

Д.А. Королько¹, А.В. Ляхнович¹; Х. Ериклиоглу²;
В.И. Кодина³; М. А. Ходасевич¹

(¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск;

²Ближневосточный технический университет, г. Анкара;

³Белорусский государственный университет, г. Минск)

КАЛИБРОВКА СОДЕРЖАНИЯ КАКАО В ШОКОЛАДЕ МЕТОДОМ ЧАСТИЧНЫХ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ С ВЫБОРОМ ПЕРЕМЕННЫХ В СПЕКТРАХ ТГц ДИАПАЗОНА

Для диагностики состава, качества и выявления фальсификации продуктов пищевой промышленности в настоящее время большое внимание уделяют бесконтактным и неразрушающим методам исследования. ИК спектроскопия не позволяет проводить измерения продукции в пластиковой или бумажной упаковке в отличие от спектроскопии ТГц диапазона, что является несомненным плюсом последней. В данной работе с помощью спектроскопии ТГц диапазона частот и многопараметрических методов анализа данных нами была произведена калибровка процентного содержания какао в образцах шоколада, специально приготовленных в Отделе пищевой инженерии Ближневосточного технического университета г. Анкара. Для образования традиционно предпочитаемой потребителями текстуры шоколада в смесь сахарной пудры и какао добавлялся лецитин в концентрации от 0.3 до 0.5 %. Были изготовлены по три образца толщиной 3.0 ± 0.1 мм для 20 различных концентраций какао от 40 % до 97 % с шагом 3 %. Для каждой концентрации регистрировались 10 спектров с использованием разработанного в Институте физики НАН Беларуси импульсного ТГц спектрометра [1], диапазон частот которого достигает 7.5 ТГц. Используемый для калибровки диапазон частот, в котором шоколад демонстрирует достаточную прозрачность, не превышал 1.2 ТГц. Спектры были получены с помощью преобразования Фурье без специального исправления данных во временной области. Для предварительной обработки спектров используется сглаживание фильтром Савицкого-Голея полиномом третьего порядка (рис. 1).

При проведении калибровки применяется метод частичных наименьших квадратов (PLS – partial least squares) [2]. Для корректной калибровки спектры и концентрации разделены на две выборки: обучающую, по которой строится модель (140 спектров), и тестовую, по которой модель проверяется (60 спектров). Особенностью является то, что оба набора данных включают в себя весь диапазон концентраций. Количество образцов в обучающей выборке должно превышать количество латентных переменных в 6 раз, а в тестовой – в 4 раза [3]. Оп-

тимальное количество латентных переменных определяется минимальной величиной среднеквадратичного отклонения калибровки по проверочной выборке (RMSEP – root mean square error of prediction). В рассматриваемом случае это число равно 12.

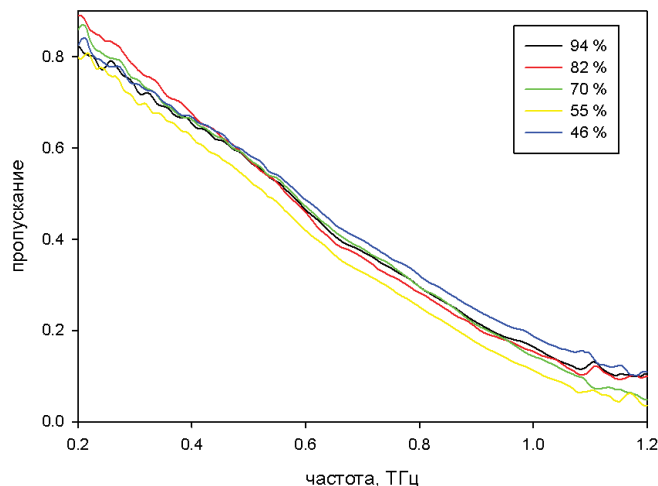


Рисунок 1 – Спектры образцов шоколада с разным содержанием какао

Двумя основными показателями качества калибровочной модели являются величина RMSEP и остаточное отклонение (RPD – residual predictive deviation), равное отношению стандартного отклонения калибруемого параметра в выборке к среднеквадратичному отклонению калибровки. Чем выше значение RPD, тем больше калибровочная зависимость стремится к прямой. Для представленных результатов $RMSEP = 4.26 \%$ и $RPD = 4.1$. Пороговое значение RPD, при котором калибровка считается количественной, равно 3 [4]. Полученные значения показателей качества подтверждают стабильность и количественный характер полученной калибровочной модели.

Для повышения точности калибровочной модели применяется оригинальный метод поиска комбинации движущихся окон (scmwiPLS – searching combination moving window interval PLS) [5]. В методе используются спектральные интервалы – окна, количество спектральных переменных в которых превышает число латентных переменных в широкополосной модели на единицу. Положение первого окна сдвигается на одну спектральную переменную за шаг до прохождения всего диапазона, на каждом шаге строится модель PLS и после окно фиксируется в позиции с минимальным значением RMSEP. Далее процедура повторяется для каждого следующего окна до момента, пока не будет объединен весь спектральный диапазон. Отличие состоит только в том, что минимум среднеквадратичного отклонения находится для объединения сдвигающегося окна и уже зафиксированных. Эти шаги повторяются с последующими окнами. За-

ключительным шагом выбирается модель с минимальной величиной RMSEP в зависимости от количества окон, включенных в модель. Эта зависимость показана на рис. 2а.

Выбор всего спектрального диапазона или малой его части как правило не эффективен. Используя отдельные участки спектра и их комбинации можно достичь улучшения критериев качества калибровки. Характеристики модели, полученной с помощью метода частичных наименьших квадратов с выбором переменных оригинальным методом поиска комбинации сдвигающихся окон, равны $RMSEP = 3.49\%$ и $RPD = 5.0$. Поэтому выбор спектральных переменных является важным шагом для повышения качества калибровочной модели. На рис. 2б показано соответствие эталонных значений концентрации какао и оценки, полученной с помощью модели *scmwiPLS*.

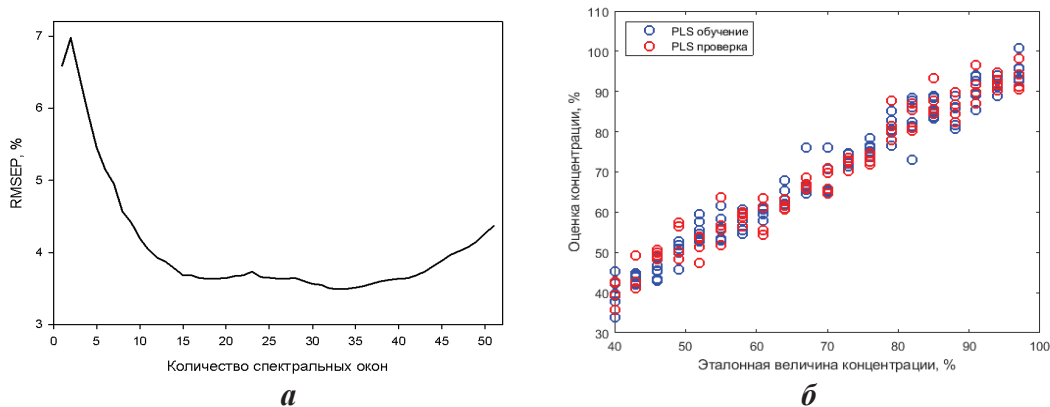


Рисунок 2 – а) зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки температуры RMSEP в проверочной выборке от количества спектральных окон шириной 13 переменных, включенных в модель *scmwiPLS*;
б) соотношение между предсказанной и эталонной концентрацией какао

Типичная разница содержания какао в сортах промышленно выпускаемого шоколада составляет около 10 %, поэтому полученное среднеквадратичное отклонение калибровки является приемлемым для идентификации сорта и количественной оценки содержания какао в рыночной продукции. Таким образом, в работе показана возможность использования ТГц спектроскопии во временной области в сочетании с методами анализа многопараметрических данных в качестве аналитической технологии для идентификации какао-содержащих продуктов пищевой промышленности.

Финансирование работы

Исследование выполнено при частичной поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Фотоника и электроника для инноваций» в рамках выполнения задания 1.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терагерцовый спектрометрический комплекс с использованием фотопроводящих антенн и Yb:KYW лазера / А.М. Гончаренко [и др.] // Сборник научных трудов, IV Конгресс физиков Беларуси, 24-26 апреля, Минск, 2013. – С. 82–83.
2. Geladi P. Partial least-squares regression: a tutorial / P. Geladi, B.R. Kowalski // *Analytica Chimica Acta*. – 1986. – V. 185. – P.1–17.
3. Стандарт Американского общества специалистов по испытаниям материалов ASTM E 1655-05 ” Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis“ (СТ РК АСТМ Е 1655-2011” Стандартные методы по инфракрасному многомерному количественному анализу“)
4. Zornoza R. Near infrared spectroscopy for determination of various physical, chemical and biochemical properties in Mediterranean soils / R. Zornoza, C. Guerrero, J. Mataix-Solera, K. M. Scow, V. Arcenegui, J. Mataix-Beneyto // *Soil Biology & Biochemistry*. – 2008. – V. 40. – P.1923-1930.
5. Ходасевич М. Выбор спектральных переменных и повышение точности калибровки температуры методом проекции на латентные структуры по спектрам флуоресценции Yb³⁺ : CaF₂/ М. Ходасевич, В. Асеев // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – №. 124. – с. 748-752.

УДК 537.8

Н.В. Тарасенко¹, Н.Н. Тарасенко¹, В.Г. Корнев¹,
А.О. Радомцев¹; А.В. Буцень²
(¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, ²БГТУ, г. Минск)

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПЛАЗМА В ЖИДКОСТИ И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

Импульсная лазерная абляция в жидкостях (ИЛАЖ) для получения коллоидных наночастиц (НЧ) широко изучается в последние десятилетия благодаря ряду перспективных преимуществ, среди которых: экологичность, простота реализации, возможная долговременная стабильность получаемых НП [1].

Недавние исследования показали важность начальной стадии плазмы и динамики кавитационных пузырьков в процессах, приводящих к зарождению и образованию НЧ в растворе [2].

Взаимодействие высокоинтенсивного импульсного лазерного излучения с твердотельной мишенью в жидкости приводит к образо-