

声光可调-近红外光谱技术分析烟草主要化学成分

何智慧* 练文柳 吴名剑 唐丽云 陈亚

(湖南常德卷烟厂技术中心, 常德 415000)

摘 要 建立了声光可调-近红外光谱方法 (AOTF-NIR) 检测烟草主要化学成分的方法。应用 AOTF-NIR 光谱仪测定了不同地区、不同等级烟草样品的近红外光谱, 用 Unscrambler 定量分析软件将光谱与对应的化学成分值相关联, 建立了烟草中总糖、还原糖、总烟碱和钾的回归模型。用这些模型对未知样品进行了预测。总糖、还原糖、总烟碱和钾模型预测的平均相对标准偏差分别为 2.71%、3.13%、4.04% 和 6.42%。

关键词 声光可调滤光器, 近红外光谱, 烟草化学成分, 偏最小二乘法

1 引言

烟草中的主要化学成分 (总糖、总烟碱等) 是表征烟草质量的重要指标。因此, 烟草化学成分分析在烟草科研中具有重要意义。常规的分析方法费时、费力, 操作繁琐, 而近红外光谱分析 (NIR) 则具有简便、快速、低成本、无污染以及样品的非破坏性和多组分同时测定等优点, 目前已广泛应用于食品、石油、化工等行业。Norris 等^[1]首先应用 NIR 技术分析了谷物中的水分; 闵顺耕等^[2]采用 NIR 方法测定了大麦中的蛋白质、淀粉等成分。在烟草研究领域 NIR 技术也得到了应用。McClure 等分析了烟草中的尼古丁^[3,4]、多酚^[5], 并应用 NIR 技术对烟叶分类进行了研究^[6]。NIR 方法还可以检测烟草中的叶绿素^[7]、绿原酸^[8]和总挥发碱^[9]; DiLuzio 检测了卷烟烟气剑桥滤片中的水分、尼古丁和焦油含量^[10]。

20 世纪 80 年代后期, 声光可调滤光器 (AOTF) 逐渐受到人们的重视^[11,12]。与传统的基于机械调谐分光元件的光谱仪器相比, 以 AOTF 作为分光元件的光谱仪具有明显的优越性: 它结构简单, 光学系统无移动性部件, 体积小, 集光能力强, 尤其它的波长切换快、重现性好, 程序化的波长控制使得这种仪器的应用具有更大的灵活性, 特别是外部防尘和内置的温度、湿度集成控制装置, 大大提高了仪器的环境适应性^[13]。本研究应用 AOTF-NIR 技术, 建立了 AOTF-NIR 定量分析模型并对部分烟叶进行了预测。

2 实验部分

2.1 仪器及样品处理

Luminar 5030-731 型 MiniAOTF-NIR 便携式近红外光谱仪 (美国 BR MROSE 公司), 主要部件包括: 光学部分、控制部分、电源适配器, 检测器为 InGaAs San++ 流动注射仪 (荷兰 SKALAR 公司); Unscrambler 定量分析软件 (美国 CAMO 公司); 自制样品杯及旋转平台。

烟草样品由常德卷烟厂提供, 将样品撕梗、切丝, 在 40℃ 下烘干 12 h, 使样品的水分含量基本保持一致 (含水量 5.0% ~ 7.0%), 用旋风磨充分粉碎、研磨过筛, 得到 0.30 mm 粒径的粉末样品。

2.2 光谱扫描和数据处理

烟草样品装入样品杯, 放入与之配套的砝码将之压实, 保证样品的装载松密度、厚度相同, 然后置于旋转平台上, 测定近红外光谱。光谱测定波长范围为 1100 ~ 2300 nm, 1 nm 的波长增量, 扫描 600 次。采用偏最小二乘法 (PLS1) 建立校正模型^[12]。模型建立过程中采用一阶导数 9 点平滑 (Savitzky-Golay) 对扫描得到的原始吸收全光谱进行预处理, 以消除噪音和基线的影响。根据 SEP 和 SEE 的下降变化确定最佳主成分数的选取。

2.3 化学值检测及平均相对标准偏差计算

总糖、还原糖、总烟碱和钾的含量采用 SKALAR 间隔流动分析仪检测, 所有成分按烟草干重量的百

分比表示。以化学检测值作为真实值来计算相对偏差 (RD)和平均相对标准偏差 (RSD), 平均相对标准偏差为样品预测值与化学值偏差的平方和除以样本数再开方, 再除以样本集的化学平均值得到。

3 结果与讨论

3 1 烟草样品光谱数据的采集

实验中扫描模式设为 Ratio mode 这种方式可以有效地扣除背景变化带来的影响。旋转平台的使用使得光谱信息较全面, 能充分代表整个样品的性质。样本集的数量对建立的模型参数有较大的影响, 一般样品较多得到的模型较准确, 预测范围较宽广。典型 AOTF-NIR 原始吸收光谱如图 1 所示 (图中包含 24 个烟草样品光谱)。

3 2 AOTF-NIR 定量分析模型的建立

AOTF-NIR 定量分析的模型建立使用 Unscrambler 定量分析软件。全光谱数据经一阶导数预处理后, 与烟草中的总糖、还原糖、总烟碱等化学值数据进行关联, 采用偏最小二乘法, 交互验证 (cross-validation) 建立校正模型。分别采用光谱影响值 Leverage 和化学值误差 Residuals 这两个参数剔除光谱和化学值的异常值。经过异常值的剔除进行逐步优化, 最后得到了较理想的数学模型。图 2 为烟草总糖含量的化学值 (measured) 与模型预测值 (predicted) 的相关关系散点图。表 1 为各烟草主要化学成分回归模型的参数。

表 1 各个模型的参数

Table 1 Parameters of different models

参数 Parameters	总糖 Total sugar	还原糖 Reducing sugar	总烟碱 Nicotine	K Potassium
样品数量 Samples	443	443	443	443
主成分数 Number of principal components	8	9	9	10
相关系数 Correlation coefficient (r)	0.9920	0.9933	0.9942	0.9592

3 3 模型的检验

除了从模型自身的参数衡量回归模型的质量优劣外, 对回归模型的实际预测能力, 采用模外检验评价的方法, 随机选取 15 个未知样品, 近红外预测结果与流动注射分析结果的比较见表 2。总糖平均相对标准偏差 (RSD) 为 2.71%。还原糖的 RSD 为 3.13%。总烟碱的 RSD 为 4.04%。钾的 RSD 为 6.42%。总之, 建立的模型预测结果很好, 能应用于烟草相关领域。AOTF-NIR 近红外光谱仪体积小、轻便, 检测快速, 不破坏样品, 该技术可用于卷烟过程中的在线质量检测和现场监测。

表 2 近红外方法预测值与化学值的比较

Table 2 Comparison of NIR predicted and measured values

编号 No	总糖 Total Sugar			还原糖 Reducing sugar			总烟碱 Nicotine			钾 Potassium		
	化学值 Measured	预测值 Predicted	RD (%)	化学值 Measured	预测值 Predicted	RD (%)	化学值 Measured	预测值 Predicted	RD (%)	化学值 Measured	预测值 Predicted	RD (%)
1	27.5	28.7	-4.53	24.8	25.9	-4.30	3.45	3.40	1.45	1.62	1.70	-4.97
2	24.9	24.4	2.06	22.3	22.0	1.51	3.82	3.81	0.37	1.46	1.50	-3.09
3	28.5	29.2	-2.42	26.1	26.5	-1.62	2.35	2.32	1.43	2.08	2.28	-9.40
4	27.0	27.6	-2.16	24.6	24.0	2.26	4.04	4.07	-0.82	1.74	1.75	-0.53
5	22.8	22.3	1.92	19.7	19.75	-0.03	2.56	2.57	-0.35	2.81	2.86	-1.83
6	21.0	21.2	-1.32	17.9	18.7	-4.54	2.84	2.92	-2.81	2.86	2.64	7.79
7	31.4	32.4	-3.26	26.8	27.8	-3.71	2.52	2.41	4.09	2.71	2.42	10.87

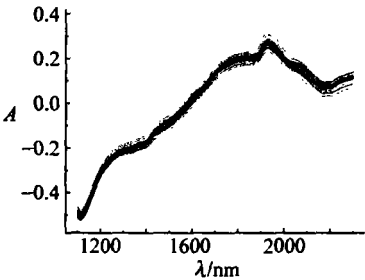


图 1 烟草样品的近红外漫反射吸收光谱

Fig 1 Near infrared (NIR) diffuse reflectance spectra of 24 tobacco samples

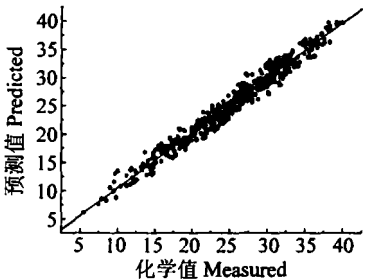


图 2 总糖的近红外预测值与化学值的散点图

Fig 2 Correlation curve of total sugar between NIR predicted and measured values

续表 2(continued to Table 2)

编号 No	总糖 Total Sugar			还原糖 R educing sugar			总 烟 碱 N icotine			钾 Potass ium		
	化学值 M easured	预测值 P redicted	RD (%)	化学值 M easured	预测值 P redicted	RD (%)	化学值 M easured	预测值 P redicted	RD (%)	化学值 M easured	预测值 P redicted	RD (%)
8	22.2	22.4	-1.03	19.5	19.9	-1.69	2.12	2.19	-3.33	3.30	3.18	3.71
9	23.8	24.5	-2.98	21.2	21.9	-3.61	2.79	2.89	-3.73	2.17	2.40	-10.8
10	30.7	30.0	2.34	25.0	26.3	-4.95	2.98	3.13	-4.85	1.99	1.92	3.28
11	21.0	21.3	-1.51	19.4	19.6	-0.57	1.74	1.89	-8.57	3.49	3.19	8.48
12	25.4	26.0	-2.36	22.0	22.5	-2.46	2.83	3.06	-8.24	2.62	2.57	2.14
13	16.1	17.0	-5.40	14.2	15.13	-6.25	2.54	2.45	3.27	3.31	3.18	3.79
14	24.2	24.7	-2.01	21.8	22.2	-1.89	2.61	2.78	-6.66	2.41	2.53	-5.04
15	23.1	22.6	2.13	20.7	21.0	-1.42	2.03	2.14	-5.53	2.91	2.99	-2.92
平均相对标准偏差 (RSD)				平均相对标准偏差 (RSD)			平均相对标准偏差 (RSD)			平均相对标准偏差 (RSD)		
2.71%				3.13%			4.04%			6.42%		

* 表中预测值和化学值均以质量百分比表示 (unite of predicted values and measured values mass%)。

致 谢 本工作得到了中国农业大学应用化学系闵顺耕教授和济南金宏利有限公司的帮助,在此谨致谢忱。

References

1 Norris K H, Hart J R. *In Principles and Methods of Measuring Moisture Content in Liquids and Solids*. New York: Wiley, 1965. 4: 19~25

2 闵顺耕(闵顺耕), 覃方丽(覃方丽), 李宁(李 宁), 于飞键(于飞键). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2003**, 31(7): 843~845

3 Hanna M, McCure W F, Whitaker T R, White M, Bahler D R. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **1995**, 3: 133~142

4 Hoy R M, McCure W F. *Appl. Spectrosc.*, **1989**, 43: 1102~1104

5 McCure W F, Williamson R E. *Beitr. Tabakforsch.*, **1982**, 11: 219~227

6 Hanna M, McCure W F, Whitaker T B, White M W, Bahler D R. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **1997**, 5: 19~25

7 Gratani L A. *Photosynthetica*, **1992**, 26: 469~473

8 Shao X, Zhuang Y. *Anal. Sci.*, **2004**, 20: 451~454

9 Bense T, Gastelhu C. *Tob. Sci.*, **1983**, 27: 92~94

10 DiLuzio C, Morzilli S, Cardinale E. *Beitr. Tabakforsch.*, **1995**, 16: 171~184

11 Gupta N, Dalmiani R. *Spectrochim. Acta*, **2000**, 56A: 1453~1456

12 Alexander A, Gao G H, Tran C D. *Appl. Spectrosc.*, **1997**, 51: 1603~1606

13 Tran C D, Gao G H. *Anal. Chem.*, **1996**, 68: 2264~2269

Analysis of Tobacco Constituents by
Acousto-optic Tunable Filter-Near Infrared Spectroscopy

He Zhihui^{*}, Lian Wenliu, Wu Mingjian, Tang Liyun, Chen Ya
(Technical Center of Changde Cigarette Factory, Changde 415000)

Abstract An acousto-optic tunable filter-near infrared (AOTF-NIR) method for determining tobacco constituents was developed. The regressive models of total sugar, reducing sugar, nicotine and potassium were established by the Unscrambler. The average relative standard deviation between predicted value and measured value is 2.71%, 3.13%, 4.04%, 6.42%, respectively. The results indicate that AOTF-NIR technique is feasible for the analysis of tobacco constituents and the technique provides a foundation for on-line monitoring in tobacco process.

Keywords Acousto-optic tunable filter; near infrared spectroscopy; tobacco constituents; partial least squares
(Received 27 June 2005; accepted 5 September 2005)