

ATR-FTIR 光谱法同时测定香精的 相对密度和折光指数

邱启杨^① 王家俊

(红河卷烟厂产品中心 云南省弥勒县桃园路 50 号 652300)

摘 要

傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析技术与偏最小二乘法(PLS)相结合,建立了香精相对密度、折光指数的校正模型。模型的预测结果与标准方法测定结果在 5%显著性水平下无显著性差异。该法用于香精物理指标的检测,操作简单、快速、准确。

关键词 傅里叶变换衰减全反射红外光谱,偏最小二乘法,香精,相对密度,折光指数。

中图分类号:O657.33 **文献标识码**:B **文章编号**:1004-8138(2005)02-0382-04

1 引言

烟用香精的相对密度、折光指数是反映其品质的指标之一,依靠现行的烟用香精行业标准方法^[1]进行检测,在监控香精品质时步骤烦琐,涉及到的仪器较多。近年来,傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)作为一种快速分析技术越来越多被应用于高分子材料、纺织、公安等各个行业^[2],但用于快速测定烟用香精物理指标的相关报道还很少见。据此,应用 ATR-FTIR 和偏最小二乘法(PLS)对本厂烟用香精进行了实验研究,建立了相应的模型,并对建模过程中光谱区域的选择作讨论。相对密度和折光指数校正模型相关系数分为 0.99981,0.99976,全交互校验均方残差(RMSECV)分别为 0.00060,0.00034。该方法应用于样品实测,结果令人满意。

2 实验部分

2.1 主要仪器设备及应用软件

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 V6.0 光谱数据处理软件(仪器设备及应用软件均为美国 Nicolet 公司产品)。

2.2 样品采集和基础数据测定

分别取不同批次的精品 88、甲级、乙级三个牌号卷烟的香精共计 124 个。在室温下进行光谱采集,光谱范围 4000—650cm⁻¹,扫描次数 64 次,分辨率 4cm⁻¹。

采用香精香料行业标准测定样品的相对密度、折光指数等基础数据,见文献[1]。

2.3 校正模型的建立

采用 TQ Analyst V6.0 软件,将样品光谱进行基线校正和中心化处理,用 PLS 结合相对应的基础数据进行拟合。并用全交互校验均方残差来确定最佳主因子,建立校正模型。

3 结果与讨论

3.1 光谱预处理方法的选择

烟用香精是复杂的多组分混合物,颜色深浅不一,导致采集的光谱信号基线漂移明显。通过采

① 联系人,电话:(0873)6196095(办);E-mail:qqy8638660@163.net

作者简介:邱启杨(1977—),女,四川省宜宾市人,学士,工程师,从事仪器分析与应用研究工作。

收稿日期:2004-11-11

用一阶或二阶导数进行处理,实验结果证明,二阶导数优于一阶导数。采用二阶导数处理得到的光谱见图 1,不同光谱预处理方法对建模效果的影响见表 1。

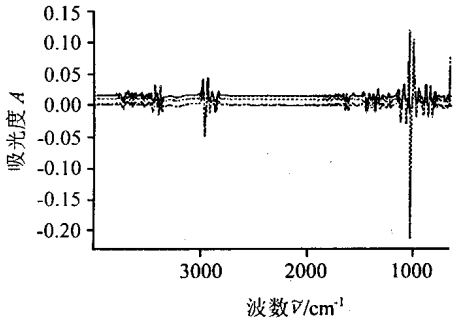


表 1 不同光谱预处理方法对建模效果的影响

分析项目	光谱区域 (cm ⁻¹)	预处理方法	相关系数	最优主因子	RMSECV
相对密度	3800—750	一阶导数	0.99938	7	0.00065
		二阶导数	0.99981	9	0.00060
折光指数	3800—750	一阶导数	0.99964	7	0.00034
		二阶导数	0.99976	7	0.00034

图 1 香精的 ATR-FTIR 二阶导数光谱

3.2 光谱区域的选择

虽 TQ Analyst V6.0 的专家系统能建议建模的光谱区域。但在模型的优化过程中,随界外值的剔除,会导致光谱区域发生变化。因此,专家系统所提供的谱区并非最理想。而选择全谱往往会带入高频噪声。据此,根据分析对象与光谱统计特性的关系^[3]选择高相关性、大方差光谱区域可获得理想的建模效果。光谱区域对 PLS 模型的影响见表 2。其中相对密度、折光指数校正模型最理想的谱区都为 3800—750cm⁻¹。

表 2 不同光谱区域对 PLS 模型的影响

分析项目	光谱区域 (cm ⁻¹)	相关系数	最优主因子	RMSECV
相对密度	3999—650	0.99972	8	0.00072
	3800—750	0.99981	9	0.00060
	3750—2700;2000—650	0.99964	8	0.00073
	1309—1196;1045—978;957—916	0.99905	7	0.00072
折光指数	3999—650	0.99963	5	0.00035
	3800—750	0.99976	7	0.00034
	3800—2700;2100—750	0.99965	6	0.00036
	1309—1196;1045—978;958—916	0.99953	9	0.00034

根据以上所选的光谱预处理方法及最优谱区,结合全交互校验确定的最优主因子,分别建立了相对密度、折光指数的校正模型,其标准值与预测值的相关图、全交互校验均方差随主因子的变化图见图 2、图 3。

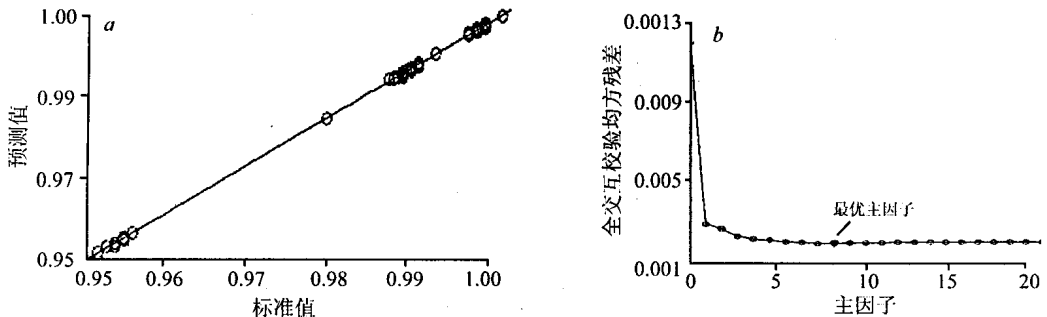


图 2 相对密度标准值与预测值的相关图(a)与全交互校验均方差随主因子的变化图(b)

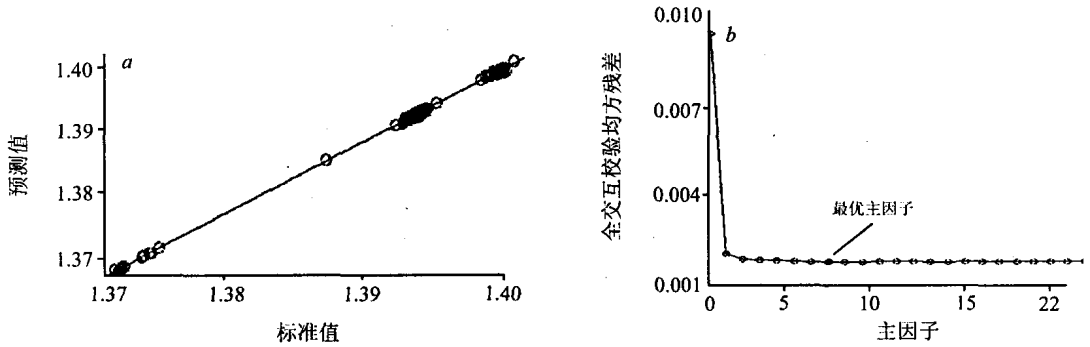


图 3 折光指数标准值与预测值的相关图(a)与全交互校验偏差随主因子的变化图(b)

3.3 样品预测和模型的验证

3.3.1 准确度验证

应用建好的模型对另行采集的香精样品进行了预测,其中精品 88 香精 12 个,甲级香精 12 个,乙级香精 12 个,共计 36 个,结果见表 3。并将模型的预测结果与标准值进行了配对 *t*-检验见表 4,相对密度、折光指数的显著性均大于 0.05,因此,两种方法不存在显著性差异。

表 3 标准方法与 ATR-FTIR 测定结果的比较

(*n*=36)

样品	精品 88 香精				甲级香精				乙级香精			
	相对密度		折光指数(n_D^{20})		相对密度		折光指数(n_D^{20})		相对密度		折光指数(n_D^{20})	
	标准法	本方法	标准法	本方法	标准法	本方法	标准法	本方法	标准法	本方法	标准法	本方法
1	0.9960	0.9948	1.4009	1.3996	0.9870	0.9855	1.3920	1.3923	0.9520	0.9536	1.3703	1.3704
2	0.9940	0.9946	1.3995	1.4007	0.9860	0.9848	1.3925	1.3923	0.9530	0.9536	1.3702	1.3701
3	0.9940	0.9927	1.3990	1.3991	0.9860	0.9851	1.3925	1.3924	0.9530	0.9540	1.3703	1.3702
4	0.9940	0.9949	1.3993	1.3990	0.9860	0.9856	1.3924	1.3923	0.9520	0.9538	1.3706	1.3714
5	0.9950	0.9950	1.3995	1.3998	0.9850	0.9844	1.3930	1.3926	0.9520	0.9537	1.3703	1.3704
6	0.9950	0.9945	1.3989	1.3993	0.9850	0.9851	1.3930	1.3932	0.9530	0.9538	1.3705	1.3714
7	0.9970	0.9952	1.3989	1.3990	0.9920	0.9917	1.3976	1.3974	0.9510	0.9524	1.3694	1.3684
8	0.9940	0.9967	1.4013	1.3988	0.9860	0.9855	1.3932	1.3932	0.9550	0.9530	1.3714	1.3714
9	0.9950	0.9963	1.3995	1.4015	0.9850	0.9834	1.3927	1.3940	0.9510	0.9522	1.3690	1.3687
10	0.9960	0.9942	1.3990	1.4009	0.9850	0.9852	1.3925	1.3922	0.9510	0.9525	1.3690	1.3686
11	0.9950	0.9955	1.3982	1.3991	0.9850	0.9858	1.3931	1.3930	0.9510	0.9527	1.3690	1.3688
12	0.9940	0.9944	1.3986	1.3984	0.9860	0.9867	1.3932	1.3932	0.9510	0.9518	1.3690	1.3681
平均	0.9949	0.9949	1.3994	1.3996	0.9862	0.9857	1.3932	1.3932	0.9521	0.9531	1.3699	1.3698

表 4 配对样本 *t*-检验

配对名称	配对差的平均值	配对差的标准偏差	<i>t</i> 值	显著性水平
相对密度	-0.000158	0.0011450	-0.830	0.412
折光指数	-0.000031	0.0004880	-0.376	0.709

3.3.2 精密度试验

取精品 88、甲级、乙级卷烟香精各一份,分别进行 8 次测定。统计结果见表 5,由此说明, NEXUS 670 FT-IR 分析仪器和相对密度、折光指数的校正模型均具有良好的测量精度。

表 5 相对密度、折光指数校正模型测量精度的实验结果

(n=8)

测定 次数	88 香精		甲级香精		乙级香精	
	相对密度	折光指数(n_D^{20})	相对密度	折光指数(n_D^{20})	相对密度	折光指数(n_D^{20})
1	0.9954	1.4007	0.9849	1.3919	0.9536	1.3702
2	0.9962	1.4007	0.9857	1.3922	0.9537	1.3698
3	0.9957	1.4007	0.9854	1.3926	0.9543	1.3700
4	0.9967	1.4012	0.9853	1.3926	0.9540	1.3695
5	0.9967	1.4008	0.9857	1.3923	0.9541	1.3706
6	0.9967	1.4011	0.9844	1.3920	0.9535	1.3708
7	0.9968	1.4012	0.9843	1.3923	0.9536	1.3703
8	0.9969	1.4009	0.9844	1.3923	0.9530	1.3704
平均值	0.9964	1.4009	0.9850	1.3923	0.9537	1.3702
标准偏差	0.000525	0.000209	0.000553	0.000233	0.000380	0.000397
RSD(%)	0.052690	0.014929	0.056142	0.016735	0.039845	0.028974

4 结论

应用实践表明,ATR-FTIR 方法分析烟用香精的相对密度、折光指数简单、快速、准确,可满足生产现场香精质检的需求。

参考文献

- [1] 于明芳主编.烟草技术标准汇编(四)[M].北京:中国标准出版社,2001.285—313.
 [2] 徐琳,王乃岩,鞠书红等.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.
 [3] Thermo Nicolet Corporation. *TQ Analyst User's Guide*[M].Madison:Thermo Nicolet Corporation,2003.303—306.

Simultaneous Determination of Relative Density and Refraction Index of Tobacco Flavor by ATR-FTIR Spectrometry

QIU Qi-Yang WANG Jia-Jun

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

Abstract

The calibration models of the relative density and refraction index of tobacco flavor were established based on the combination of Fourier transform attenuated total reflection infrared spectrometry (ATR-FTIR) with partial least squares(PLS). The result predicted has no significant difference at 5% level compared with that by standard method. The method is simple, rapid and accurate.

Key words ATR-FTIR Spectrometry, PLS, Tobacco Flavor, Relative Density, Refraction Index.