

电器产品塑料部件成份比对的拉曼光谱分析方法

吴兆喜¹ 陆豆² 赖博文² 董小鹏²

(1. 厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建厦门 361012, 1. 厦门大学信息科学与技术学院光波技术研究所, 福建厦门 361005)

摘要: 文章通过对三种塑料样品ABS、PP、PC的拉曼光谱进行分析和比较, 根据光谱的相似度算法定量计算相关的特征参数, 从而区分开这三种样品。我们采用自适应迭代重加权惩罚最小二乘法 (air-PLS) 对200~2000cm⁻¹波段的原始光谱进行预处理, 并分别采用夹角余弦法和广义Jaccard系数法计算测量样品的相似度, 显示两种计算方法在判别相同和不同样品的相似性上各有优势。研究表明采用激光拉曼光谱技术结合相似性分析可以鉴别ABS、PP、PC三种塑料样品成份的差别。

关键词: 拉曼光谱; 一致性分析; air-PLS; 相似度

中图分类号:O657.37 文献标识码:A 文章编号:1005-0086(年)

Plastic components consistency analysis of electronic appliance based on Raman spectra similarity calculation

Lu Dou¹ Lai Bowen² Dong Xiaopeng^{2*} Wu Zhaoxi²

1.Lightwave Technology Institute, Information Science and Engineering College, Xiamen University, Xiamen 361005; 2. Technology Center, Xiamen Entry-Exsit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361012

Abstract: This paper analyzed and compared similarity for three plastic samples ABS、PP、PC, in order to distinguish them. Adaptive iteratively reweighted Penalized Least Squares (air-PLS) method was adopted to pre-process 200~2000cm⁻¹ original spectral bands, and the similarity of three samples were calculated by Cosine method and general Jaccard coefficient method, respectively. The results showed that each method has its advantages to distinguish the same and different kinds of samples. Laser Raman spectra technology combined with similarity analysis is feasible to distinguish three plastic samples ABS、PP、PC.

Key words: Raman spectroscopy; similarity analysis of samples; air-PLS; similarity

1 引言

电器产品在通过型式试验定型后批量生产时所用的塑料安全件与型式试验样品所用的塑料安全件是否相同, 是在检验最终产品是否合规的重要一环。如果变更塑料安全件成份, 可能会严重影响电器产品的安全性。因此, 电气产品塑料安全件的一致性检验对于保证产品的安全质量具有重要的意义^[1]。

此外, 在家用和类似用途电器等3C认证实施规则中亦规定塑料部件 (非金属材料的一种) 为关键安全件, 并要求认证产品所用塑料应与型式试验时申报并经认证机构所确认的一致^[1]。

一般来说可以采用化学方法鉴定两种塑料部件是否一致, 但这种方法需要破坏样品, 方法复杂且检测成本高, 不利于在实际中应用。针对电器不同批次产品在进出口时其塑料安全部件是否一致的问题, 国内目前尚无可以用来对被检验材料特性进行比对和一致性鉴定的专用仪器和产品, 也未见关于塑料产品一致性问题的检验和比对方法的报导。在

国外, 美国Thermo Fisher Scientific公司的手持式近红外光谱仪是采用卤钨灯做光源, 用红外CCD检测样品在1600-2400nm波段的反射光谱, 仪器价格昂贵, 红外光谱信号较弱, 对材料一致性的判定能力有限。特别对检测到的光谱信号如何处理, 根据哪些指标来判别是否相同或同类的塑料产品, 未见有相关说明和报导。

本文首次采用拉曼光谱测量并结合相似度分析对三种不同塑料 (ABS、PP、PC) 样品的一致性进行分析。实验时对拉曼光谱先进行平滑去噪, 接着采用一种改进的迭代重加权最小二乘法 (Iteratively reweighted least squares, air-PLS)^[2]对光谱的荧光背景进行扣除, 最后分别采用夹角余弦法^[3]和广义Jaccard系数法^[4]对样品的拉曼光谱进行相似度分析。分析计算的结果显示, 夹角余弦法和广义Jaccard系数法在判别相同和不同样品的相似性上各有优势, 采用激光拉曼光谱技术结合相似性分析对鉴别塑料样品的一致性具有可行性。

2 实验仪器和样品

2.1 实验系统与仪器

采用HORIBA Scientific 公司生产的Xplora ONETM共焦显微拉曼光谱仪以及其配套软件LabSpecApplication, 对塑料安全件样品的拉曼光谱信号进行采集和存储, 然后使用Matlab软件对光谱数据进行分析与处理。

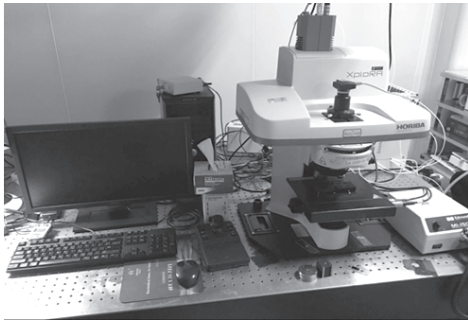


图1 实验所用的Xplora ONETM共焦显微拉曼光谱仪照片
Figure 1 The Xplora ONETM confocal micro Raman spectrometer

2.2 实验样品及编号

用于测量比较的样品有ABS、PP及PC三种塑料材料, 尺寸均为20mm×20mm×1.5mm, 分别用样品1~3编号表示ABS、PP、PC材料。

3 光谱数据的预处理与相似度分析

3.1 样品拉曼光谱的采集

实验时将样品放在Xplora共焦拉曼光谱仪的扫描平台上, 在LabSpec软件上选择激发波长为785nm, 设置仪器的积分时间为10s, 通光孔径为300mm, 光谱仪狭缝大小100mm。对每种样品在不同部位分别测量三次, 得到一种样品的三组拉曼光谱数据, 将其绘成光谱曲线分别如图2~4所示。图中编号“sample1-1、1-2、1-3”分别表示样品1的第一次、第二次、第三次测量数据, 以此类推。从图2~4可见, 同一样品三次测量的拉曼光谱曲线差别很小, 而不同样品之间的拉曼光谱有较大差异。

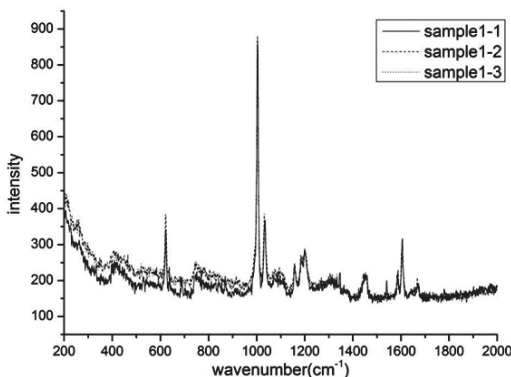
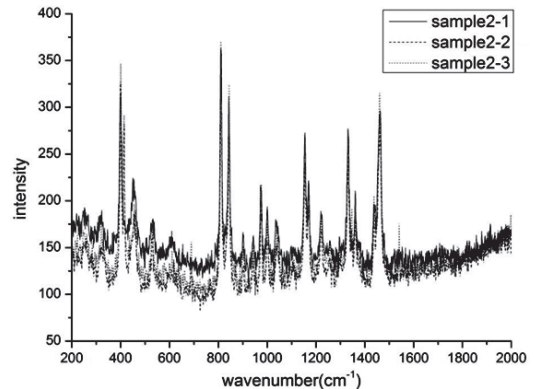


图2 样品1(ABS)三次测量得到的原始拉曼光谱
Figure2 Original Raman spectrum of sample 1(ABS) measured by three times



3 样品2(PP)三次测量得到的原始拉曼光谱
Figur3 Original Raman spectrum of sample 1(ABS) measured by three times

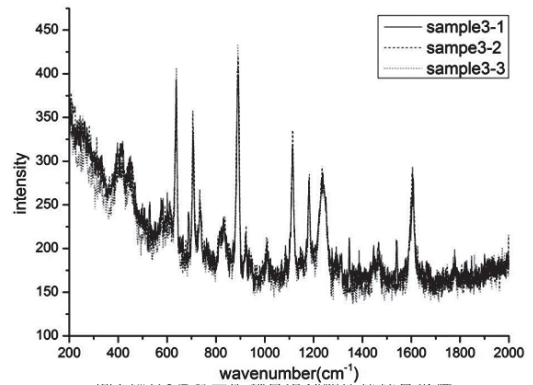


图4 样品3(PC)三次测量得到的原始拉曼光谱
Figure4 Original Raman spectrum of sample 1(ABS) measured by three times

3.2 拉曼光谱的预处理

由于拉曼光谱仪采集到的样品原始光谱包含荧光背景、检测器 (CCD) 噪声、激光器功率波动等干扰信息, 会影响后续的比对和信号处理。因此, 需要对测量得到的原始光谱数据预处理, 以利于后续有效信息的提取。

我们对数据的预处理分如下两个步骤: 1) 对光谱进行平滑滤波; 2) 荧光背景扣除和归一化。本文采用matlab软件自带的smooth函数先对原始拉曼光谱进行平滑滤波, 然后采用改进的迭代重加权最小二乘法 (air-PLS) 对平滑后的光谱进行荧光背景扣除, 最后找出光谱曲线的最大峰值并用其对光谱数据归一化。

平滑滤波函数smooth(y)是利用移动平均滤波器对列向量y进行平滑处理, 返回与y等长的列向量Y。移动平均滤波器的默认窗宽为5, 计算方法如下:

$$\begin{aligned}
 Y(1) &= y(1) \\
 Y(2) &= (y(1)+y(2)+y(3))/3 \\
 Y(3) &= (y(1)+y(2)+y(3)+y(4)+y(5))/5 \\
 Y(4) &= (y(2)+y(3)+y(4)+y(5)+y(6))/5 \\
 Y(5) &= (y(3)+y(4)+y(5)+y(6)+y(7))/5 \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

Air-PLS算法对于信噪比较低的信号可以保持有效信号不变而将背景扣除，它通过逐步逼近背景，引入参数来调节曲线的平滑程度，将原始信号减去拟合的背景便可得到扣除背景后的信号。图5是样品1第一次测量的原始拉曼光谱和平滑去背景后的光谱比较图，从图中可以看出处理后的光谱基线基本处在0附近。

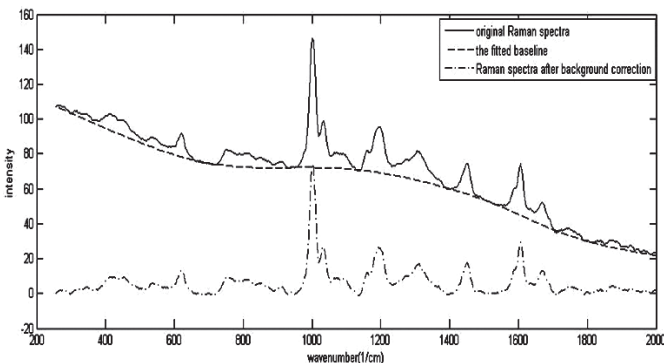


图5 样品1预处理前后的光谱对比图

Figure5 Spectra comparison of sample1 before and after background correction

3.3 拉曼光谱的相似度分析

两种物质的拉曼光谱相似性可以用相似性测度这一参数定量地表征。每种物质的拉曼光谱是组成该物质分子结构的反映，具有其独特的结构和模式特性。令光谱数据点数为模式空间的维数，这样一张图谱在模式空间中即可表达为一个模式向量，N张图谱间相似性的分析就转化为计算模式空间中N个模式向量的相似度^[5]。采用相似性函数计算相似度的方法较为普遍^[6,7]，因此，本文采用夹角余弦法、广义Jaccard系数法这两种较有代表性的方法进行相似度的计算并对它们的结果进行比较。

3.3.1 夹角余弦法

设 $\{x_i\}$ 、 $\{y_i\}$ ($i=1,2,3,..N$) 分别为N维空间的两个向量X、Y,则这两个向量之间的夹角余弦可以表示为^[3]:

$$\cos(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i^2 \right)^{1/2}} \quad (1)$$

夹角余弦的取值范围为0~1，取值越接近1两者相似度越高。

3.3.2 广义Jaccard系数法

广义Jaccard法的计算公式为^[4]:

$$sim(x, y) = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i}{\sum_{i=1}^n x_i^2 + \sum_{i=1}^n y_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i} \quad (2)$$

广义Jaccard系数法衍生于夹角余弦法，两种方法分子相同，区别在于前者的分母是两个向量长度平方的算术平均减去两向量的内积。表1、2是分别运用两种相似度计算公式对预处理后的三种样品进行分析得到的结果。

表1 夹角余弦法计算得到的样品相似度
Tab.1 Sample similarity computed by Cosine method

No.	ABS			PP			PC			
	sample1-1	sample1-2	sample1-3	sample2-1	sample2-2	sample2-3	sample3-1	sample3-2	sample3-3	
ABS	sample1-1	1.00	0.99	1.00	0.30	0.31	0.28	0.28	0.27	0.29
	sample1-2	0.99	1.00	0.99	0.30	0.31	0.27	0.28	0.28	0.30
	sample1-3	1.00	0.99	1.00	0.30	0.31	0.28	0.28	0.27	0.29
PP	sample2-1	0.30	0.30	0.30	1.00	0.96	0.97	0.28	0.27	0.28
	sample2-2	0.31	0.31	0.31	0.96	1.00	0.99	0.32	0.28	0.30
	sample2-3	0.28	0.27	0.28	0.97	0.99	1.00	0.28	0.24	0.26
PC	sample3-1	0.28	0.28	0.28	0.28	0.32	0.28	1.00	0.97	0.98
	sample3-2	0.27	0.28	0.27	0.27	0.28	0.24	0.97	1.00	0.98
	sample3-3	0.29	0.30	0.29	0.28	0.30	0.26	0.98	0.98	1.00

表2 广义Jaccard系数法计算得到的样品相似度
Tab.2 Sample similarity computed by general Jaccard coefficient method

No.	ABS			PP			PC			
	sample1-1	sample1-2	sample1-3	sample2-1	sample2-2	sample2-3	sample3-1	sample3-2	sample3-3	
ABS	sample1-1	1.00	0.98	1.00	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
	sample1-2	0.98	1.00	0.98	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.14
	sample1-3	1.00	0.98	1.00	0.14	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13
PP	sample2-1	0.14	0.14	0.14	1.00	0.92	0.94	0.16	0.16	0.16
	sample2-2	0.14	0.14	0.14	0.92	1.00	0.97	0.19	0.16	0.18
	sample2-3	0.13	0.13	0.13	0.94	0.97	1.00	0.16	0.14	0.15
PC	sample3-1	0.13	0.13	0.13	0.16	0.19	0.16	1.00	0.94	0.97
	sample3-2	0.13	0.13	0.13	0.16	0.16	0.14	0.94	1.00	0.96
	sample3-3	0.13	0.14	0.13	0.16	0.18	0.15	0.97	0.96	1.00

从表1和表2均能看出，同一样品三次测量的相似度均在0.92以上，不同样品之间的相似度均在0.32以下，可以从相似度明显地区分相同和不同样品。用夹角余弦法计算时相同样品三次测量结果之间的相似度更高，而广义Jaccard系数法在计算不同样品的相似度时将给出比夹角余弦法更低的结果。因此，为了更准确地判别两种样品的相似性，可以将夹角余弦和广义Jaccard系数法结合使用。

5 结论

本文应用激光拉曼光谱技术结合信号处理与相似性计算公式分析计算了三种塑料样品拉曼光谱的相似性。采用平滑滤波和自适应迭代重加权惩罚最小二乘法 (air-PLS) 对原始光谱进行预处理，可以有效去除荧光背景和噪声；采用夹角余弦法和广义Jaccard系数法分别计算样品间的相似度，结果显示两种计算方法在判别相同和不同样品的相似性上各有优势。研究表明采用激光拉曼光谱技术结合相似性分析对鉴别ABS、PP、PC三种塑料样品的一致性具有可行性。

参考文献

[1] Documents issued by China national accreditation

supervision and administration commission, CNCA-C07:2014 Compulsory product certification implementation rules for household and similar purposes.
中国国家认证认可监督管理委员会发布文件, CNCA-C07-01:2014 强制性产品认证实施规则家用和类似用途设备

[2] Zhang Z M, Chen S and Liang Y Z, Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst*. 2010,135(5): 1138-1146

[3] L Hamers, Y Hemeryck, G Herweyers, M Janssen, H Keters. Similarity Measures in Scientometric Research: The Jaccard Index versus Salton's Cosine Formula. *Information Processing & Management*, 1989, 25(89):315-318

[4] Shen Qing, Tang Ling. Introduction to Pattern Recognition[M]. Science and Technology of National Defense University Press, Changsha, 1991, 15-18 (in Chinese).
沈清, 汤霖等. 模式识别导论[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1991: 15-18.

[5] CHENG Yi-yu, CHEN min-jun, WU yong-jiang. Measures for determining the similarity of chemical fingerprint and a method of evaluating the measures[J]. *ACTA CHIMICA SINICA*. 2002, 60(11): 2017-2021.
程翼宇, 陈闽军, 吴永江. 化学指纹图谱的相似性测度及其评价方法[J]. *化学学报*, 2002, 60(11): 2017-2021

[6] Zhang Yu, LIU Yu-dong, Ji Zhao. Vector similarity measurement method[J]. *Technical Acoustics*, 2009, 28(4):532-536.
张宇, 刘雨东, 计钊. 向量相似性测度方法[J]. *声学技术*, 2009, 28(4):532-536

[7] TIAN Runtao, XIE Peishan. Study on the standardization of similarity evaluation method of chromatographic fingerprints (Part I)[J]. *Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology*, 2006, 17(1): 40-42

作者简介:

陆豆 (1992-) .女.安徽安庆.硕士.主要从事拉曼光谱检测方面的研究.

(上接24页)

Transactions on Power Electronics, 2014, 29(9): 5021-5030.

[15] Hu P, Jiang D. A level-increased nearest level modulation method for modular multilevel converters[J]. *IEEE transactions on Power Electronics*, 2015, 30(4): 1836-1842.

作者简介:

吴振梁(1992—), 男, 福建莆田人, 硕士研究生, 主要研究方向为直流配电网、电力电子在电力系统中的应用(E-mail: wuzhenliang@zju.edu.cn);
江道灼(1960—), 男, 福建福州人, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为交直流电力系统运行与控制技术、电力电子及柔性交流输电应用技术、电力系统现场智能测控技术及配电网自动化技术工程师。

基金项目:

xxx基金资助项目(基金编号); xxxx研究项目(项目编号)
Project supported by the (提供基金的相应英文)