

ATR-FTIR 光谱法快速测定 BOPP 薄膜的 厚度和定量^①

王家俊^② 汪帆^a 马玲

(红河卷烟总厂产品中心 云南省弥勒县桃园路 50 号 652300)

^a(曲靖师范学院化学系 云南省曲靖市西山开发区 655000)

摘 要

应用傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析技术,结合偏最小二乘法(PLS)建立了预测 BOPP 薄膜厚度和定量等物理指标的校正模型。将模型的预测结果与标准方法测定结果比较,在显著性水平为 5%的条件下,两种方法不存在显著性差异。该方法用于 BOPP 薄膜厚度和定量等物理指标的测定,操作简捷、准确,结果令人满意。

关键词 傅里叶变换衰减全反射红外光谱,偏最小二乘法,BOPP 薄膜,厚度定量。

中图分类号:O657.33 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8138(2005)05-0999-04

1 引言

BOPP(Biaxially-Oriented Polypropylene)薄膜是一种极为常用的包装材料,其厚度和定量是表征质量的重要物理指标,控制这两个指标对稳定包装质量有着重要的作用。采用本厂企业标准方法^[1]检测厚度和定量,涉及较多的仪器,且操作步骤烦琐。ATR-FTIR 作为一种快速分析技术获得了广泛的应用^[2],如 LB 膜研究^[3]、烟用香精物理指标测定^[4]等。但用于测定 BOPP 薄膜的物理指标尚未见相关报道。基于 ATR-FTIR 分析速度快、稳定、无损等优点,应用偏最小二乘法(PLS)与之结合,建立了测定厚度和定量等物理指标的校正模型,其相应的相关系数分别为 0.9778,0.9782,全交互校验均方残差(RMSECV)分别为 0.0314,0.2676。该方法应用于样品实测,结果令人满意。此外,本文对建模过程中光谱数据的处理及谱区的选择作了讨论。

2 实验部分

2.1 主要仪器及实验样本

NEXUS 670 FT-IR 光谱仪,带 DTGS-KBr 检测器;采样附件为 ATR,ZnSe 晶体,入射角 45°;TQ Analyst V6.2 数据处理软件(仪器及软件均为美国 Nicolet 公司产品)。

仪器参数设置为光谱扫描范围:4000—650 cm^{-1} ;分辨率:8 cm^{-1} ;扫描次数:32。

实验中所用的 210 个 BOPP 薄膜实验样本及其相应的厚度和定量等基础数据均由本厂卷烟质量监督检测站按企业标准测定,见文献[1]。

2.2 实验方法

2.2.1 采集样本光谱数据

在恒温(22℃)恒湿(相对湿度 65%)的条件下,开机预热 2h 后,即可采集样本的光谱数据。

① 获云南省高教厅教学科研学术带头人项目支持

② 联系人,电话:(0873)6196095;E-mail:honghe@vip.163.com

作者简介:王家俊(1962—),男,云南省弥勒县人,工程师,从事光谱分析与化学计量学的应用研究工作。

收稿日期:2005-04-25

2.2.2 建立校正模型

应用偏最小二乘算法把采集到的光谱数据与标准方法测定的厚度和定量等基础数据,结合“剔一”(Leave-one-out)的交互效验方法进行拟合建模,并逐步优化模型,使其达到最优状态。

3 结果与讨论

3.1 光谱数据的处理与校正模型的建立

所采集的 BOPP 薄膜的 ATR-FTIR 光谱,见图 1 a,存在明显的噪音和基线漂移,通常,可采用 Savitzky-Golay 与 Karl Norris 滤波器^[5]结合微分处理来过滤噪音,消除基线漂移干扰。通过比较,Karl Norris 滤波器结合二阶微分处理效果理想,见图 1 b。实因原始光谱的信号质量与样品光谱特性、仪器参数设置和仪器硬件水平等诸因素有关,故在应用滤波器时,窗口宽度的选择有一定的经验性,一般来说,较大的段长会造成信号失真,较小的段间距,滤噪效果不佳,应尽可能用较小的段长来建立理想的模型;高分辨率的光谱宜选择较小的段间距,反之,选择较大的段间距。在本实验中,就所使用的仪器和测定的对象,段长不宜大于 13。

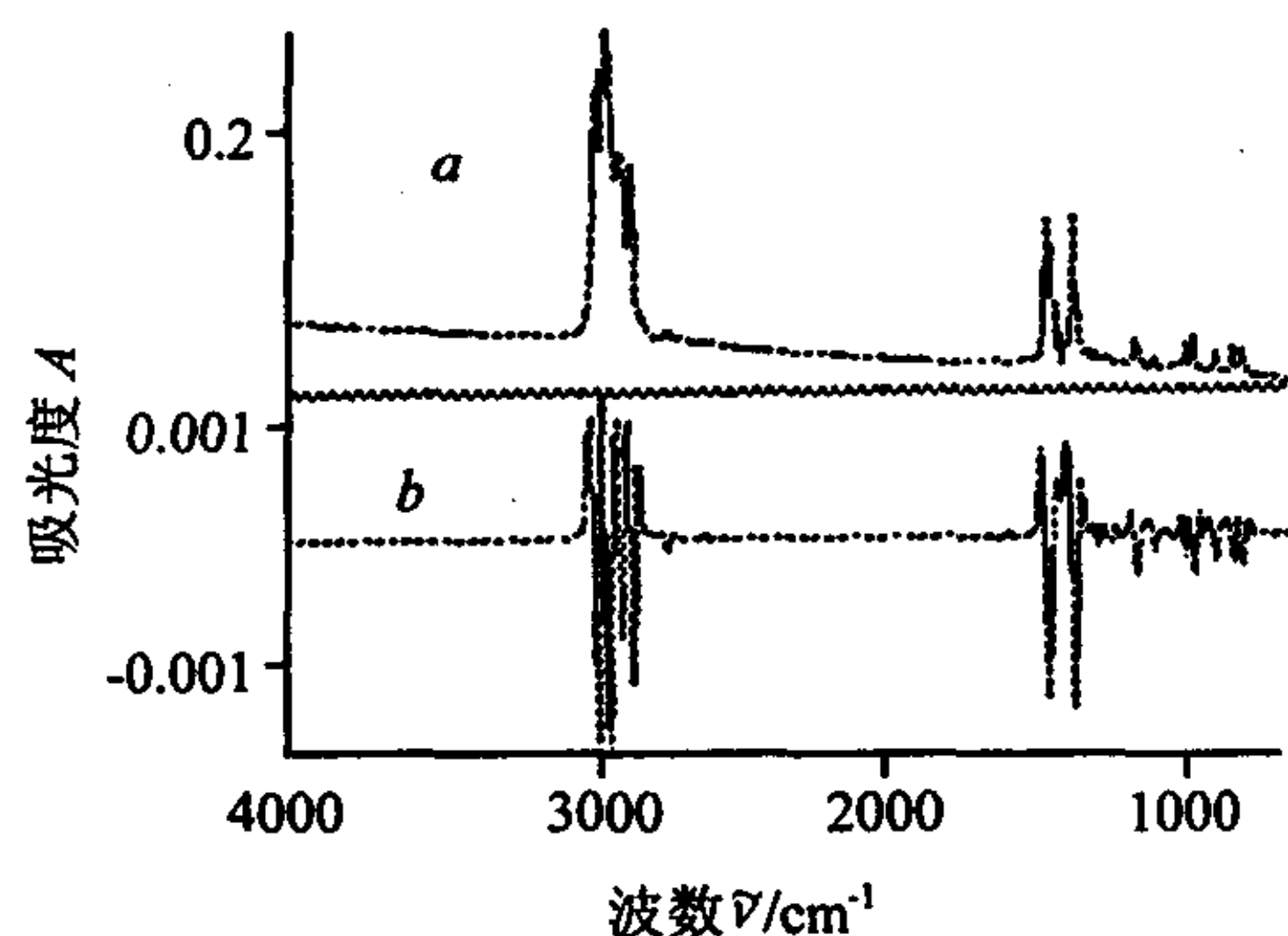


图 1 BOPP 薄膜的 ATR-FTIR 原始光谱 a 和其二阶微分光谱 b

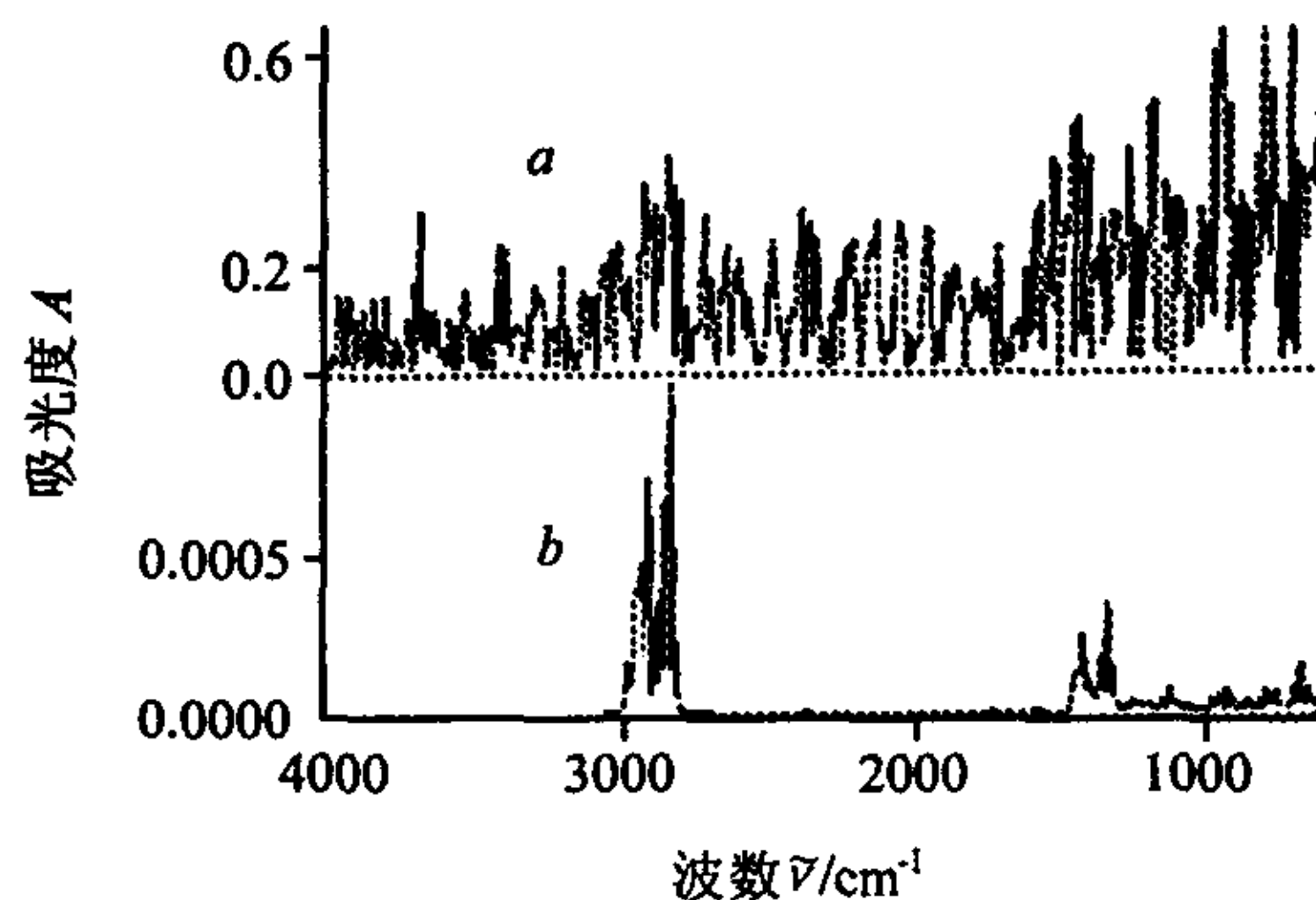


图 2 厚度的谱区与相关系数 r 的关系图 a 和其方差光谱图 b

建模最佳谱区的选取也是光谱数据处理的重要部分,依据光谱与预测性质表现出来的统计特征,可以准确地选取最佳谱区。现以建立厚度的校正模型为例说明,图 2 a 为 BOPP 薄膜厚度的谱区与相关系数的关系,虽然全谱区(4000—650 cm^{-1})与厚度这一性质有较好的相关性,但用于建模的有效信息率较高的谱区是其中大方差的谱区(3100—2700 cm^{-1} ,1600—700 cm^{-1} 等),见图 2 b,它表征了光度的变化与样品厚度变异的相关性,选择这些大方差的谱区建模,可获得理想效果,见表 1。

表 1 采用不同谱区建立的厚度校正模型的统计结果

谱区(cm^{-1})	光谱数据处理	相关系数	主因子	交互效验均方残差
4000—650	Karl Norris 滤波(段长:3,段间距:2)	0.9855	10	0.0437
3100—2700	十二阶微分	0.9778	11	0.0314
1600—700				

建模是一个协同过程,为了获得稳健的模型,在进行光谱处理的同时,一是要剔除异常值(特别是杠杆值较大的强影响点),消除对模型的扰动和影响;二是要避免“欠拟合或过拟合”未充分利用信息或引入太多的噪声,这需要采用最佳主因子(Optimum Factor)来建模,本实验采用“剔一”的交互效验方法来确定最佳主因子,也就是当交互效验均方残差达到最小时的主因子,图 3 为厚度的标

准测定值与模型预测值的散点图和相应的主因子与全交互效验均方残差的变化图,其中最佳主因子为 11。定量的校正模型的最佳主因子确定亦然,见图 4。

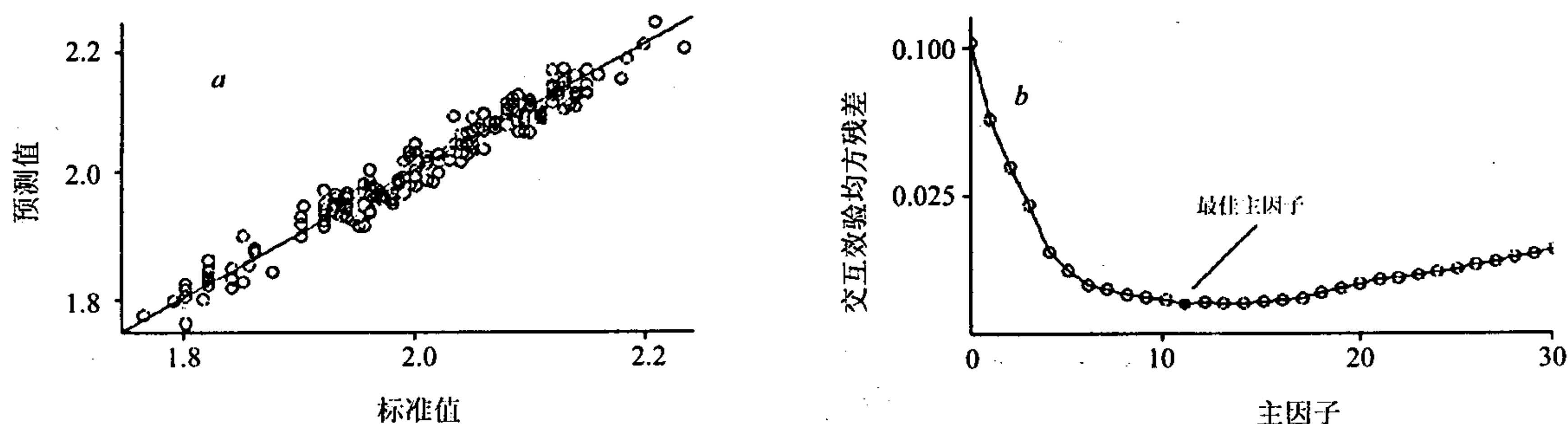


图 3 厚度的标准测定值与模型预测值的散点图 a 和交互效验均方残差与随主因子的变化图 b

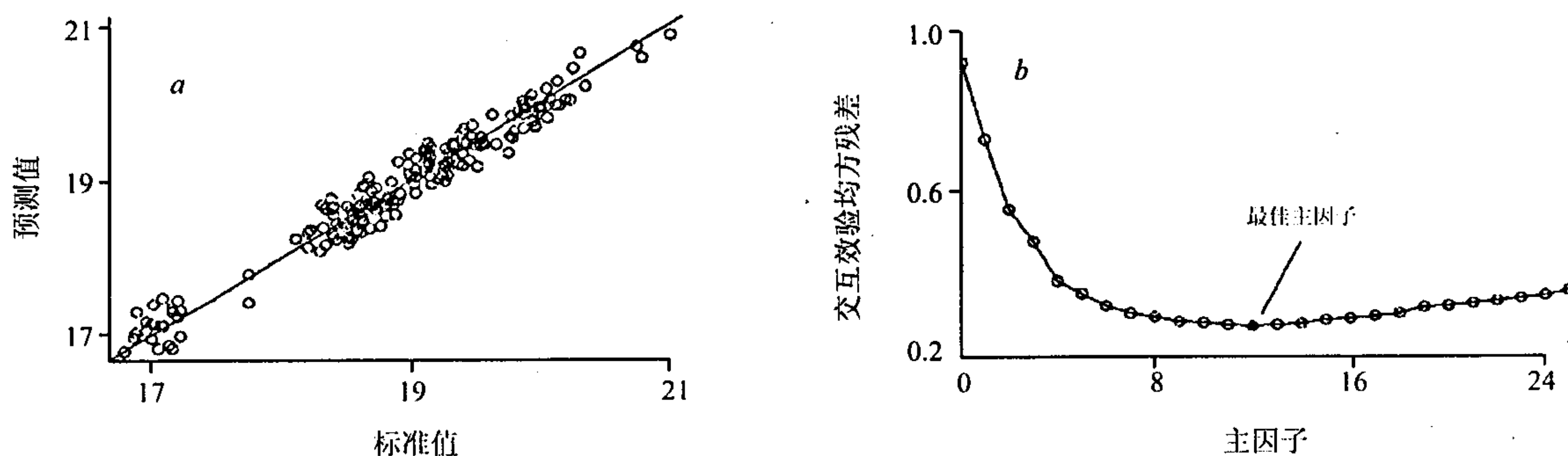


图 4 定量的标准测定值与模型预测值的散点图 a 和交互效验均方残差与随主因子的变化图 b

综上所述,采用最佳谱区、最佳主因子所建立的校正模型,其数理指标见表 2。

表 2 BOPP 薄膜定量、厚度等校正模型的有关数理指标

模型名称	校正集样本量	相关系数	主因子	交互效验均方残差	预测范围
厚度 ^①	180	0.9778	11	0.0314	1.80—2.20
定量	190	0.9782	12	0.2676	17.00—20.00(g/m ²)

① $\times 10^{-2}$ (mm)

3.2 校正模型可靠性验证与样品实测

通常,从以上建模过程基本上可判断校正模型的预测能力。但在模型优化过程中,常因删除一些样本影响到校正集的代表性。为了进一步验证模型的可靠性,另行随机抽样作为独立校验集对模型进行检验,即用建好的模型和标准方法进行测定,通过成对 *t*-检验表明,在显著性水平 0.05 时,两种测定方法不存在显著性差异,统计结果见表 3。对同一样品进行了 16 次测定,见表 4,结果也表明,该方法有较好的测量精度。表 5 为两种方法实测结果的比较。由此说明,以上所建模型具有良好的预测效果。

表 3 成对样本的 *t*-检验

成对名称	成对差的均值	成对差的标准差	自由度	<i>t</i> -值	显著性水平
厚度 ^①	0.0168	0.0898	48	1.3093	0.1966
定量	0.0523	0.7187	49	0.5141	0.6095

① $\times 10^{-2}$ (mm)

表 4 精密度实验 ($n=16$)

性质	平均值	标准差	相对标准偏差(%)
厚度 ^①	1.96	0.0516	2.63
定量(g/m ²)	18.63	0.4344	2.33

① $\times 10^{-2}$ (mm)

表 5 本方法(ATR-FTIR)与标准方法测定结果的比较

(n=10)

序号	厚 度 ^①			定 量(g/m ²)		
	标准方法 QB/H2509	本方法 ATR-FTIR	偏差	标准方法 QB/H2509	本方法 ATR-FTIR	偏差
1	2.17	2.04	0.13	20.05	19.79	0.26
2	2.00	1.97	0.03	18.78	18.20	0.58
3	1.97	2.05	-0.08	18.53	18.88	-0.35
4	2.23	2.13	0.10	21.00	20.54	0.46
5	1.83	1.87	-0.04	16.99	17.47	-0.48
6	2.01	2.04	-0.03	19.01	19.27	-0.26
7	1.80	1.82	-0.02	17.12	17.28	-0.16
8	2.22	2.17	0.05	20.78	20.56	0.22
9	2.16	2.10	0.06	20.14	19.95	0.19
10	1.90	1.97	-0.07	17.95	18.51	-0.56

① $\times 10^{-2}$ (mm)

4 结论

ATR-FTIR 光谱法应用于 BOPP 薄膜厚度和定量物理指标的测定,简捷、准确、精度高,能满足质检要求。

参考文献

- [1] 红河卷烟总厂企业标准汇编. BOPP 薄膜厚度、定量的测定[S]. QB/H2509—2005. 红河:红河卷烟总厂,2005.
- [2] 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(上卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994. 136—157.
- [3] 徐琳,王乃岩,霸书红等. 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法的应用与进展[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(3):317—319.
- [4] 邱启杨,王家俊. ATR-FTIR 光谱法同时测定香精的相对密度和折光指数[J]. 光谱实验室,2005,22(2):382—385.
- [5] Thermo Nicolet Corporation. *TQ Analyst User's Guide*[M]. Madison:Nicolet Corporation,2003. 153—159.

Rapid Determination of Thickness and Grammage of BOPP Film by ATR-FTIR Spectrometry

WANG Jia-Jun WANG Fan^a MA Ling

(Production Research Center, Honghe Cigarette General Factory, Mile, Yunnan 652300, P. R. China)

^a(Department of Chemistry, Qujing Teacher's College, Qujing, Yunnan 655000, P. R. China)

Abstract

The calibration models of the thickness and grammage of BOPP film were established based on partial least squares (PLS) combined with Fourier transform attenuated total reflection infrared spectrometry (ATR-FTIR). The predicted results have no significant difference with standard method at 5% level. The method is simple, rapid and accurate.

Key words ATR-FTIR Spectrometry, PLS, BOPP Film, Thickness Grammage.