

# FT-IR-ATR 法预测卷烟主流烟气中的焦油、烟碱和水分

王家俊<sup>1</sup>, 杨 清<sup>1</sup>, 汪 帆<sup>2</sup>

1. 红河卷烟总厂, 云南省弥勒县桃园路 50 号 652300

2. 曲靖师范学院化学系, 云南省曲靖市西山开发区 655000

**关键词:** 傅里叶变换衰减全反射红外光谱法; 偏最小二乘法(PLS); 卷烟; 主流烟气; 焦油; 烟碱; 水分

**摘要:** 应用傅里叶变换红外光谱仪采集了 420 个卷烟样品主流烟气总颗粒物异丙醇萃取液的 FT-IR-ATR 光谱, 并应用二阶微分法和 Karl Norris 滤波器对这些 IR 光谱信号进行了基线校正和降噪处理, 再通过 PLS 法将预处理的 390 个卷烟萃取液试样的 IR 光谱与用标准方法测定的烟气焦油、烟碱和水分含量进行拟合, 建立了预测卷烟主流烟气焦油、烟碱和水分含量的校正模型, 并将未进入校正集的 30 个卷烟样品的模型预测值与标准方法的测定值进行了配对 *t*-检验。结果表明: ① 卷烟主流烟气焦油、烟碱和水分校正模型的相关系数分别为 0.9807、0.9789 和 0.9690, 交互校验均方残差分别为 0.4839、0.0532 和 0.1482 mg/支, 预测的线性范围分别为 9.50~18.00、0.95~1.60 和 1.30~3.50 mg/支; ② 在  $P > 0.05$  的条件下, 烟气焦油、烟碱和水分的模型预测值与标准方法的测定值均无显著性差异。该法适用于卷烟主流烟气焦油、烟碱和水分的快速分析。

中图分类号: TS411.1 文献标识码: A 文章编号: 1002-0861(2007)09-0033-05

## Prediction of Tar, Nicotine and Moisture Contents in Mainstream Cigarette Smoke with FT-IR-ATR Spectrometry

WANG JIA-JUN(1), YANG QING(1), and WANG FAN(2)

1. Product Research Department of Honghe Cigarette General Factory, Mile 652300, Yunnan, China

2. Chemistry Department, Qujing Normal College, Qujing 655000, Yunnan, China

**Keywords:** FT-IR-ATR spectrometry; Partial least square (PLS); Cigarette; Mainstream smoke; Tar; Nicotine; Moisture content

**Abstract:** The FT-IR-ATR spectra of isopropanol extracts from total particulate matter of mainstream smoke of 420 cigarette samples were collected and then treated with second differential method and Karl Norris filter for baseline correction and noise reduction. The calibration models for predicting tar, nicotine and moisture contents in mainstream smoke were developed by fitting with PLS the pre-treated spectral data of 390 extracts with their respective tar, nicotine and moisture contents determined by standard methods. The tar, nicotine and moisture contents in mainstream smoke of remained 30 cigarette samples predicted by the models and their respective tar, nicotine and mois-

**作者简介:** 王家俊(1962-), 学士, 红河卷烟总厂产品部工程师, 从事光谱分析与化学计量学的应用研究。

E-mail: honghe@vip.163.com 电话: 0873-6196095

收稿日期: 2007-03-23

责任编辑: 刘立全 E-mail: llq@tobaccoinfo.com.cn 电话: 0371-67672637

ture contents determined by the standard methods were *t*-tested in pairs. The results showed that: 1) the correlation coefficients of the models for tar, nicotine and moisture contents were 0.9807, 0.9789 and 0.9690, and the root mean square errors of cross check were 0.4839, 0.0532 and 0.1482 mg/cig, and their linear ranges of prediction were 9.50 to 18.00, 0.95 to 1.60, and 1.30 to 3.50 mg/cig, respectively; and 2) there was no significant difference between the predicted values and determined values in the condition of  $P > 0.05$ . This method was suitable to fast analysis of tar, nicotine and moisture contents in mainstream cigarette smoke.

主流烟气的焦油和烟碱量是卷烟制品的重要质量指标,通常是在 GB/T 16447-2004 规定的环境条件下,按照标准 GB/T 19609-2004、YC/T 156-2001 和 YC/T 157-2001 规定的方法测定的,分析步骤繁琐,速度慢。近些年来,国内外有采用近红外(NIR)漫反射、透射法测定卷烟烟气烟碱和焦油等释放量的报道<sup>[1-2]</sup>,而采用傅里叶变换衰减全反射红外(Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflection,缩写 FT-IR-ATR)光谱法同时测定烟气焦油、烟碱和水分的方法尚未见报道。FT-IR-ATR 光谱法因 ATR 采样操作简单、快速,在材料、化工、医疗和食品等领域已获得了广泛的应用<sup>[3-5]</sup>,因此进行了本实验。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器、试样及烟气焦油、烟碱和水分检测数据

Nicolet NEXUS 670 FT-IR 光谱仪,DTGS-KBr 检测器;ATR 采样附件,ZnSe 晶体(入射角 45°);TQ Analyst V7.1 化学计量学软件(美国 Thermo Nicolet 公司)。

420 个卷烟样品烟气总粒相物的异丙醇萃取液(每个萃取液都是用 50mL 异丙醇萃取 20 支卷烟烟气总粒相物得到的)及其相应的主流烟气焦油、烟碱和水分含量等检测数据,均是由红河卷烟总厂卷烟质量监督检测站在 GB/T 16447-2004《烟草及烟草制品 调节和测试的大气环境》规定的环境条件下,按标准 GB/T 19609-2004《卷烟用常规分析 吸烟机测定总粒相物和焦油》、YC/T 156-2001《卷烟 总粒相物中烟碱的测定 气相色谱法》和 YC/T 157-2001《卷烟 总粒相物中水分的测定 气相色谱法》规定的方法制备和测定的。

### 1.2 光谱数据采集、校正模型的建立与检验

在 GB/T 16447-2004 规定的环境条件下,开启 FT-IR 光谱仪,预热 2h,应用 ATR 采样附件采集卷烟烟气萃取液的 FT-IR-ATR 光谱数据。光

谱扫描范围:4000 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$ ;分辨率:4  $\text{cm}^{-1}$ ;扫描次数:64。

应用 TQ Analyst V7.1 软件对 390 个卷烟烟气萃取液的 FT-IR-ATR 光谱信号进行二阶微分校正基线和 Karl Norris 滤波降噪<sup>[6]</sup>等预处理,并采用偏最小二乘(PLS)法<sup>[7-8]</sup>和“剔一”(Leave-one-out)的交互校验方法<sup>[9-9]</sup>将预处理的光谱数据与其相应的烟气焦油、烟碱和含水率等检测数据进行拟合建模,逐步剔除奇异点(Outlier)、优化,使之达到最优状态,即建立校正模型。

另取未进入校正集的 30 个卷烟烟气萃取液作为独立校验集,根据采集的其 FT-IR-ATR 光谱预处理数据,用校正模型预测其烟气焦油、烟碱和水分含量,并将预测结果与标准方法的测定结果进行配对 *t*-检验,验证模型的预测准确性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱数据的采集

由于异丙醇萃取液的挥发性较强、稳定性差,加之用 ATR 附件采样时与空气接触面大,因此,为了减小环境变化带来的误差,获得高质量的光谱数据,本实验采取 3 条措施:①整个采集过程在严格、稳定的环境条件下进行,即所有萃取液的 FT-IR-ATR 光谱均在 GB/T 16447-2004 规定的环境条件下采集;②萃取液制备后即刻上机扫描,且扫描过程中密封样品池;③每扫描一种萃取液扫描一次背景。

### 2.2 光谱数据的预处理

由于卷烟烟气总粒相物萃取液的组分及其含量极为复杂,致使萃取液颜色存在差异,加之仪器硬件性能因素的影响,导致所采集的原始光谱[图 1(a)]存在基线漂移和噪声的干扰,故需对原始光谱进行必要的平滑和微分等预处理,以过滤噪声、消除基线漂移干扰,提高信噪比。通过反复建模比较,本实验根据所使用的仪器和测量对象,采用二阶微分结合 Karl Norris 滤波器[窗口宽

度选择段长 (Segment length) 19, 段间距 (Gap Between Segments) 4] 对原始光谱进行预处理, 获得了较好的建模效果 [图 1(b)]。

### 2.3 校正模型的建立与优化

采用 PLS 法建模是一个协同过程, 在建模过程中, 奇异点对模型回归分析有着明显的影响, 奇异点通常有两类: ①源于基础数据较大的测定误差, 一般通过残差分析剔除或再次测定加以修正; ②也称高杠杆点或强影响点<sup>[10]</sup>, 常因试样自身的组成、结构较为特殊或测量仪器工作状态异常所致, 其光谱不具代表性, 远离平均光谱, 在建模过程中常表现出较大的杠杆值 (Leverage value), 对模型的稳健性有强烈的扰动作用, 且具有较强的相互掩蔽性<sup>[11]</sup>。为了获得理想的校正模型, 本实验采用“剔一”交互校验法, 结合 Mahalanobis 距离、杠杆值与学生化残差值 (Studentized residual) 等指标联合诊断<sup>[12-14]</sup>, 并逐步剔除这类强影响点, 优化模型。同时, 通过交互校验法可进一步确定建模的最优主因子数和相应的交互校验均方残差 (RMSECV), 避免模型“欠拟合或过拟合”未充

分利用信息或引入更多的噪声。由此建立的卷烟烟气焦油、烟碱和水分含量等校正模型的数理指标见表 1。在模型中, 标准方法测定值 (Actual) 与模型预测值 (Calculated) 的散点图及其相应的最优主因子数与交互校验均方残差的关系见图 2 ~ 图 4。由图 2 ~ 图 4 看出: 通过应用“剔一”交互校验法获得的最优主因子建模, 其对应的 RMSECV 最小。

### 2.4 校正模型的检验

通过 PLS 法结合交互校验法建模, 从模型的相关系数、残差分布及其相应的主因子数随 RMSECV 的变化关系等有关信息基本上可衡量模型的预测能力和稳定性。但在建模过程中, 不可避免要剔除一些试样, 从而影响到校正集的代表性及模型的可靠性。因此, 本实验另取未进入校正集的 30 个试样作为独立校验集进一步验证模型, 即对校验集的校正模型预测值 (表 2) 和标准方法测定值进行配对  $t$ -检验, 结果 (表 2) 显示, 在  $P > 0.05$  时,  $|t|$  分布值均小于临界值 [ $t_{(0.05, 29)} = 2.045$ ], 说明这 2 种方法得到的结果不存在显

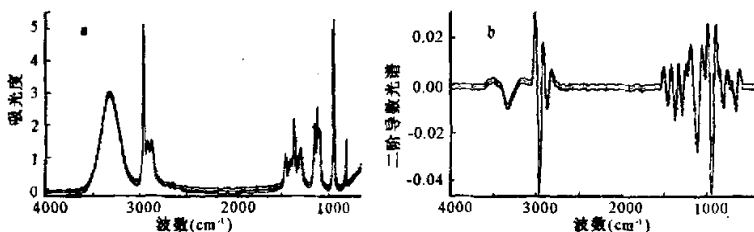


图 1 卷烟烟气总颗粒物萃取液的 FT-IR-ATR 光谱图 (a) 和二阶微分光谱图 (b)

表 1 主流烟气焦油、烟碱和水分含量等校正模型的有关数理指标

模型	校正集 样本量	最优主因子	相关系数	RMSECV (mg/支)	预测范围 (mg/支)
焦油	370	17	0.9807	0.4839	9.50 ~ 18.00
烟碱	350	21	0.9789	0.0532	0.95 ~ 1.60
水分	390	14	0.9690	0.1482	1.30 ~ 3.50

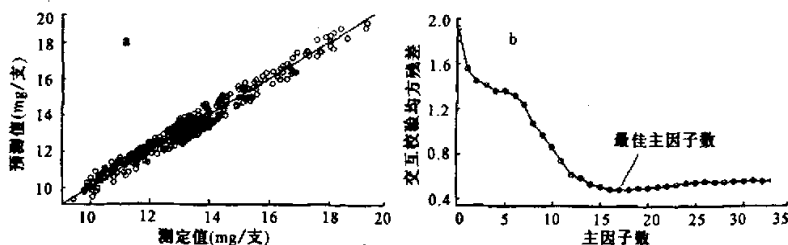


图 2 焦油的测定值与模型预测值的散点图 (a) 和 RMSECV 与主因子数的变化图 (b)

著性差异。另外,选择同一试样进行了7次重复扫描预测,结果(表3)表明,本法具有良好的预测精度。

需要指出的是,本法是在标准方法检测数据基础上建立的二次分析方法,模型的适应性受其覆盖范围的制约,超出模型的预测范围,其预测结果会出现较大的偏差;若校正集样本量太少,分布不均匀,也会导致预测结果出现不同层次的偏差,

如表2中超出模型上限(1.95)的04、07、09号试样等,其烟碱预测值偏差较大,而且校正集样本量较小的预测范围如1.50~1.90,其预测值的偏差大于校正集样本量较为密集的预测范围。因此,要获得理想的预测结果,校正集的样本数量必须充足,要有充分的代表性,避免采用成正态分布的标准方法检测数据建模。

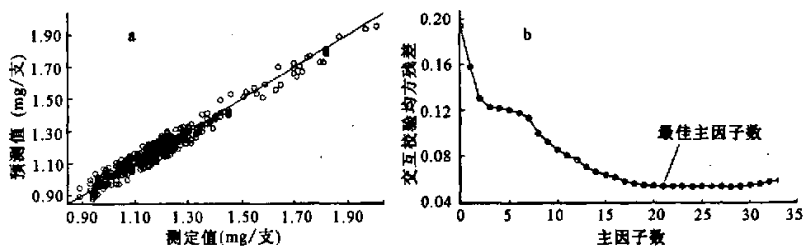


图3 烟气烟碱的测定值与模型预测值的散点图(a)和RMSECV与随主因子数的变化图(b)

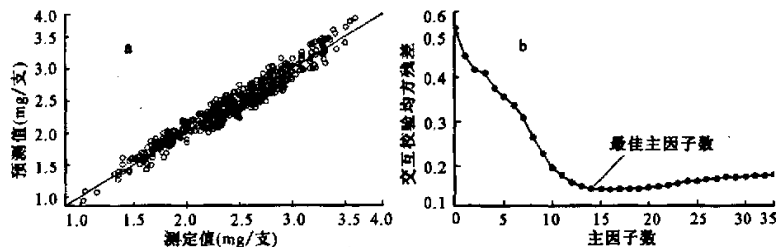


图4 烟气水分测定值与模型预测值的散点图(a)和RMSECV与随主因子数的变化图(b)

表2 FT-IR-ATR模型预测值与标准方法测定值的比较 (mg/支)

序号	焦油			烟碱			水分		
	测定值	预测值	偏差	测定值	预测值	偏差	测定值	预测值	偏差
01	17.20	17.34	-0.14	1.97	1.78	0.19	2.97	3.04	-0.07
02	16.15	15.43	0.72	1.84	1.69	0.15	2.79	3.15	-0.36
03	12.97	11.27	1.70	1.32	1.31	0.01	2.26	2.24	0.02
04	17.61	15.62	1.99	2.31	1.76	0.55	3.35	2.98	0.37
05	15.34	15.44	-0.10	1.73	1.66	0.07	2.45	2.95	-0.50
06	16.71	16.49	0.22	1.90	1.83	0.07	3.20	3.00	0.20
07	17.82	16.53	1.29	2.07	1.65	0.42	2.87	2.89	-0.02
08	15.66	15.74	-0.08	1.60	1.74	-0.14	3.03	4.32	-1.29
09	18.60	19.40	-0.80	2.36	2.02	0.34	3.17	3.11	0.06
10	16.90	17.43	-0.53	1.92	1.91	0.01	3.29	2.89	0.40
11	19.27	19.02	0.25	2.14	1.94	0.20	3.50	3.40	0.10
12	16.09	15.70	0.39	1.80	1.76	0.04	2.74	2.65	0.09
13	14.55	14.57	-0.02	1.82	1.54	0.28	2.83	2.81	0.02
14	16.76	17.12	-0.36	2.02	1.72	0.30	2.83	3.03	-0.20
15	14.94	15.61	-0.67	1.95	1.62	0.33	2.95	2.83	0.12
16	15.74	14.11	1.63	1.53	1.52	0.01	2.96	3.07	-0.11
17	14.52	16.40	-1.88	1.38	1.61	-0.23	2.52	3.04	-0.52

(续表2)

序号	焦油			烟碱			水分		
	测定值	预测值	偏差	测定值	预测值	偏差	测定值	预测值	偏差
18	17.88	18.78	-0.90	2.26	1.95	0.31	3.15	3.69	-0.54
19	13.78	15.18	-1.40	1.38	1.55	-0.17	2.71	2.74	-0.03
20	14.30	14.71	-0.41	1.36	1.62	-0.26	2.59	2.63	-0.04
21	12.36	12.79	-0.43	1.18	1.25	-0.07	2.49	2.65	-0.16
22	15.50	15.52	-0.02	0.98	1.38	-0.40	3.17	3.00	0.17
23	10.61	10.79	-0.18	1.11	1.13	-0.02	1.62	1.61	0.01
24	9.45	9.36	0.09	1.05	1.00	0.05	1.36	1.39	-0.03
25	13.92	13.97	-0.05	1.43	1.43	0.00	2.27	2.43	-0.16
26	13.86	11.65	2.21	1.39	1.25	0.14	2.35	2.06	0.29
27	12.78	11.86	0.92	1.27	1.26	0.01	2.70	1.77	0.93
28	12.72	13.22	-0.50	1.32	1.39	-0.07	2.80	2.67	0.13
29	13.21	13.29	-0.08	1.31	1.32	-0.01	2.33	2.45	-0.12
30	11.25	11.35	-0.10	1.19	1.15	0.04	1.48	1.90	-0.42
t分布值	0.5329			1.8632			-0.7978		

表3 预测精度 (n=7)

烟气指标	平均值 (mg/支)	标准偏差 (mg/支)	相对标准偏差(%)
焦油	13.55	0.3527	2.60
烟碱	1.38	0.0329	2.38
水分	2.32	0.0716	3.08

### 3 结论

卷烟主流烟气总粒相物异丙醇萃取液的 FT-IR-ATR 光谱,经二阶微分和 Karl Norris 滤波器的预处理,再通过 PLS 法拟合建立的卷烟烟气焦油、烟碱和水分的 FT-IR-ATR 光谱预测模型,其预测值与标准方法测定值较好吻合,且具有良好的重复性,可用于同时预测卷烟主流烟气的焦油、烟碱和水分。

#### 参考文献

[1] DI LUZIO C, MORZILLI S, CARDINALE E. Rapid near-infrared reflectance analysis (NIRA) of mainstream smoke collected on Cambridge filter pads[J]. Beitr Tabakfor Int, 1995, 16: 171-184.

[2] 王家俊,梁逸曾,汪帆. 偏最小二乘法结合傅里叶变换近红外光谱同时测定卷烟焦油、烟碱和一氧化碳的释放量[J]. 分析化学, 2005, 33(6): 793-797.

[3] JEROME J, WORKMAN JR. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999 [J]. Applied Spectr Rev, 1999, 34(1&2): 1-89.

[4] 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.

[5] 王家俊,汪帆,马玲. ATR-FTIR 光谱法快速测定 BOPP 薄膜的厚度和定量[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 999-1002.

[6] NORRIS K H, WILLIAMS P C. Optimization of mathematical treatments of raw near-infrared signal in the measurement of protein in hard red spring wheat[J]. Cereal Chem, 1984, 61: 158-160.

[7] 梁逸曾. 白灰黑复杂多组份分析体系及其化学计量学算法[M]. 长沙:湖南科技出版社, 1996.

[8] HAALAND D M, and THOMAS E V. V. Partial least squares methods for spectral analysis. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information[J]. Anal Chem, 1988, 60: 1193-1202.

[9] OSTEN D W. Selection of optimal regression models via cross-validation[J]. J Chemometrics, 1988, 2: 39-40.

[10] ROUSSEUW P J. Tutorial to robust statistics[J]. J Chemometrics, 1991, 5: 1-39.

[11] 梁逸曾,俞汝勤. 分析化学手册: 化学计量学(第2版. 第10分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 212-215.

[12] MARK H L, TUNNELL D. Qualitative near infrared reflectance analysis using Mahalanobis distances[J]. Anal Chem, 1985, 57(7): 1449-1456.

[13] WEISBERG S. Applied Linear Regression[M]. NY: John Wiley & Sons, 1985.

[14] COOK R D, WEISBERG S. Residuals and Influence in Regression[M]. NY: Chapman and Hall, 1982.