

FT-NIR 光谱法同时测定烟草根、茎、叶中的氮、磷、氯和钾

王家俊, 罗丽萍, 李 辉, 杨 勇

(红河卷烟厂产品中心, 云南省弥勒县桃园路 652300)

关键词:傅里叶变换近红外光谱法; 偏最小二乘法; 烟草; 氮; 磷; 氯; 钾

摘要:应用傅里叶变换近红外(FT-NIR)光谱法测定了 1210 个具代表性的烤烟各个生长期的根、茎、叶样品的近红外光谱数据, 并采用偏最小二乘法(PLS)分别对实验数据进行处理, 建立了预测根茎和烟叶氮、磷、氯和钾等主要营养元素含量的校正模型。通过对模型进行数理统计检验, 在显著性水平大于 5% 的条件下, 其预测值与测定值不存在显著性差异。

中图分类号:TS411.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1002-0861(2004)12-0024-04

Simultaneous Determination of N, Cl, P and K in Tobacco by FT-NIR Spectrometry

WANG JIA-JUN, LUO LI-PING, LI HUI, and YANG YONG

Products Research Center, Honghe Cigarette Factory, Mile 652300, Yunnan, China

Keywords: FT-NIR Spectrometry; PLS; Tobacco; N; Cl; P; K

Abstract: The calibration models for predicting the contents of N, Cl, P and K in tobacco root, stalk and leaves with NIR spectrography were established by processing the data collected from FT-NIR spectra of 1210 representative samples during various growing stages with PLS method. The statistical results showed that there was no significant difference between the predicted and found values when the level of significance was over 5%.

一般认为, 氮、磷、氯和钾等都是烤烟中的重要营养元素, 对烤烟的生长、产量和质量均有很大的影响^[1], 追踪烤烟各个生长时期根、茎、叶营养元素含量的变化, 对于提高烤烟的生长品质有着十分重要的意义。烟叶中这些营养元素含量的测定, 一般采用原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)^[2,3]和流动注射分析方法(FIA)^[4,5]。然而, 这些方法的样品前处理费工耗时, 且需用较多的分析设备, 分析费用高, 难以进行大批量样品的快速分析。傅里叶变换近红外(FT-NIR)光谱法具有样品前处理简捷、分析速度快、稳定性好、精度高的特点, 一张近红外光

谱中含有丰富的理化信息, 应用建立的近红外数学模型可以同时预测未知样品的多种成分或性质, 如近年来我厂已应用 FT-NIR 光谱法同时测定烟草中总氮、总糖和烟碱的含量^[6], 现场控制烤烟收购的内在质量。本文介绍的是应用 FT-NIR 光谱和偏最小二乘(PLS)法^[7]建立预测烤烟各个生长时期根茎叶氮、磷、氯和钾含量校正模型的方法, 旨在为研究烤烟的生长品质提供快速的分析手段。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集与制备

烟叶样品采集于 2003 年 5~9 月红河州烤烟基地, 分别在团棵期、旺长期和成熟期进行采集, 采集的烤烟品种包括 K326、云 85、云 87、红大和 V2。共采集 1210 个样品(表 1), 每个品种各占 1/5。将采集的根、茎和烟叶样品于 105℃ 杀青 15min, 然后在 60~70℃ 下烘至样品含水率在 12% 左右, 粉碎, 过 60 目筛, 样品装

作者简介:王家俊(1962-), 学士, 红河卷烟厂产品中心工程师, 主要从事光谱分析的研究与应用。电话:0873-6196095; E-mail: honghe@vip.163.com

收稿日期:2004-03-22 **修回日期:**2004-07-16

责任编辑:刘立全

入密封袋中,常温下避光贮存。

1.2 主要实验设备及应用软件

Nicolet Antaris™ FT-NIR 光谱仪、RESULT™ 集成软件和 TQ Analyst 6.2 光谱数据处理软件(美国 Thermo Nicolet 公司);Skalar SAN^{PLUS} 流动分析仪(荷兰 Skalar 公司);AA800 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司);ICP-AES 等离子发射光谱仪(美国 Leeman 公司);SPSS 11.5 for windows 统计分析软件(美国 SPSS 公司)。

1.3 光谱数据的采集

采集前,先调用 RESULT™ 集成软件编写采集流程,再设置仪器工作参数。本试验设置的仪器工作参数为:光谱扫描范围(Data Range):10000 ~ 4000cm⁻¹;分辨率(Resolution):8 cm⁻¹;扫描次数(Number of scan):72 次(所需时间约 35s)。而后于恒温(25℃)恒湿(相对湿度 65%)的条件下,开机预热 Antaris™ FT-NIR 光谱仪 2h。将制好的粉末样品置于 5cm 石英杯中,装样量控制在石英杯容量的一半左右,并用压样器轻轻压平,即可上机采集光谱数据。

1.4 氮、氯、磷和钾的测定

采用 Skalar SAN^{PLUS} 流动分析仪测定样品中氮和氯的含量^[4,5],采用 AA800 原子吸收光谱仪和 ICP-AES 等离子发射光谱仪分别测定样品中钾和磷的含量^[2,3]。

1.5 建立模型

应用 TQ Analyst 6.2 光谱数据处理软件中的 PLS 法,将采集的根、茎和烟叶样品的近红外光谱数据与其相应的氮、氯、磷和钾等的测定数据分别进行拟合建模。

表 1 烟草根、茎、叶样品个数

Table 1 Samples of Root, stalk and leaf of tobacco

采样时期	根	茎	烟叶
团棵期	30	-	50
	50	-	60
旺长期	90	90	210 ^①
	80	80	180 ^①
成熟期	70	70	150 ^①
合计	320	240	650

注:①上、中、下部位烟叶样品各占 1/3。

2 结果与讨论

2.1 建模训练集样品的选择

在选择建模的训练集样品时,应充分考虑样品含量分布、组成及结构的代表性和样品基体的一致性,代表性越广,所建立的模型的适应能力也就越强。倘若组成、结构特征和样品基体存在较大的差异,就必须考

虑分类建模,以获得较为准确的预测结果^[8]。据此,对各个品种进行均衡采样,其目的就是使各个品种的样品在模型中分布均匀,以保证所建模型在预测这 5 个烟草品种样品的氮、磷、氯和钾含量时有良好的适应性。根茎和烟叶的近红外光谱图(图 1、图 2)似乎都很相似,但通过采用化学模式识别-判别分析方法^[9]对其进行分类处理后发现,根、茎光谱相似,但与烟叶却存在明显的差异。所以,将根、茎样品合并为一个训练集,烟叶样品作为另一个训练集分别进行建模。

2.2 光谱数据的采集

为了获得较高质量的光谱数据,应在严格的实验条件下采集光谱数据,仪器的工作参数设置应保持一致,并定期对仪器进行校验,一般情况下,每次分析时,均可调用自动校验程序让仪器自检。此外,还要做到:①样品杯中样品的密实程度要一致;②从装载样品到上机扫描,整个过程应在最短的时间内完成;③每扫描 2 个样品应扫描一次背景,以获得信噪比高的光谱数据;④在时间允许的情况下,尽量增加扫描次数,以提高光谱的信噪比,这样要比后期对光谱数据进行预处理的效果理想。

2.3 光谱数据的预处理

对光谱数据进行必要的平滑和求导等数学预处理,其目的是过滤噪声、提高信噪比,消除基线飘移的

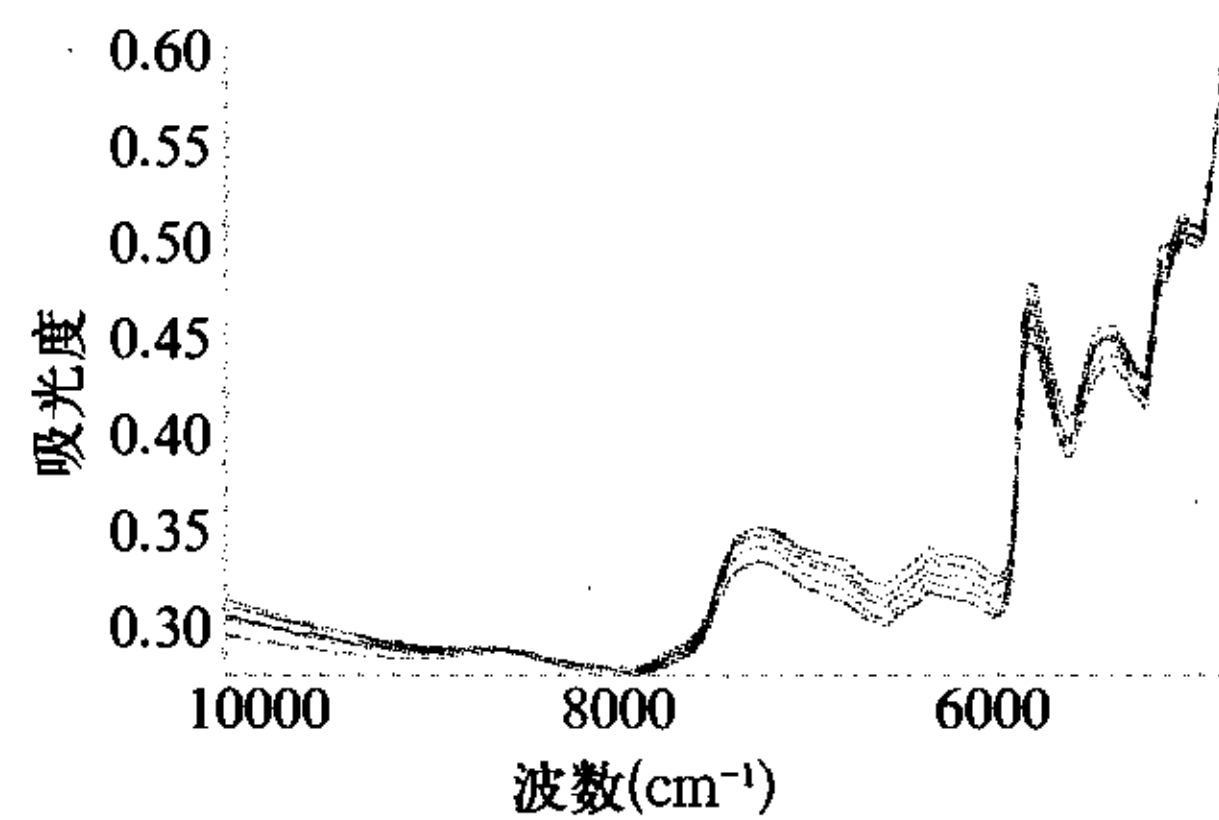


图 1 烟草根、茎的近红外漫反射光谱图

Fig. 1 NIR diffusion reflectance spectra of root-stalk of tobacco

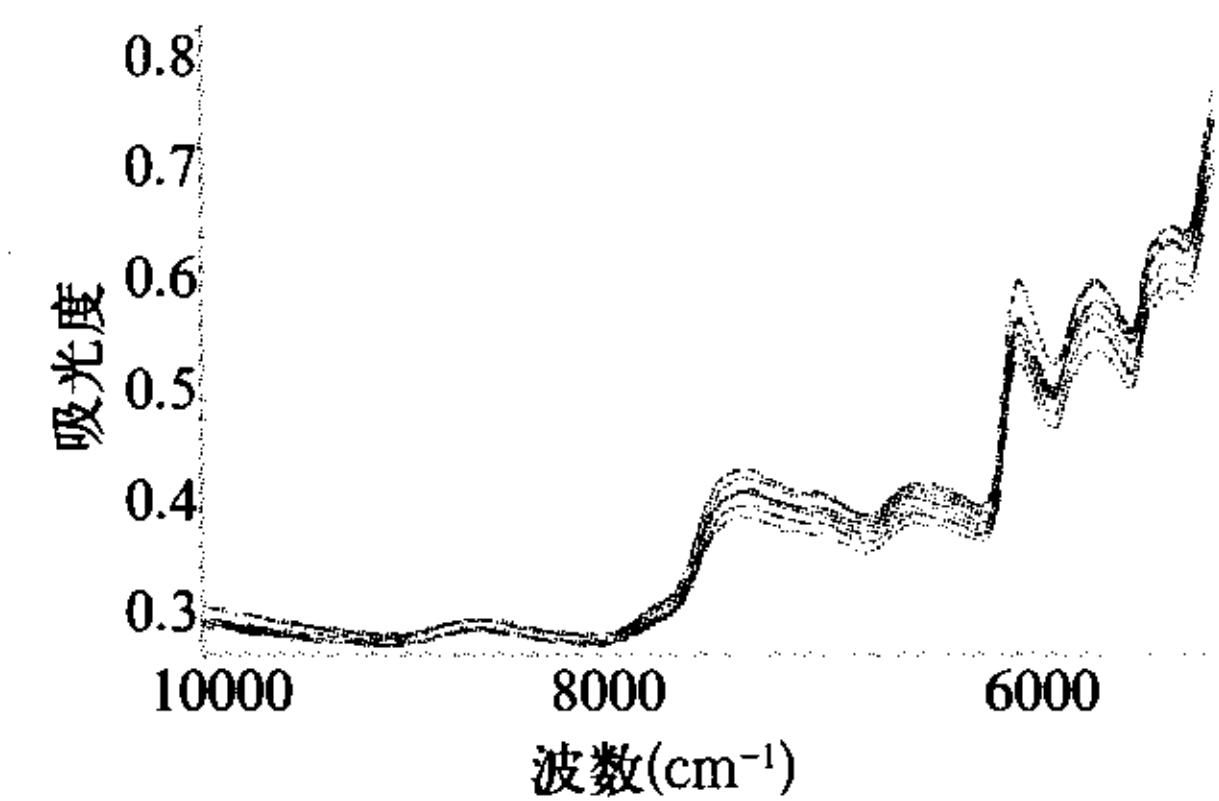


图 2 烟叶的近红外漫反射光谱图

Fig. 2 NIR diffusion reflectance spectra of tobacco leaf

干扰,优化光谱信息^[10]。从本实验的建模效果来看,Norris 导数滤波(Norris derivative filter)优于 Savitzky-Golay 平滑滤波;二阶求导优于一阶求导;二阶导数光谱与 Norris 导数滤波法相结合,可获得理想的建模效果。需要指出的是,采用 Norris 导数滤波时,应根据建模对象的差异慎重选择段长(Segment length)和段间距(Gap between segments)。另外,虽然光谱数据处理软件会建议选择最佳数据波段,但对不具有近红外活性的成分如钾元素来说,只有选择相对较宽的波段才能得到理想的(通过间接的相关关系)建模效果。

2.4 模型的优化与检验

当校正模型的雏形建立后,必须进一步优化模型,优化模型是一个重复运算模型的过程,其目的是剔除异常值(Outlier)^[11],直到获得最佳数理指标的校正模型。异常值是指远离模型整体的测量数据,对模型的回归分析影响较大,这类数据一般具有较大的杠杆值(Leverage)和残差值,较为方便的是,通过 TQ Analyst 软件提供的诊断功能,采用交互效验(Cross-validation)的建模方法,便可剔除这类异常数据。

通过交互校验建立的校正模型,从模型本身的数理指标(表 2),如残差分布、相关系数(Correlation coefficient)和预测误差(RMSECV)等便可衡量模型预测能力的优劣^[12]。此外,可采用独立校验集验证所建模型的预测能力,即另外分别随机抽取根茎和烟叶样品(样本容量不低于 30 个)作为独立校验集,应用建好的模型对其氮、氯、磷和钾含量进行预测,其预测值与测定结果采用 SPSS 11.5 for windows 统计分析软件进行配对 t-检验。统计分析结果(表 3 和表 4)表明,在 5% 显著性水平下,不存在显著性差异。表 5 为采用 FT-NIR 光谱法和上述仪器分析方法对另外抽样的根茎和烟叶样品的氮、氯、磷和钾含量的预测值和测定结果对比。可见,本实验建立的模型具有较好的预测效果。

采用 AntarisTM FT-NIR 光谱仪和校正模型对同一根、茎和烟叶样品分别进行 8 次测定,结果(表 6)显示,AntarisTM FT-NIR 光谱仪和校正模型具有良好的测量精度。

2.5 模型的应用与维护

应用 AntarisTM FT-NIR 分析系统的集成软件(Result-Integration)将建好的校正模型编入分析流程,然后通过分析系统的操作软件(Result-Operation)调出相应的分析流程,即可进行未知样品的氮、氯、磷和钾的同时测定,通常情况下,1h 可分析 60 个样品。

模型投入应用后,必须对模型的适应性适时进行校验,采用独立校验集验证是一种比较可靠、灵活的评

价方法,可以随时对模型的适应性进行评价。通常,在模型使用 1~2 年后,可采集一批具有代表性的样品(至少 30 个)作为独立校验集,应用 FT-NIR 光谱法和 FIA、AAS、ICP-AES 等方法分别测定其相应化学成分的含量,然后进行统计评价,其目的是删除原校正模型中不适应的光谱数据,增加欠缺的光谱数据,优化模型,使模型始终保持良好的适应状态。

表 2 根茎和烟叶氮、氯、磷和钾等校正模型的有关数理指标
Table 2 Statistics results for calibration models

类别	模型名称	样本数量	预测误差 (RMSECV)	预测范围 (%)
根茎	氮	514	0.0860	0.80 ~ 2.30
	氯	512	0.0450	0.14 ~ 1.35
	钾	533	0.1063	0.50 ~ 2.80
烟叶	氮	619	0.1062	0.90 ~ 4.80
	氯	580	0.0968	0.70 ~ 1.85
	磷 ^①	432	0.186	1.00 ~ 2.70
	钾	621	0.2162	1.10 ~ 5.80

注:① $\times 10^{-3}$,下同。

表 3 配对样本的统计分析

Table 3 Paired samples statistics

类别	成分	分析方法	平均值 (%)	样本容量 (个)	标准差 (%)
根茎	氮	YC/T 161 - 2002	1.4891	33	0.41871
		FT-NIR	1.4964	33	0.41122
	氯	YC/T 162 - 2002	0.7009	33	0.29017
		FT-NIR	0.7061	33	0.29153
钾	AAS	1.6473	33	0.72160	
	FT-NIR	1.6455	33	0.70280	
烟叶	氮	YC/T 161 - 2002	2.3803	32	0.88650
		FT-NIR	2.3637	32	0.91920
	氯	YC/T 162 - 2002	1.2603	32	0.27540
		FT-NIR	1.2591	32	0.26090
	磷 ^①	ICP-AES	1.7752	30	0.51876
		FT-NIR	1.7640	30	0.48398
	钾	AAS	3.0327	33	1.4634
FT-NIR		3.0294	33	1.4476	

表 4 配对样本的 t-检验

Table 4 Paired samples t-test

类别	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
根茎	氮	-0.0073	0.0630	-0.6636	0.5117
	氯	-0.0052	0.0271	-1.0938	0.2822
	钾	0.0018	0.0632	0.1653	0.8697
烟叶	氮	0.0166	0.0726	1.2908	0.2063
	氯	0.0012	0.0659	0.1055	0.9166
	磷 ^①	0.0112	0.1699	0.3615	0.7204
	钾	0.0033	0.1511	0.1267	0.9000

表5 烟叶和根茎样品 N、Cl、P、K 含量 FT-NIR 光谱法预测值与 FIA、AAS 和 ICP-AES 方法测定结果比较 (n=9)

Table 5 Comparison of N, Cl, P, K content of tobacco leaf and root-stalk with FT-NIR and FIA, AAS, ICP-AES (n=9)

类别	样品 编号	氮(%)		氯(%)		钾(%)		磷 ^①	
		YC/T 161 - 2002	FT- NIR	YC/T 162 - 2002	FT- NIR	AAS	FT- NIR	ICP- AES	FT- NIR
烟叶	1#	3.60	3.50	1.79	1.86	4.65	4.86	1.2300	1.1002
	2#	1.79	1.72	1.13	1.06	1.32	1.23	0.9510	1.1246
	3#	2.34	2.27	1.49	1.40	2.19	2.12	1.4660	1.3679
	4#	1.93	1.90	1.24	1.19	1.98	1.94	1.6200	1.4707
	5#	3.31	3.29	1.36	1.46	3.73	3.75	1.3780	1.4980
	6#	1.14	1.14	0.84	0.89	1.47	1.37	1.5410	1.5795
	7#	1.81	1.84	1.23	1.27	2.80	2.66	1.4720	1.6438
	8#	2.59	2.65	1.36	1.36	3.06	3.06	2.7420	2.6032
	9#	2.84	2.92	1.53	1.49	3.30	3.43	2.5480	2.6799
根茎	1#	0.91	0.94	0.34	0.30	0.81	0.85	-	-
	2#	1.25	1.26	0.95	0.93	1.78	1.82	-	-
	3#	1.34	1.40	0.43	0.43	0.62	0.61	-	-
	4#	1.68	1.68	0.97	0.96	1.33	1.44	-	-
	5#	1.80	1.73	0.66	0.65	1.99	2.07	-	-
	6#	1.89	1.88	1.19	1.17	2.20	2.10	-	-
	7#	1.93	1.95	0.23	0.22	2.33	2.30	-	-
	8#	1.56	1.54	0.51	0.52	0.99	1.03	-	-
	9#	2.16	2.09	0.90	0.92	2.74	2.77	-	-

表6 根茎和烟叶校正模型的预测精度

Table 6 The precision test for calibration models (n=8)

测定 次数	根 茎			烟 叶			
	氮(%)	氯(%)	钾(%)	氮(%)	氯(%)	磷 ^①	钾(%)
1	1.89	1.01	2.01	2.72	1.52	1.516	3.21
2	1.87	0.98	2.00	2.75	1.5	1.523	3.23
3	1.88	1.03	1.98	2.69	1.49	1.496	3.19
4	1.91	1.02	1.99	2.74	1.50	1.517	3.22
5	1.91	1.00	2.05	2.73	1.48	1.520	3.19
6	1.88	1.02	2.03	2.72	1.47	1.529	3.18
7	1.92	0.99	2.01	2.67	1.51	1.495	3.24
8	1.93	0.97	1.99	2.68	1.48	1.522	3.17
平均值	1.90	1.00	2.01	2.71	1.49	1.51	3.20
标准差	0.0217	0.0212	0.0231	0.0292	0.0169	0.0117	0.0250
RSD%	1.14	2.12	1.15	1.07	1.13	0.77	0.78

(上接第 23 页)

38 Matsit A, Strouthopoulos G, Barbayiannis N, et al. Phosphorus fertilization impact on the yield and heavy metal concentration of tobacco variety KS82 [C]. Agro.-Phyto.Groups, CORESTA

3 结论

总之,采用 FT-NIR 光谱法同时测定烟草根茎和烟叶中的氮、氯、磷和钾含量,样品前处理简单、无损,分析速度快,精度高,具有广阔的应用前景。

致谢:样品氮、氯、磷和钾含量的基础数据由红河卷烟厂质量监督检测站提供,特此致谢!

参考文献

1 D Layten Davis, Mark T Nielsen. 国家烟草专卖局科技教育司, 中国烟草科技信息中心组织翻译. 烟草——生产, 化学和技术(第 1 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 75 - 82.

2 Meyer G A, Kelihier P N. An overview of analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[M]. VCH Publishers Inc. New York, NY. 1992. 473 - 505.

3 贺与平, 崔娅, 王淑华, 等. ICP - AES 法同时测定烟草中 16 种元素[J]. 理化检验(化学分册), 2001, 37(11): 510 - 511, 516.

4 YC/T 161 - 2002 烟草及烟草制品 总氮的测定 连续流动法 [S].

5 YC/T 162 - 2002 烟草及烟草制品 氯的测定 连续流动法 [S].

6 王家俊. FT-NIR 光谱分析技术测定烟草中总氮、总糖和烟碱 [J]. 光谱实验室, 2003, 20(2): 181 - 185.

7 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 125 - 127.

8 冯新沪, 史永刚. 近红外光谱及其在石油产品分析中的应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2002. 178 - 187.

9 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 196 - 198.

10 梁逸曾, 俞汝勤. 化学计量学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 85 - 96.

11 梁逸曾, 俞汝勤. 分析化学手册(第十分册, 第 2 版): 化学计量学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 211 - 213.

12 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 170.

Congress, 2001.

39 Miele S, Barbayiannis N, Bargiacchi E, et al. Phosphate application and tobacco heavy metal leaf concentrations. Results of the 3-year E. U. funded 96/T/35 project in Italy and Greece[C]. Agro.-Phyto Groups, CORESTA Congress, 2002.