INFRALUM FT-10

Aplikační list č.5a

Kvantitativní stanovení N-látek v krmných směsích pomocí FTNIR spektrometrie – tvorba jednotného kalibračního modelu.

Cíl:

Cílem této práce bylo ověření možnosti vytvoření skupinových kalibračních modelů (pro více typů blízkých krmných směsí) a jednoho globálního kalibračního modelu (zahrnuje celý sortiment krmných směsí). V rámci testů byly porovnány kalibrační modely pro individuální krmné směsi, skupinové kalibrační modely a model globální.

Materiál a úprava vzorků :

Pro kalibraci bylo proměřeno 200 vzorků 30 různých typů krmných směsí (NP, BR1, BR2, BR3, KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6, K1, KH, KZK, DOSCH, COTSTART, COT, DOVP, MDDS4, COS2, COSSTART, A1, A2, A3, KPB, CDP, KPK, PCH2, TESTA B, COTG, KCH3) v průběhu asi jednoho roku. K jednotlivým vzorkům byly k dispozici výsledky klasického stanovení - měřeno 1x. Vzorky nebyly před měřením nijak upravovány.

Popis měření :

Díky unikátním vlastnostem FTNIR spektrometrů InfraLUM FT-10 (originální optika s vysokou energetickou propustností, vysoká rychlost snímání spektra, automatický pohyb vzorku) je možné vzorky měřit v transmisním režimu (získaná spektra jsou méně závislá na kvalitě mletí vzorku) a z každého vzorku zároveň získat velké množství kompletních záznamů celého spektra (např. 200). Jednotlivé záznamy spektra jsou přitom pořizovány z různých míst vzorku, čímž se dále stírá vliv nehomogenity vzorku, vlastní analýza je přitom velmi rychlá (cca. 3 minuty).

V prvé části byly z naměřeného souboru spekter pro typy směsí, u kterých byl k dispozici dostatečný počet vzorků (NP, COS2, KPB), vypočteny optimální kalibrační modely a vyhodnoceny chyby kalibrace SEC (standard error of calibration) a SECV (standard error of cross-validation), která se podle dosavadních zkušeností blíží průměrné dlouhodobě dosahované chybě analýzy reálných vzorků. Dále byly vypočteny kalibrační modely pro menší skupiny obdobných typů směsí (A1-A3, BR1-BR3, KR1-KR6) a kalibrační modely pro velké skupiny krmných směsí (prasata - 10 typů, drůbež - 13 typů). Na závěr byla vypočtena i "globální" kalibrace rozličných 30 typů krmných směsí.

V druhé části práce byly uvedené kalibrační modely otestovány měřením reálných vzorků se známým obsahem N-látek (měřeno klasickou metodou 1x). Měřené vzorky nebyly obsaženy v kalibračních modelech a některé byly až o rok mladší ve srovnání s kalibračními vzorky.

Výsledky měření:

Uvedeny jsou chyby kalibrace SEC a SECV, grafy predikovaných hodnot (hodnoty změřené klasickou analýzou proti hodnotám vypočteným z kalibrace) a tabulka výsledků změřených na spektrometru InfraLUM FT-10 ve srovnání se vzorky změřenými klasickou metodou. Na závěr uvádíme vypočtenou **"globální" kalibraci pro 30 (!!!) typů krmných směsí**. Všechny uváděné číselné hodnoty jsou N-látky v g/kg.

RMI, s.r.o. Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, Česká republika
Tel./fax: 466921404, 466921885; e-mail: sale@rmi.cz

Tabulka 1. Přehled chyby měření SEC a SECV (blíží se reálným chybám v praxi) v g/kg N-látek pro vybrané individuální, malé skupinové a velké skupinové kalibrace a pro globální kalibraci zahrnující 30 typů různých krmných směsí.

Typ krmné směsi v kalibraci	SEC	SECV
NP	5,0	5,1
ČOS 2	5,1	6,4
KPB	4,6	6,8
A1, A2, A3	5,1	5,3
BR1, BR2, BR3	5,3	8,0
KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6	8,9	11,5
prasata *	6,2	6,6
drůbež **	7,9	8,5
celková ***	7,9	8,0

* COS2, CCOSSTART, A1, AA2, AA3, KPB, CDP, KPK, PCH2, TESTA B

** NP, BR1, BR2, BR3, KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6, K1, KH, KZK

*** NP, BR1, BR2, BR3, KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6, K1, KH, KZK, DOSCH, COTSTART, COT, DOVP, MDDS4, COS2, COSSTART, A1, A2, A3, KPB, CDP, KPK, PCH2, TESTA B, COTG, KCH3

Tabulka 2. Porovnání výsledků získaných NIR analýzou s individuální, skupinovou a globální kalibrací. Hodnoty získané klasickou analýzou byly získány pouze z jedné analýzy (to znamená, že jsou zatíženy neznámou chybou).

typ vzorku	klasika	FTNIR samostatná	FTNIR skupinová	FTNIR globální
A1	184	190	180	
A1	184	184	170	
A1	185			179
A2	168	167	150	
A2	172	182	174	177
A2	169	180	160	173
A3	152	158	143	
A3	161	163	147	154
A3	155	168	154	161
CDP	156		145	
CDP	149		156	156
CDP	156			156
COS2	201	195		
COS2	200	206		
COS2	219	224		
COS2	178	195	176	182

typ vzorku	klasika	FTNIR samostatná	FTNIR skupinová	FTNIR globální
COS2	192	190	192	184
COS2	210	209	197	201
COS SP	204	216	195	215
KANCI	168		168	168
KPB	143	151	152	
KPB	143			146
KPB	138	148	139	144
KPK	166		172	
KPK	182		180	177
KPK	174		166	173
TESTA B	210		218	219
BR1	223	239	217	
BR1	220	225	205	
BR1	223	222	221	222
BR1	221	221	219	223
BR1	220	223, 216	208	220
BR2	199	229	193	
BR2	198	208	205	
BR2	182			192
BR2	206	212	196	208
BR3	205	211	195	
BR3	191	185	197	
BR3	192	194	203	209
BR3	191			186
K1	185		186	192
K1	182		180	182
K2	171		160	164
KH	139			140
KR1	279	298	279	270
KR2	252	255	253	252
KR3	229			243
KR3	235	258	237	248
KR4	204	218		
KR4	210	212		

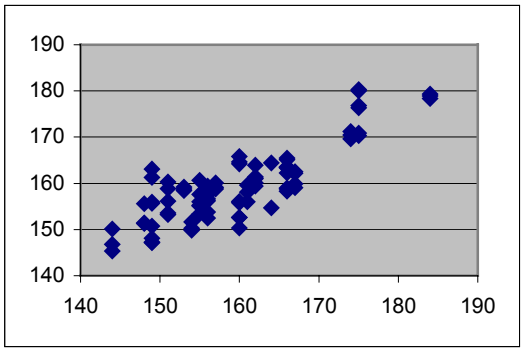
Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, Česká republika
Tel./fax: 466921404, 466921885; e-mail: sale@rmi.cz

typ vzorku	klasika	FTNIR samostatná	FTNIR skupinová	FTNIR globální
KR4	206	209	202	213
KR4	203	193	202	201
KR4	202	209	209	225
KR5	190	195	194	
KR5	188	200	186	
KR5	188			196
KR5	191	180	196	202
KR5	192	195	191	197
KR6	170	180	172	176
KR6	170	160	149	168
KR6	171	187	171	183
KZK	166		161	
KZK	168			159
NP	150	162		
NP	168	158		
NP	156	161,161,162 159,158,161		
NP	164	160	167	173
NP	165	148	160	169
NP	159	154	165	174
NP	161	157	163	170

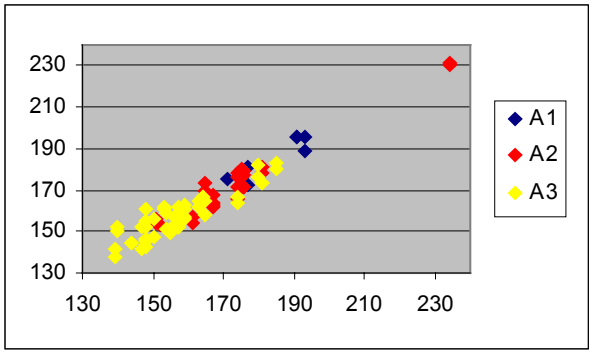
Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, Česká republika
Tel./fax: 466921404, 466921885; e-mail: sale@rmi.cz

Grafy predikovaných hodnot (hodnoty změřené klasickou analýzou vynesené proti hodnotám vypočteným z kalibrace)

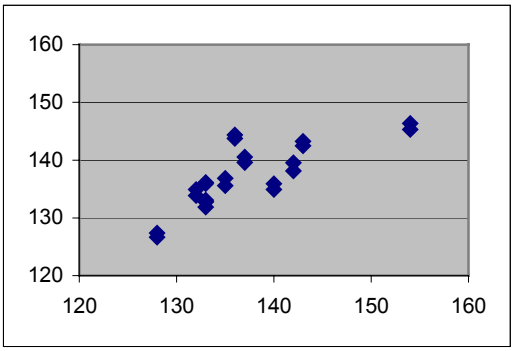
N-látky směs NP 1999/2000



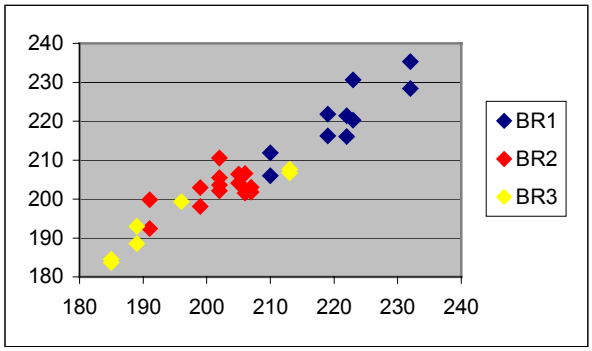
N-látky směsi A1, A2, A3 1999/2000



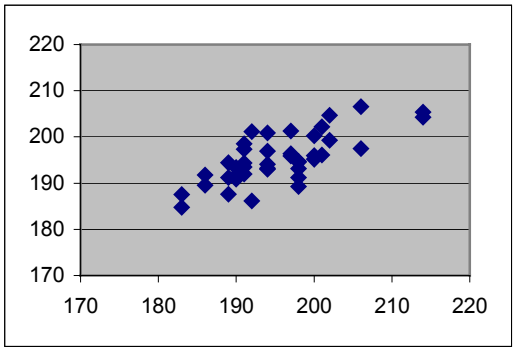
N-látky směs KPB 1999/2000



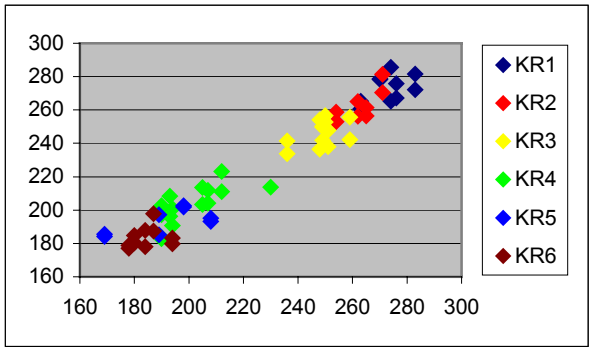
N-látky směsi BR1, BR2, BR3 2000



N-látky směs COS2 1999/2000



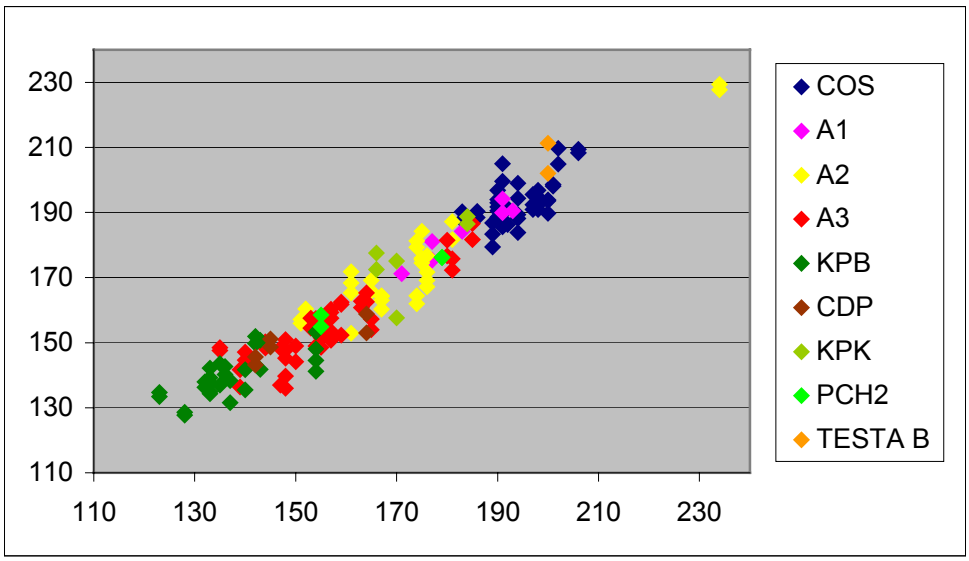
N-látky směsi KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6 2000



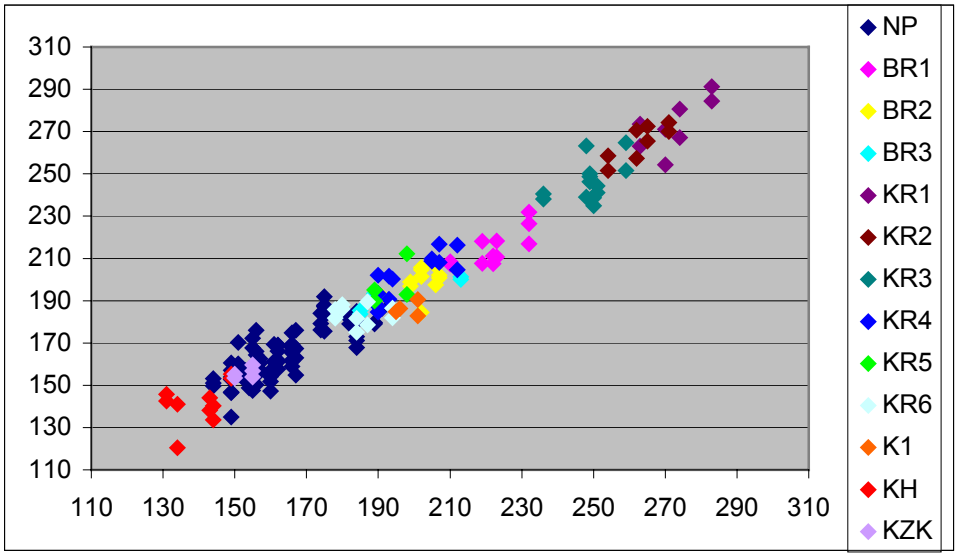
RMI, s.r.o.

Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, Česká republika
Tel./fax: 466921404, 466921885; e-mail: sale@rmi.cz

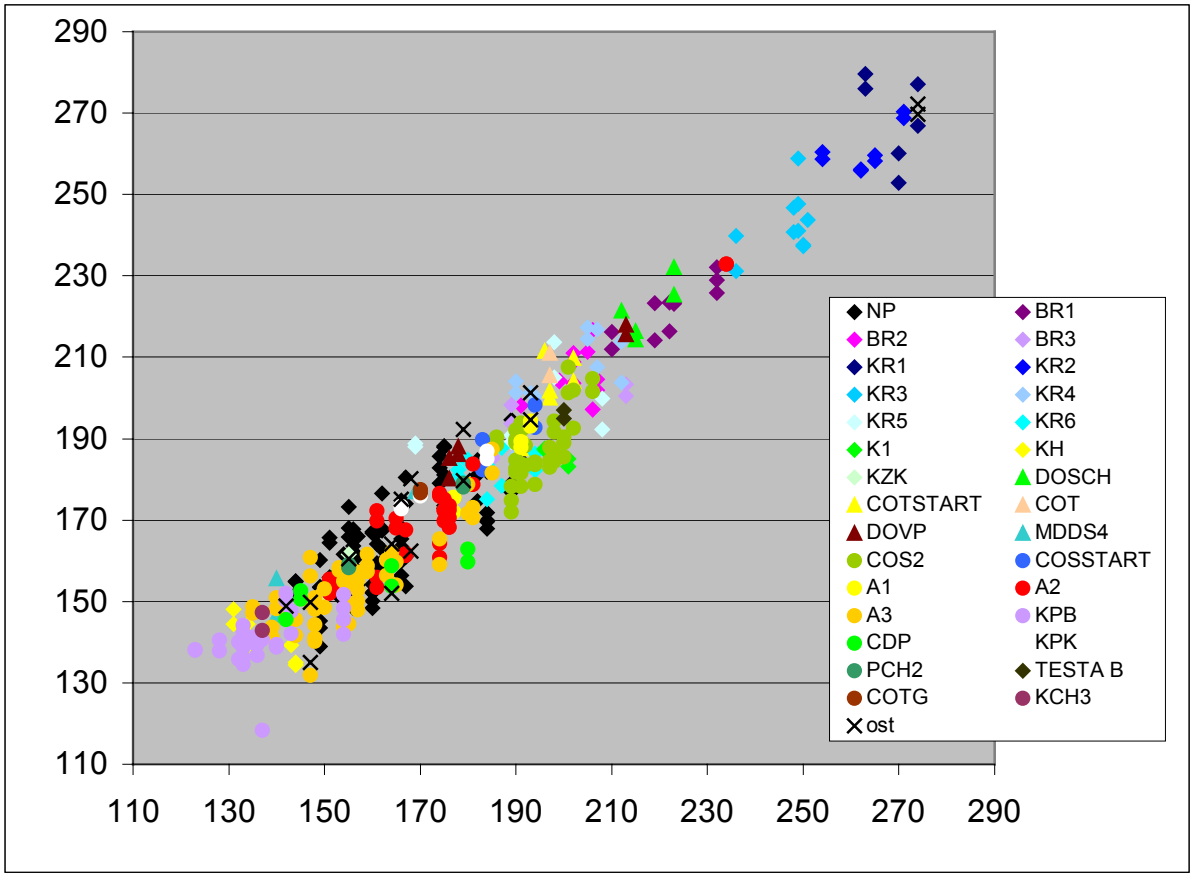
N-látky směsi pro prasata COS2, CCOSSTART, A1, A2, A3, KPB, CDP, KPK, PCH2, TESTA B 1999/2000



N-látky směsi pro drůbež NP, BR1, BR2, BR3, KR1, KR2, KR3, KR4, KR5, KR6, K1, KH, KZK 1999/2000



Globální kalibrační model pro 30 typů krmných směsí (N-látky, g/kg).



Zhodnocení :

Vzorky měřené proti kalibracím (Tabulka 1) nejsou v kalibracích obsaženy a některé jsou až o rok mladší ve srovnání s kalibračními vzorky. Kalibrace obsahující více typů směsí jsou sice zatíženy o něco větší chybou než kalibrace pro jeden typ směsi (Tabulka 2), ale jsou robustnější vůči změnám složení vstupních surovin. Přidáním dalších vzorků do kalibrace by se analýza dále zpřesnila a byla by více robustnější, zvláště vůči vlivu změn složení. Z jednoho měření lze získat i více parametrů než zde uváděné N-látky, např. vlhkost, popel, vlákninu, tuk, atd.

Na základě uvedených měření lze říci, že přístroj InfraLUM FT-10 přináší výrazné zjednodušení práce pro současné laboratoře zabývající se analýzou krmných směsí, protože umožňuje vytvoření globálního kalibračního modelu, který v sobě zahrnuje velký počet různých typů krmných směsí. Výsledným efektem je to, že kalibrace je více robustní proti změnám ve složení a zároveň je podstatně jednodušší a ekonomicky výhodnější údržba jednoho kalibračního modelu, než velkého počtu individuálních kalibračních modelů.

RMI, s.r.o. Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč, Česká republika
Tel./fax: 466921404, 466921885; e-mail: sale@rmi.cz