

В.И. Кодина (Институт физики НАН Беларуси, БГУ, г. Минск)
А.В. Ляхнович, ст. науч. сотр.; Д.А. Королько, мл. науч. сотр.
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск)

ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ТОЧНОСТИ КАЛИБРОВКИ СОДЕРЖАНИЯ КАКАО В ЕСТЕСТВЕННО СОСТАРЕННЫХ ОБРАЗЦАХ ШОКОЛАДА ИНТЕРВАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ПРОЕКЦИИ НА ЛАТЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ

Введение. В настоящее время достаточно большое внимание уделяется разработке методов диагностики качества и аутентичности пищевых продуктов. Распространённым подходом является применение для диагностики метода терагерцовой спектроскопии во временной области (time domain spectroscopy, TDS) в совокупности с различными многопараметрическими методами [1–4]. Так, в работе [5] производилась классификация шоколада по концентрациям путём измерения ТГц спектров образцов и применения к ним метода главных компонент и методов кластерного анализа. Такой подход оказался результативным и, кроме того, позволил проводить классификацию без разрушающего воздействия на образцы.

Целью данной работы является построение модели для классификации состаренных образцов шоколада по процентному содержанию какао с применением объединения методов проекции на латентные структуры (PLS) и метода поиска комбинации движущихся окон (scmwiPLS) по терагерцовым спектрам. Также оценивалась точность калибровочных моделей для дифференциации состаренных образцов, в том числе в сравнении с моделями, которые были построены для свежеприготовленных образцов.

Описание образцов и оборудования. Образцы шоколада состарены в течение года в комнатных условиях без соблюдения рекомендаций по хранению продукции. Для исследования было выбрано по три образца для каждой из пяти концентраций какао массы (46%, 58%, 70%, 85%, 94%). Толщина образцов – 3 мм, диаметр – 32 мм. Импульсные временные формы регистрировались при помощи лазерно-оптического комплекса «Тераспектрометр» [5], который обеспечивает спектральный диапазон 0,2–2,5 ТГц, спектральное разрешение до 5 ТГц. Измерения производились в 3–4 точках каждого образца, всего по 10 измерений для каждой концентрации. Модели многопараметри-

ческого анализа строились для массива данных из 50 относительных спектров пропускания образцов.

Результаты исследования и их обсуждение. Спектры излучения получены из временных форм с помощью преобразования Фурье. Относительные спектры пропускания образцов определены путём деления спектров излучения, прошедшего через образец на спектр опорного сигнала. Характерный вид регистрируемых сигналов и спектральных зависимостей представлен на рис. 1.

Для построения калибровочной модели (рис. 2) применен метод PLS. Это один из многопараметрических методов обработки данных, который заключается в поиске максимальной корреляции между разложением матрицы спектров образцов и вектора концентраций путём уменьшения размерности с использованием латентных структур.

Для метода проекции на латентные структуры в качестве предикторов выбираются полученные спектры, а в качестве откликов – соответствующие концентрации. Данный метод требует разделения всего массива спектров на обучающий и проверочный набор данных в процентном соотношении 60% данных для обучающей и 40% – для проверочной. В этом соотношении случайным образом делилась каждая группа из 10 спектров для каждой концентрации. Для данной работы оптимальное количество латентных переменных – 5.

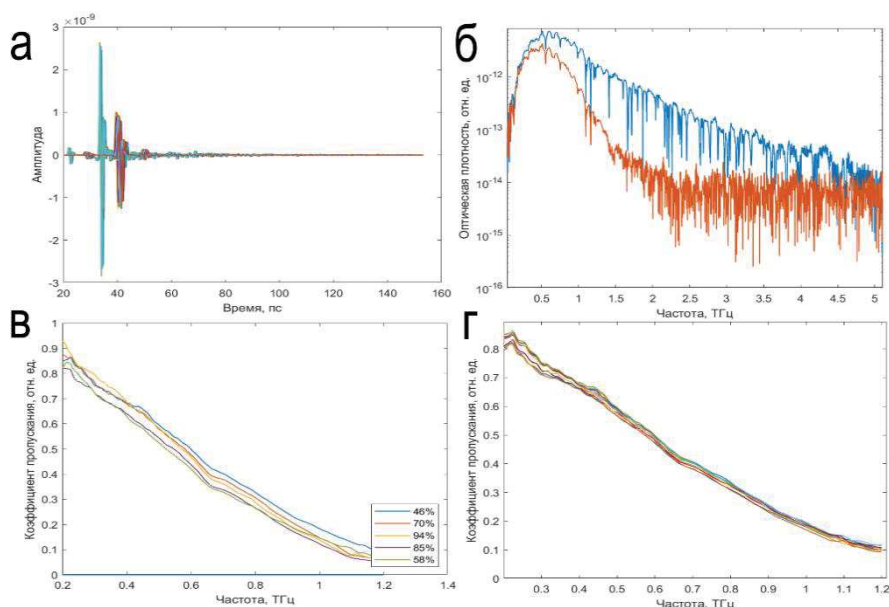


Рисунок 1 – Характерный вид регистрируемых сигналов и спектральных зависимостей: а – форма сигналов, прошедших через образцы и опорных сигналов во временной области; б – спектр опорного сигнала (выше) и спектр образца (ниже) с концентрацией какао 46%; в – спектры пропускания образцов шоколада для различных концентрации какао; г – спектры пропускания для 10 измерений образца с концентрацией какао 46%

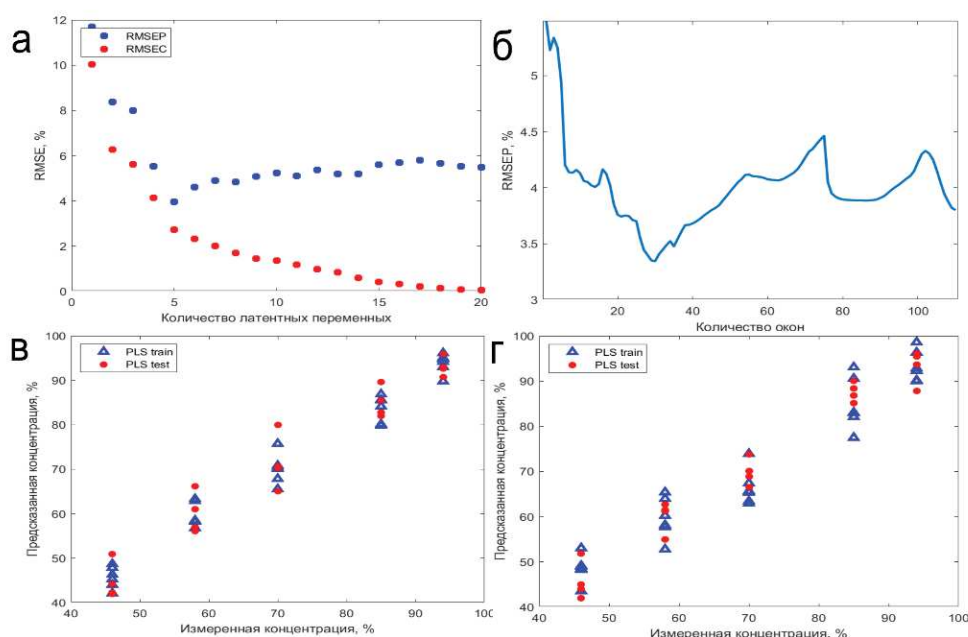


Рисунок 2 –Регрессионная модель: а – модель регрессии, построенная для обучающей и проверочной выборки спектральных данных; б – зависимость среднеквадратичного отклонения калибровки содержания какао в шоколаде от количества окон в методе поиска комбинации сдвигающихся окон; в – калибровочная модель PLS; г – калибровочная модель smwiPLS

Точность модели достаточно высока (среднеквадратичное отклонение поверочной выборки RMSEP – 3,8 %.), что иллюстрируется на рис. 2 в. Модель удовлетворительно отражает линейную калибровочную зависимость. В то же время есть возможность улучшить калибровочную модель путём применения метода поиска комбинации движущихся окон.

Данный метод предпочтителен по сравнению с другими методами выбора спектральных переменных по точности и затрачиваемому машинному времени. Ширина окна выбирается на единицу больше, чем количество латентных переменных, которое использовалось для построения модели методом PLS. В данном случае ширина окна – 6 спектральных переменных. Сдвигая окно на одну спектральную переменную и применяя к каждому интервалу метод PLS ищется окно, в котором RMSEP наименьшее. Данное окно фиксируется и процесс повторяется, комбинируя новое окно с предыдущими, до заполнения всего спектра.

На рис. 2 б видно, что количество окон в модели с наименьшим среднеквадратичным отклонением равно 30. Результатом применения PLS для найденной комбинации окон стало снижение значения RMSEP с 3,8% для широкополосной модели до 3,34%.

Заключение. Продемонстрирована возможность применения калибровочных моделей, аналогичных построенным ранее для свежеприготовленной какао содержащей продукции, к состаренным образцам. Использовалась комбинация метода проекции на латентные структуры и метода поиска комбинации сдвигающихся окон для классификации состаренных образцов по процентному содержанию какао на основе анализа ТГц спектров пропускания.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций», задание 1.1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Terahertz Non-Contact Monitoring of Cocoa Butter in Chocolate // World Journal of Engineering and Technology. – 2018. – V.6. – P. 268-274.
2. Dinovitser A, Valchev DG and Abbott D. Terahertz time-domain spectroscopy of edible oils // The Royal Society Open Science. –2012. – V. 4. – P. 1–9.
3. Hong S [et al]. Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Crushed Wheat Grain // IEEE. – 2005. – P. 2103–2106.
4. Jinlei H [et al]. Fusion of THz-TDS and NIRS Based Detection of Moisture Content for Cattle Feed // Frontiers in Physics. – 2022. – V. 10. – P. 1–13.
5. М.А. Ходасевич, А.В. Ляхнович, Н. Eriklioglu. Классификация шоколада на основе анализа методом главных компонент предобработанных спектров пропускания терагерцового диапазона // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – № 2. – С. 198–203.

УДК 543.42.061, 543.421/.424

П.А. Куликовская
(Институт физики НАН Беларуси, БГУ, г. Минск);
М.А. Ходасевич, д-р физ-мат. наук
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск)

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПО СПЕКТРАМ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА И ВЫБОРА СПЕКТРАЛЬНЫХ ПЕРЕМЕННЫХ

Введение и методы. Проблема вторичной переработки пластиков является критической для экологии всех развитых регионов мира. На предварительном этапе переработки для получения качественной продукции необходимо проведение классификации отходов из поли-