的过程中会产生影响饮用安全的甲醇物质<sup>[2]</sup>。甲醇比乙醇价格便宜且携带酒精气味是人们难以感官分辨的, 并且甲醇和乙醇的沸点相近(64.7 °C和 78.3 °C), 二者难以分离<sup>[3,4]</sup>。甲醇的生成在传统白酒生产过程中难以避免, 从食品安全角度检测白酒中甲醇的含量是十分必要的。

目前, 关于白酒中甲醇含量的检测技术有比色法<sup>[5]</sup>、气相色谱法<sup>[6]</sup>、近红外光谱法等, 这些方法在样品测量的准确性、简便性等方面各有利弊。比色法虽然成本低, 但在精度上难以满足白酒行业对甲醇定量分析的精度; 色谱法精度高, 操作繁琐, 仪器设备贵重, 难以应用于白酒行业实时实地的检测中。近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)分析技术具有对样品破坏小、无需前处理、可以满足实时检测<sup>[7]</sup>、方便快捷等特点, 被广泛应用于农业<sup>[8]</sup>、医药<sup>[9]</sup>、地质勘查<sup>[10]</sup>等领域。

便携式近红外仪器结构紧凑、易于携带、成本低, 适用于工业实时实地检测过程。但与实验室近红外仪器相比, 便携式近红外仪器因为缩小尺寸会影响采集光谱质量<sup>[11]</sup>, 随着微机电系统等技术的发展, 便携式近红外仪器的精度逐渐提高。本研究以联合研发的基于微机电系统(micro-electro-mechanical system, MEMS)的傅里叶变换(Fourier transform, FT)便携式近红外光谱仪, 结合化学计量学方法对白酒中甲醇含量进行定量分析, 建立白酒中甲醇含量的预测模型, 与实验室仪器 VECTOR33 型傅里叶变换近红外(fourier transform infrared, FTIR)光谱仪相近条件下建立的预测模型进行比较。探究联合研发的便携式近红外检测仪用于检测白酒基酒中甲醇含量的可行性, 以期研发出能快速检测出白酒中甲醇含量的便携式近红外光谱仪, 为相关机构提供技术支持。

## 2 材料与方 法

### 2.1 材料与设备

本文所采集浓香型白酒样品由汝阳杜康控股有限公司提供, 在白酒酿造车间取不同批次白酒基酒样品, 由专业品酒师对所取白酒基酒样品进行分级处理, 按感官分析将白

酒基酒分为优 A、优 B、1A、1B 4 类共 188 个样品, 装在 50 mL 样品瓶中, 并在-4 °C 环境下保存, 用于白酒基酒甲醇含量的测定。表 1、表 2 为实验材料和主要仪器设备。

表 1 实验所用主要材料

材料	厂商
白酒基酒样品	汝阳杜康控股有限公司
甲醇标准品(纯度 99.8%以上)	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
乙醇(色谱纯, 纯度 99.7%以上)	天津市光复精细化工研究所
0.22 μm 针头式过滤器	上海岛津技迹商贸有限公司
实验用水: 均为超纯水	实验室自制

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 甲醇含量的化学值测定

白酒基酒中甲醇含量的化学检测采用气相色谱法对白酒基酒中甲醇含量进行测定, 气相色谱测定甲醇含量的步骤如下:

(1) 样品预处理, 按照 GB 5009.266-2016<sup>[12]</sup>方法配制溶液及甲醇标准溶液。白酒基酒样品用 0.22 μm 的针头式过滤器过滤, 置于进样瓶。

(2) 气相色谱操作步骤及条件:

①在进行白酒基酒甲醇含量测定前, 需通过提高柱效能、增大仪器分离度, 来得到精确性和精密度高的气相色谱分析数据。通过以下条件对气相色谱进行优化处理: 载气流量选择, 包括载气流量、氢气流量、空气流量的选择, 所选载气为 N<sub>2</sub>, 选择 H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> 为 1:(1~1.5)(V:V), H<sub>2</sub>:空气为 1:10, 最后选择的氢气和空气流速为 30 mL/min 和 300 mL/min。

②气相色谱条件优化。进样口温度 280 °C, 检测器温度 280 °C, 程序升温条件: 初始温度为 60 °C 保持 1 min, 以 10 °C/min 升至 110 °C, 运行至 6 min, 最后再以 40 °C/min 升至 210 °C, 保持 2 min, 运行时间为 10.5 min。

③气相色谱检测。等待进样针清洗完成, 移取甲醇标准样品于进样瓶, 测得甲醇标准溶液的色谱图; 将过滤的白酒基酒样品进行气相分析检测。

④绘制甲醇标准溶液的标准曲线, 计算分析白酒基酒中甲醇的含量。

表 2 实验主要仪器设备

Table 2 The main equipment of the experiment

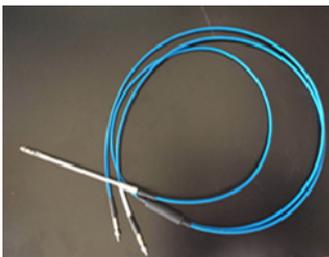
仪器与设备	型号/规格	厂商
气相色谱仪	Agilent 7890A	美国安捷伦科技有限公司
色谱柱	AT.LZP-930 型毛细管柱 (25 m×0.53 mm×0.1 μm)	中国科学院兰州化学物理研究院
FT 近红外光谱仪	VECTOR33 型	德国布鲁克(Bruker)公司
MEMS-FT 便携式近红外甲醇检测仪	IAS300 型	联合研发

### 2.2.2 光谱测量

使用联合研发的便携式近红外甲醇检测仪和 VECTOR33 型 FTIR 光谱仪, 以空气为背景, 分别采集白酒基酒的近红外光谱。用便携式近红外甲醇检测仪在光学分辨率为 8 nm(记为分辨率 1)、16 nm(记为分辨率 2)条件下, 分别用液体探头(漫反射方式)和比色皿(透射方式)采集白酒基酒的近红外光谱, 波长在为 1400~2450 nm 范围内。FTIR 光谱仪采集白酒基酒的光谱, 用比色皿(透射方式)取样, 光谱范围为 830~2500 nm, 采样分辨率为  $8\text{ cm}^{-1}$ (记为分辨率 3), 扫描 32 次。采集同一白酒基酒样品 3 次取平均值, 以便消除系统误差。测量的过程中实验室的温度范围为: 20~25 °C。图 1 为便携式近红外光谱仪样机。



(a) 光谱仪与样品池连接图



(b) 液体光纤探头

图 1 便携式近红外光谱仪样机

Fig.1 Portable near infrared spectrometer prototype

### 2.2.3 化学计量学分析

白酒中的主要成分是水 and 乙醇, 建模过程中, 通过多种预处理方式提高模型的精度, 本研究采用 The Unscrambler 9.7 分析软件进行模型构建与优化。采用多种预处理方法对近红外光谱进行处理, 如: 导数处理、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、矢量标准化(standard normal variate, SNV)、基线校正等<sup>[13-15]</sup>; 利用偏最小二乘法(partial least squares, PLS)的 PLS1 算法, 建立校正集样品的近红外光谱和白酒基酒中甲醇含量的数学模型, 所建模型用决定系数(coefficient of correlation,  $R^2$ )和校正标准差(root mean square error of cross validation, RMSECV)来评价, 模型的预测能力通过验证集样品的决定系数( $R^2$ )、预测标准差(root mean square error of prediction, RMSEP)、平均相对误差、精密度和稳定性检验来评价。本文图形的绘制和数据处理采用 Origin 2017 软件。

## 3 结果与分析

### 3.1 白酒基酒中甲醇化学值分析

按照 2.2.1 方法, 对甲醇标准溶液、白酒基酒进行气相色谱检测, 绘制甲醇标准溶液的标准曲线, 甲醇的标准曲线由甲醇标准溶液的浓度与其对应的峰面积作线性回归, 得到线性回归方程  $Y=4.5066X-85.3$ , 相关系数为 0.9998。计算分析白酒基酒中甲醇的含量。白酒基酒中甲醇用气相色谱法测定的浓度范围为 95.41~340.00 mg/L, 白酒基酒中甲醇含量分布范围较宽, 有良好的代表性。

将酒样按照甲醇含量大小排序, 随机选出 3 个用来验证模型的准确性, 隔三选一选出校正集 139 个, 验证集 46 个。校正集和验证集的甲醇含量范围如表 3 所示, 校正集的甲醇含量范围大于验证集, 与建模选择原则相符。

表 3 校正集和验证集甲醇含量  
Table 3 Calibration set and verification set methanol determination

甲醇	校正集	验证集
样品数/个	139	46
含量范围/(mg/L)	95.41~340.12	114.34~324.35
平均值/(mg/L)	195.01	196.13
极差/(mg/L)	244.71	210.01
标准差/(mg/L)	37.39	35.50

### 3.2 白酒基酒近红外光谱

按照上述方法, 图 2(a)为用便携式近红外甲醇检测仪在光学分辨率为 8 nm 时采集到的白酒基酒样品的近红外光谱图; 图 2(b)为用 VECTOR33 型 FTIR 光谱仪采集到的白酒基酒样品的近红外光谱。

### 3.3 白酒基酒中甲醇近红外定量模型的建立

建立的模型如表 4 所示, 使用便携式近红外仪器采集白酒基酒的近红外光谱建立的模型, 两种取样方式均在光学分辨率为 16 nm 条件下建立的模型表现更好, 虽然 8 nm 分辨率高于 16 nm 分辨率, 但是高分辨率会导致仪器的信噪比降低, 从而影响光谱质量。在光学分辨率为 16 nm 条件下, 用比色皿取样并经过 MSC 预处理后的白酒基酒的近红外光谱图所建立的模型(记为模型 1)效果较好, 其校正集  $R^2$ 、RMSECV 分别为 0.819、16.13 mg/L, 验证集的  $R^2$ 、RMSEP 分别为 0.814、19.99 mg/L, 用探头取样并经过 1 阶导数处理后的白酒基酒的近红外光谱图所建立的模型(记为模型 2)效果较好, 其校正集  $R^2$ 、RMSECV 分别为 0.838、15.78 mg/L, 验证集的  $R^2$ 、RMSEP 分别为 0.820、19.25 mg/L。使用 VECTOR33 型 FTIR 光谱仪采集白酒基酒的近红外光谱建立的模型(记为模型 3), 最佳预处理方法为 MSC, 校正集  $R^2$ 、RMSECV 分别为 0.886、14.60 mg/L, 验证集的  $R^2$ 、RMSEP 分别为 0.844、20.44 mg/L。

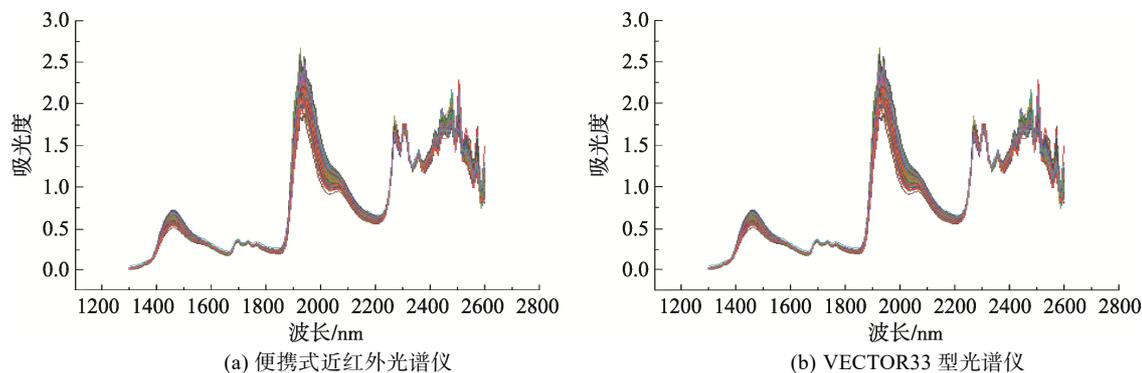


图 2 采集的白酒基酒近红外光谱图  
Fig.2 Near-infrared spectrum of collected liquor base wine

表 4 建模条件和结果  
Table 4 Modeling conditions and results

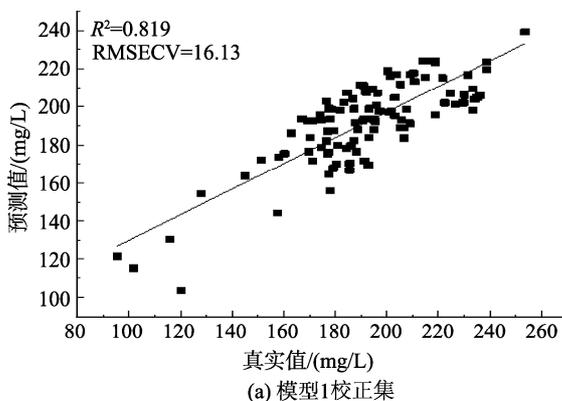
近红外仪器	取样方式	分辨率	最佳预处理方法	校正集		验证集	
				$R^2$	RMSECV/(mg/L)	$R^2$	RMSEP/(mg/L)
便携式	比色皿	分辨率 1	1 阶导数	0.798	19.38	0.728	19.73
		分辨率 2	MSC	0.819	16.13	0.814	19.99
	探头	分辨率 1	1 阶导数	0.727	21.07	0.741	19.88
		分辨率 2	1 阶导数	0.838	15.78	0.820	19.25
VECTOR33 型	比色皿	分辨率 3	MSC	0.886	14.60	0.844	20.44

表 5 所示为 3 个模型预测的验证集的预测值与真实值的平均相对误差, 使用便携式近红外光谱仪探头取样采集的白酒基酒光谱建立的模型 2 得到的预测值的平均相对误差最小, 说明模型 2 的预测能力更好。在采集光谱的过程中, 比色皿取样时, 盛装的液体较少, 样品受室温影响挥发, 从而影响结果, 用液体探头测样品, 样品量多, 受温度影响不大。

模型 1、2、3 的校正集、验证集真实值与预测值相关关系如图 3 所示, 校正集和验证集的样本点分布在预测直线的两侧, 样本的甲醇浓度集中分布在 170~230 mg/L 范围内。校正标准偏差和验证标准偏差在 20 mg/L 左右, 标准偏差较大。

### 3.4 校正模型的检验

用研制的便携式近红外仪器和 VECTOR33 型 FTIR 光



谱仪分别采集随机挑选的 3 个未参与建模的白酒样品, 每个样品采集 10 张光谱, 分别用模型 1、2、3 对这 3 个样品进行预测, 来检验所建的模型的稳定性和精密性。分析结果如表 6 所示, 3 个模型可以用来预测白酒基酒中的甲醇含量, 但仍需要进一步优化模型的精密度和稳定性。

表 5 验证集的真实值与预测值相对误差  
Table 5 The relative error between the true value and the predicted value of the verification set

	模型 1 (便携式)	模型 2 (便携式)	模型 3 (VECTOR33 型)
相对误差 范围/%	8.94	8.32	9.34

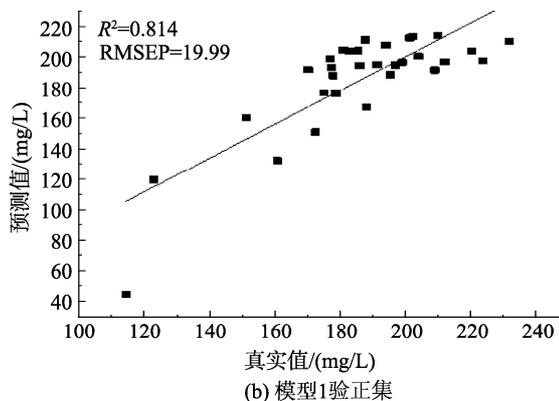
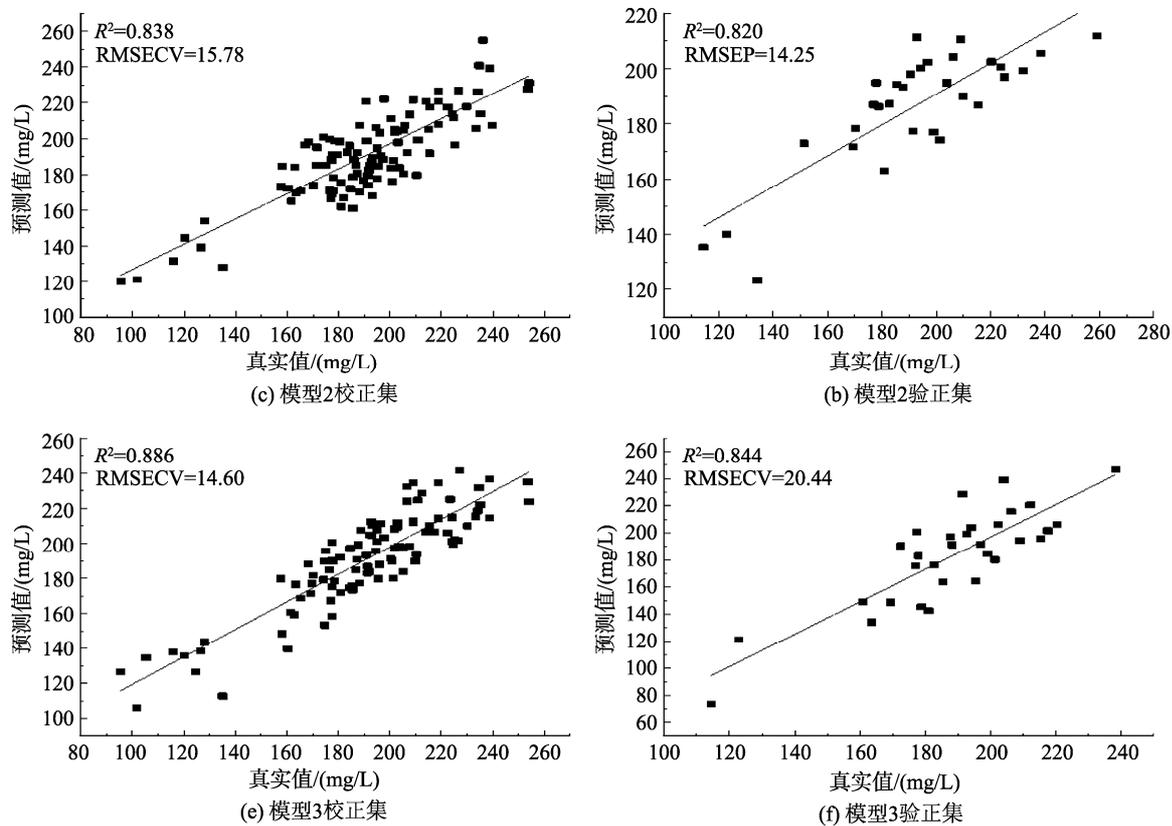


图 3 模型的真实值与预测值相关关系

Fig.3 Correlation between the true value of the model and the predicted value



续图3 模型的真实值与预测值相关关系

Fig.3 Correlation between the true value of the model and the predicted value

表6 模型预测样品的稳定性和精密度检验  
Table 6 Model predicts sample stability and precision testing

序号	模型 1(便携式)			模型 2(便携式)			模型 3(VECTOR33 型)		
	样品 1 /(mg/L)	样品 2 /(mg/L)	样品 3 /(mg/L)	样品 1 /(mg/L)	样品 2 /(mg/L)	样品 3 /(mg/L)	样品 1 /(mg/L)	样品 2 /(mg/L)	样品 3 /(mg/L)
1	208.31	191.75	214.02	239.99	182.84	167.65	210.50	220.26	190.80
2	197.01	211.68	179.21	166.87	195.61	212.57	245.47	198.58	179.36
3	181.20	204.00	229.05	224.60	189.44	190.16	227.99	209.56	185.13
4	195.57	202.46	207.37	210.49	189.30	190.13	219.24	214.94	187.97
5	202.73	201.70	196.56	203.43	189.22	190.11	236.73	204.11	189.39
6	189.10	207.85	204.05	195.74	192.52	201.37	223.61	211.36	185.61
7	194.86	197.85	221.54	232.30	186.14	178.91	224.49	207.75	188.13
8	202.00	197.10	210.69	225.24	186.07	178.89	234.54	210.76	187.38
9	196.29	207.07	193.26	188.68	192.45	201.35	227.82	212.36	188.72
10	188.40	203.23	218.20	217.55	189.37	190.14	225.50	210.3	187.67
真实值	192.31	199.07	206.73	192.31	199.07	206.73	192.31	199.07	206.73
平均值	195.55	202.47	207.40	210.49	189.30	190.13	227.59	210.00	187.02
标准偏差	7.87	5.81	14.77	22.26	3.69	12.97	9.68	5.85	3.16
相对标准偏差	4.03%	2.87%	7.12%	10.57%	1.95%	6.82%	4.25%	2.79%	1.69%

## 4 结 论

联合研发便携式近红外仪和 VECTOR33 型 FTIR 光谱仪得到的关于白酒基酒中的甲醇的 3 个定量分析模型(便携式、便携式、VECTOR33 型)检测结果具有较好的一致性, 校正集决定系数分别为: 0.819、0.838、0.886, 验证集的决定系数分别为: 0.814、0.820、0.844, 校正标准差和预测标准差在 20 mg/L 左右, 验证集的平均相对误差分别为: 8.94%、8.32%、9.34%, 可以用于生产过程中快速预测白酒基酒中的甲醇含量, 研究表明, 不同光学分辨率光纤探头的检测结果无显著差异。

## 参考文献

- [1] Zhang Y, Zhu X, Li X, *et al.* The process-related dynamics of microbial community during a simulated fermentation of Chinese strong-flavored liquor [J]. *BMC Microbiol*, 2017, 17(1): 196.
- [2] 谢正敏, 练顺才, 李杨华, 等. 酿酒用谷壳中糠味物质的研究[J]. *酿酒科技*, 2016, 1: 47-49.  
Xie ZM, Lian SC, Li YH, *et al.* Study on chaff flavor substances in rice husk used for brewing [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2016, 1: 47-49.
- [3] 王蓬际. 酒精中杂醇油和甲醇的分离特性[J]. *酿酒科技*, 2005, (8): 84-85.  
Wang PJ. Separation characteristics of fusel oil and methanol in alcohol [J]. *Liquor-Making Sci Technol*, 2005, (8): 84-85.
- [4] 纪智玲, 王志恒, 廖丽华, 等. 具有最低共沸点难分离物系变压精馏分离[J]. *化工进展*, 2014, 33(S1): 85-88.  
Ji ZL, Wang ZH, Liao LH, *et al.* Separation of the lowest azeotrope difficult separation system by pressure swing distillation [J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2014, 33(S1): 85-88.
- [5] 杜利敏, 赵建民, 高中灿, 等. 干扰比色法测定白酒中甲醇含量的分析[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, (5): 609-615.  
Du LM, Zhao JM, Gao ZC, *et al.* Analysis of determination of methanol content in liquor by interference colorimetry [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2005, (5): 609-615.
- [6] 罗玥, 成桂红, 钟红霞, 等. 气相色谱直接进样法与顶空进样法测定白酒中甲醇的比较[J]. *中国酿造*, 2017, 36(8): 161-164.  
Luo Y, Cheng GH, Zhong HX, *et al.* Comparison of gas chromatography direct injection and headspace injection method for determination of methanol in liquor [J]. *China Brew*, 2017, 36(8): 161-164.
- [7] 杨增玲, 黄圆萍, 沈广辉, 等. 基于在线近红外光谱的堆肥全过程关键参数快速检测[J]. *农业机械学报*, 2019, 50(5): 356-361, 384.  
Yang ZL, Huang YP, Shen GH, *et al.* Rapid detection of key parameters of composting process based on online near-infrared spectroscopy [J]. *Trans Chin Soc Agric Mach*, 2019, 50(5): 356-361, 384.
- [8] Izneid BA, Fadhel MI, Alkharazi T, *et al.* Design and develop a nondestructive infrared spectroscopy instrument for assessment of mango (*Mangifera indica*) quality [J]. *J Food Sci Technol*, 2014, 51(11): 3244.
- [9] Yan H, Siesler HW. Quantitative analysis of a pharmaceutical formulation: performance comparison of different handheld near-infrared spectrometers [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2018, 160: 179-186.
- [10] Fabio C, Harm B, Esperanza HL, *et al.* Predicting soil microplastic concentration using vis-NIR spectroscopy [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 650: 922-932.
- [11] Sorak D, Herberholz L, Iwascek S, *et al.* New developments and applications of handheld raman, mid-infrared, and near-infrared spectrometers [J]. *Appl Spectrosc Rev*, 2012, 47(2): 83-115.
- [12] GB 5009.266-2016 食品中甲醇的测定[S].  
GB 5009.266-2016 Determination of methanol in food [S].
- [13] 杨泉女, 周权驹, 王蕴波, 等. 甜玉米葡萄糖、果糖和蔗糖含量近红外反射光谱模型构建[J]. *中国农业科技导报*, 2018, 20(1): 137-146.  
Yang QN, Zhou QJ, Wang YB, *et al.* Construction of near infrared reflectance spectral model of glucose, fructose and sucrose content in sweet corn [J]. *J Agric Sci Technol*, 2018, 20(1): 137-146.
- [14] 张欣, 单杨, 李水芳. 基于多元散射校正和偏最小二乘(MSC/PLS)的傅里叶变换近红外光谱检测蜂蜜中还原糖[J]. *食品与机械*, 2009, 25(6): 109-112.  
Zhang X, Shan Y, Li SF. Determination of reducing sugar in honey based on multi-scattering correction and partial least squares (MSC/PLS) Fourier transform near-infrared spectroscopy [J]. *Food Mach*, 2009, 25(6): 109-112.
- [15] 王新强, 张丽娟, 熊伟, 等. 空间外差光谱自适应基线校正研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2933-2936.  
Wang XQ, Zhang LJ, Xiong W, *et al.* Study on adaptive baseline correction of inter-differential spectrum [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2017, 37(9): 2933-2936.

(责任编辑: 王 欣)

## 作者简介



刘建学, 博士, 教授, 主要研究方向为食品快速检测与安全控制技术研究。  
E-mail: jx\_liu@163.com