

FT-NIR 光谱分析技术测定烟草中 总氮、总糖和烟碱

王家俊^①

(红河卷烟厂技术中心 云南省弥勒县桃园路 50 号 652300)

摘 要

应用傅里叶变换近红外(FT-NIR)光谱分析技术测定近 1000 个具代表性的烤烟样品的近红外光谱数据,采用 PLS1 数学方法建立了测定烤烟中总氮、总糖和烟碱含量的数学模型。通过对模型进行数理统计检验,在显著性水平为 5%的条件下,其测定结果与流动注射分析(FIA)技术测定的结果对比,两者不存在显著性差异。该分析技术已应用于现场快速测定烟草中总氮、总糖和烟碱的含量,结果令人满意。

关键词 傅里叶变换近红外光谱分析,烟草,总氮,总糖,烟碱。

中图分类号:O657.33

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2003)02-0181-05

1 前言

现代傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)分析技术具有样品前处理简捷、无损;分析速度快、稳定性好的特点,被广泛应用于农业、食品、石化、医疗等各个领域的现场分析^[1]。近些年以来,在烟草行业中的应用还处于起步阶段,测定烟草中的常规化学成分总氮、总糖和烟碱多数采用流动注射分析技术(FIA),难于实现常规化学成分的现场分析。为此,应用 IdentiCheck FT-NIR 分析系统(美国 PE 公司),通过一系列的探索与实验,建立了测定烟草中常规化学成分总氮、总糖、烟碱的数学模型,并应用于原料收购、打叶复烤生产等过程的现场分析,为全面评价原料的品质,以及为打叶配方的调整与优化,提供了更为完善、更为即时的数据支持。

2 实验部分

2.1 实验样品的选择与制备

由于烤烟为种植作物,在测定总氮、总糖、烟碱时,其烟样背景比较复杂,为了使模型在预测分析不同地区、不同等级、不同烤烟主要品种时有良好的适应性。在标样的选择上,基本上覆盖了全州植烟地区及部分其他专州(玉溪、曲靖)的各个等级和不同的烤烟品种(主要为红大、云 85、K326 等)近 1000 个实验样品。

烟样制成 40 目的粉末,烟末的粒径大小、均匀程度一致,水分含量相对稳定,一般控制在 12% 左右为宜。

2.2 主要实验设备及应用软件

FT-NIR 分析及 Quant⁺ V4.00 光谱数据定量分析软件(美国 PE 公司)。

Skalar SANPLUS 流动注射分析系统(荷兰 Skalar 公司),该分析系统主要应用于测定烤烟的

① 联系人,电话:(0873)6196095(办);(0873)6195366(宅);传真:(0873)6196095(办);E-mail:honghe@vip.163.com

作者简介:王家俊(1962—),男,云南省弥勒县人,红河卷烟厂技术中心工程师,从事光谱分析的研究与应用。

收稿日期:2002-11-07

总氮、总糖、烟碱等基础性质数据。

计算机(最好是用 P II-400 以上,内存不低于 128M)及相应的操作系统(windows95 或 windows98);用于建模的计算机要求具有良好的稳定性和可靠性。

SPSS 10.0 for windows 统计分析软件,应用于评价方法以及测定结果所涉及的数据处理。

2.3 采集标样光谱数据

使用 IdentiCheck FT-NIR 分析系统的采样杯及积分球(ICRA)附件,采集标样的漫反射近红外光谱数据,光谱图如图 1 所示。在采集光谱数据时,仪器的工作参数设置见表 1。

2.4 数学模型的建立

实验选择了近 1000 个烤烟样品作为建模标样,把采集到的近红外光谱与 FIA 测定的总氮、总糖和烟碱等基础数据,应用 Quant+ V4.00 光谱数据定量分析软件所捆绑的偏最小二乘(PLS1)数学方法分别建模,通过对模型的雏形进行逐步优化,最后获得了数理指标较为理想的数学模型见表 2,总氮、总糖和烟碱的标准值(Specified)与模型预测值(Estimated)的散点图分别为图 2—图 4。

表 1 仪器的工作参数

名称	参数设置
范围(Data Range)	10000—4000(cm^{-1})
间隔(Interval)	4(cm^{-1})
分辨率(Resolution)	8(cm^{-1})
扫描次数(Number of scan)	16(次)
光线类型(Beam Type)	Sample
数据类型(Data Type)	Ratio

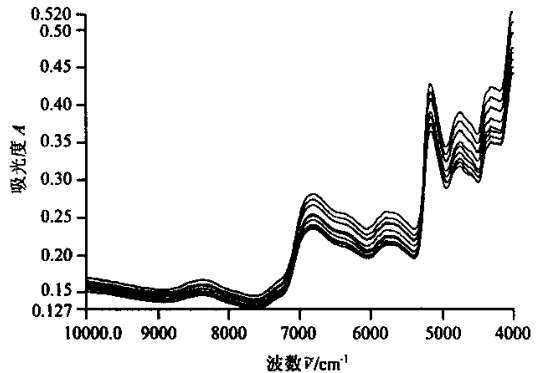


图 1 烤烟标样的近红外光谱图

表 2 总氮、总糖和烟碱等数学模型的有关数理指标

测定成分	模型中的标样数量	决定系数 (R^2)	估计标准误差 (SEE)	预测标准误差 (SEP)	平均值	预测范围 (%)
总氮	483	0.9704	0.0593	0.0617	2.179	1.40—2.90
总糖	435	0.9584	0.5942	0.6564	23.64	17.00—30.00
烟碱	617	0.9870	0.1156	0.1477	3.264	0.75—5.55

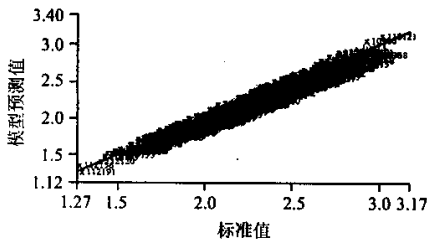


图 2 总氮的标准值(Specified)与模型预测值(Estimated)散点图

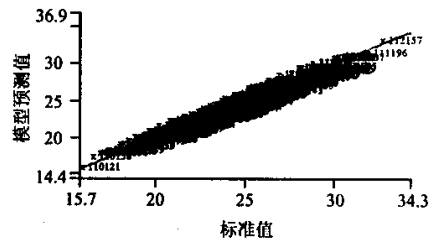


图 3 总糖的标准值(Specified)与模型预测值(Estimated)散点图

3 结果和讨论

3.1 光谱数据的采集

为了获得良好的光谱数据,应在稳定、严格的实验条件下进行采集,不同的扫描参数设置,采集到的光谱数据用于建模的效果就大不一样。在通常情况下,数据类型的设置“Ratio”优于“Single”,因为这种设置可以有效地扣除背景变化带来的影响。

在装载样品进样时,样品表面要平整,样品池中样品的厚度、实密程度要一致;装载样品及进样上机扫描时,要在最短的时间内完成;每扫描两个样品必须扫描一次背景,当环境温湿度,特别是湿度变化较大时,最好每做一个样品就扫描一次背景,若在低流速氮气吹扫的条件下进行采集光谱数据则最为理想。

3.2 光谱数据的数学预处理

对光谱数据(信号)进行必要的数学预处理以过滤噪音、保留有效信息,在定性分析中得到了广泛的应用,但在定量分析中最好是保留光谱数据完整的原始信息。在所建立的总氮、总糖和烟碱等数学模型中,其光谱数据都未经过任何数学预处理。在通常情况下,具体对标样的光谱数据采取何种数学预处理方法,应根据仪器自身状况以及分析对象的差异,并通过建模实验对比来进行选择。

3.3 数学模型的优化

进行建模时,应用专家系统帮助(Expert Assist),在全交互(Full-Cross)校验过程中可自动删除离群值(Outlier),并进行重复计算,有利于提高模型的质量。若存在另类奇异点(称坏杠杆点的值)导致偏最小二乘估计崩溃^[2],那么,请求专家系统帮助也无能为力,此时,只有再进一步挑选光谱数据。

当数学模型的雏形建立后,有必要进一步优化模型,剔除对回归分析影响较大的光谱数据,这类光谱一般具有较大的杠杆值及残差值。

3.4 数学模型的检验

除了从模型自身的基本数理指标(如残差分布、决定系数、估计标准误差和预测标准误差等)衡量数学模型的质量优劣外,对数学模型的实际预测能力,采取了模外检验评价的方法,进行大样本的分批抽样分析,总氮、总糖和烟碱等模型的预测样品均为 148 个,通过配对 T -检验的统计分析见表 3 和表 4,总糖模型的测定结果与 FIA 的检测结果,在显著性水平为 5% 时,两种

测定方法不存在显著性差异。总氮模型和烟碱模型的测定结果与 FIA 的测定结果存在较小的系统误差(分别是 0.10% 和 0.04%),通过校正处理后,在显著性水平为 5% 时,两种测定方法也不存在显著性差异。

从理论来说,FT-NIR 分析技术的准确性弱于提供基础性数据的数据的分析方法,但在误差允许(在化学分析中显著性水平通常为 5%)的条件下,两种分析技术测定结果不存在显著性差异,可以表明两种方法不存在系统误差。表 5 为两种分析技术的测定结果对照。

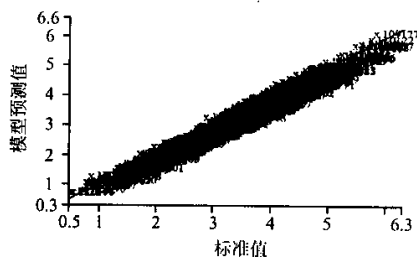


图 4 烟碱的标准值(Specified)与模型预测值(Estimated)散点图

表 3 配对样本的统计分析

成分	分析方法	平均值	样本容量	标准差
总氮	FIA	2.1180	148	0.2718
	FT-NIR	2.1224	148	0.3046
总糖	FIA	22.9811	148	3.0868
	FT-NIR	22.9178	148	3.2185
烟碱	FIA	3.4262	148	0.9602
	FT-NIR	3.4227	148	0.9650

应用上、中、下三个部位的烤烟样品分别进行 8 次检测, 预检验模型的测定精度, 精度实验的结果见表 6。由此可知, 总氮、总糖和烟碱等数学模型具有良好的测量精度。

表 4 配对样本的 t -检验

配对名称	配对差的平均值	配对差的标准差	t 值	显著性水平
总氮	-0.0043	0.0868	-0.6057	0.546
总糖	0.0633	0.8466	0.9098	0.364
烟碱	0.0035	0.1308	0.3267	0.744

表 5 FT-NIR 与 FIA 测定结果的比较

样品	总氮(%)			总糖(%)			烟碱(%)		
	FIA	FT-NIR	误差	FIA	FT-NIR	误差	FIA	FT-NIR	误差
01	1.64	1.64	0.00	25.80	25.20	-0.60	2.55	2.58	0.03
02	1.70	1.71	0.01	26.90	26.80	-0.10	2.15	2.19	0.04
03	1.85	1.82	-0.03	23.10	22.80	-0.30	3.06	3.00	-0.06
04	1.55	1.52	-0.03	27.50	27.20	-0.30	1.34	1.39	0.05
05	1.68	1.66	-0.02	25.50	25.40	-0.10	2.30	2.38	0.08
06	2.04	2.11	0.07	26.50	27.40	0.90	3.96	4.10	0.14
07	1.97	1.96	-0.01	24.90	24.90	0.00	3.82	3.86	0.04
08	2.21	2.22	0.01	19.50	18.90	-0.60	4.99	5.03	0.04
09	2.15	2.11	-0.04	21.10	20.70	-0.40	3.71	3.76	0.05
10	2.04	1.99	-0.05	25.00	24.60	-0.40	2.80	2.82	0.02

表 6 总氮、总糖和烟碱等数学模型测量精度的实验结果

 $(n=8, \%)$

测定次数	上部烤烟样品			中部烤烟样品			下部烤烟样品		
	总氮	总糖	烟碱	总氮	总糖	烟碱	总氮	总糖	烟碱
1	2.83	22.18	3.36	1.90	24.44	2.11	1.62	25.53	1.32
2	2.81	22.17	3.38	1.93	24.20	2.10	1.62	25.52	1.36
3	2.87	21.71	3.39	1.93	24.69	2.15	1.61	25.64	1.34
4	2.81	22.01	3.42	1.90	25.04	2.16	1.58	25.85	1.42
5	2.80	22.03	3.31	1.88	24.29	2.08	1.60	25.34	1.35
6	2.76	22.19	3.37	1.89	24.78	2.16	1.58	25.92	1.43
7	2.85	21.96	3.39	1.87	24.72	2.04	1.63	25.58	1.35
8	2.88	21.97	3.42	1.88	24.81	2.03	1.65	25.69	1.38
平均值	2.82	22.03	3.38	1.90	24.62	2.10	1.61	25.63	1.37
标准差	0.0396	0.1599	0.0355	0.0225	0.2855	0.0515	0.0242	0.1870	0.0387
RSD	1.40	0.73	1.05	1.18	1.16	2.45	1.50	0.73	2.82

4 结论

应用实践表明: FT-NIR 分析技术完全可应用于现场快速测定烟草中的常规化学成分总氮、总糖和烟碱, 且能满足生产现场质检质控的需求。

致 谢 烤烟标样及其基础性质数据由本厂质量监督检测站全面负责提供, 特此致谢!

参考文献

- [1] 汪尔康主编. 21 世纪的分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 87.
- [2] 梁逸曾, 俞汝勤主编. 分析化学手册: 化学计量学[M]. 第 2 版. 第十分册. 北京: 化学工业出版社, 2000. 215.

Determination of Total-Nitrogen, Total-Sugar and Nicotine in Tobacco by FT-NIR Spectrometry

WANG Jia-Jun

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

Abstract

NIR spectra of near 1000 representative tobacco samples were measured by FT-NIR spectrometry. The mathematical models for the determination of total-nitrogen, total-sugar and nicotine were established with PLS1. By statistical significance test, the results of determination were compared with those of FIA and there is no significant difference between them at 5% level. The method has been applied to the determination of total-nitrogen, total-sugar and nicotine in tobacco samples.

Key words FT-NIR Spectrometry, Tobacco, Total-Nitrogen, Total-Sugar, Nicotine.

田 万万数据
WANFANG DATA