

# 在线近红外光谱(NIR)快速测定烟草化学成分

覃 鑫

(四川烟草工业有限责任公司西昌分厂,四川 西昌 615042)

**【摘要】**本文就近红外光谱分析技术应用于测定卷烟生产在线烟草样本化学成分作了研究,建立了烟草总糖、还原糖、总植物碱、氯、总氮五项化学成分的校正模型。从各化学成分的模型来看,决定系数很高,模型相关性好。对模型进行验证,分析模型预测结果与连续流动分析结果间无显著差异。模型可以在生产中使用。

**【关键词】**近红外光谱;烟草;在线;校正

**【中图分类号】**O657.33 **【文献标识码】**A **【文章编号】**1673-1891(2010)01-0052-03

## 1 引言

目前近红外光谱分析(NIR)技术广泛应用于化学、石油、食品、医药等行业,近年来快速地进入烟草领域。近红外光谱分析技术是一项二次开发应用技术,其应用的关键是建立相关的数学模型,在线检测数学模型的建立与工厂原料、产品、工艺状况有密切关系;较常规分析法近红外光谱分析技术具有简便快速、无污染以及样品的非破坏性并可在重复大批量多组分同时检测的优点,在烟草化学分析中有很大的应用发展潜力;应用近红外光谱分析(NIR)技术测定在线烟草化学成分,将成为卷烟工厂对烟草产品内在成分检测和控制的主要技术手段。

## 2 原理与方法

### 2.1 测试的原理

当检测光源投向烟草样品时,将在其表面和内部产生漫反射,经检测器即得到该样本的近红外漫反射的吸收光谱。由于不同样品的成分不同,对近红外吸收也不同,经一阶导数预处理后,将近红外反射光谱和样品的化学成分关联,用偏最小二乘法(PLS)建立模型。

建立分析模型的主要过程如下:①在检测点采样;②同时用近红外光谱仪扫描在线样本的近红外光谱;③用连续流动仪测试被扫描过的样品的化学成分含量,作为标准值;④用偏最小二乘法(PLS)建立样本的近红外光谱与各化学成分含量的关系模型。依据该定量模型,计算出未知同类型近红外光谱样品相应的化学成分含量。

### 2.2 实验目的

扫描在线烟丝样本的光谱信息;同时测试对应样本的总糖、还原糖、总植物碱、氯、总氮作为标准值,用光谱信息与总糖、还原糖、总植物碱、氯、总氮五种化学成分数据关联,建立数学模型。

### 2.3 仪器设备、测试方法和条件

近红外光谱仪:德国BRUKER公司的Marix-E在线用傅立叶变换近红外光谱仪(配TE-InGaAs检测器),光谱分辨率 $8\text{cm}^{-1}$ ,光谱采集范围: $4000\text{cm}^{-1}\sim 12000\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为64次,IBM笔记本电脑,OPUS定量分析软件。

Skalar-San<sup>++</sup>连续流动分析系统(荷兰Skalar公司),用于检测烟草样本的总糖、还原糖、总植物碱、氯、总氮五种化学成分数据。按照行业标准方法<sup>[7]</sup>对化学值进行测试。

### 2.4 采样及样品制备

实验材料为4个牌号13规格的制成烟丝,采样点位于制丝工段烘丝后加香前的一条水平传输带上,扫描的同时开始均匀采集(5次)被扫描后的烟丝作为样本(扫描结束采样结束)。样品采集将烟丝样品在 $40^\circ\text{C}$ 下烘2个小时后粉碎,粒度60目以上,作为化学分析的样品。

## 3 结果与讨论

### 3.1 在线烟草样品近红外光谱的采集

总糖、还原糖、氯、总氮用150个样本建立数学模型,总植物碱用90个样本建立数学模型。

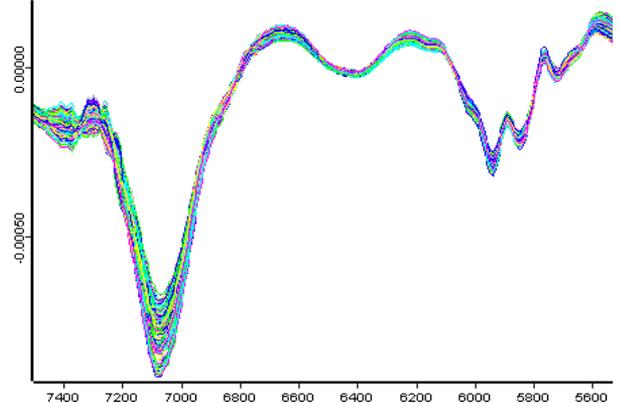


图1 样本红外光谱图

### 3.2 各项目定量分析模型的交叉检验相关图

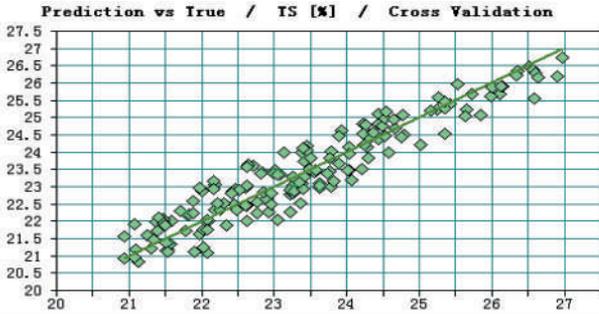


图2 总糖交叉检验的相关图

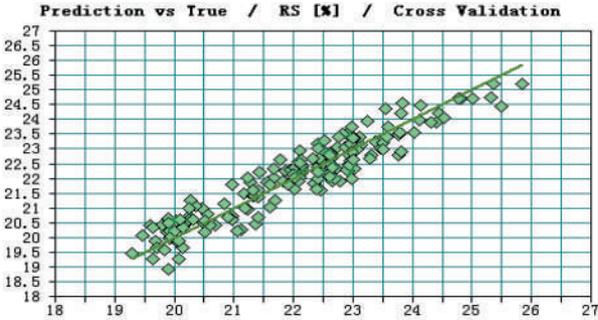


图3 还原糖交叉检验的相关图

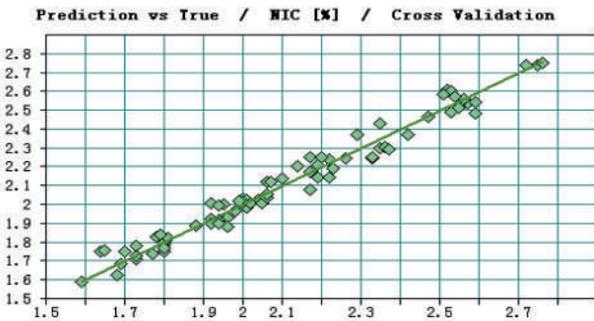


图4 总植物碱交叉检验的相关图

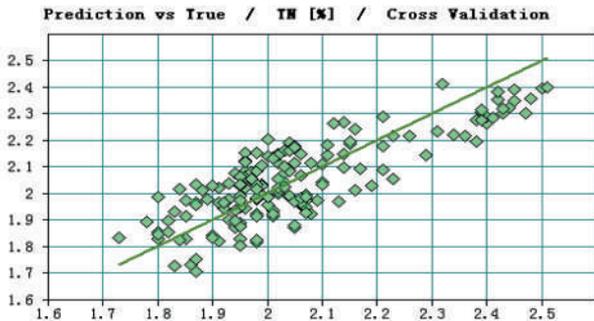


图5 总氮交叉检验的相关图

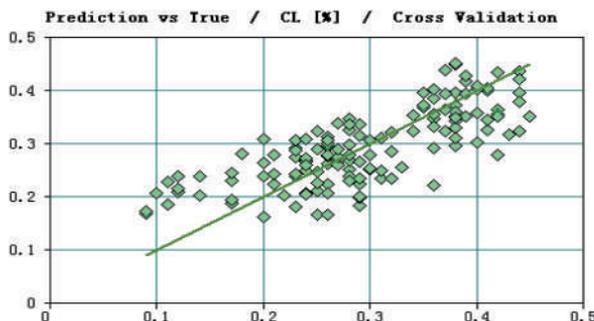


图6 氯交叉检验的相关图

### 3.3 在线烟草近红外定量模型的评价和检验

用OPUS定量分析软件中的QUANT-2建立定量分析模型。近红外反射光谱和样本的化学成分关联,经一阶导数预处理采用偏最小二乘法(PLS)建立数学模型。用决定系数( $R^2$ )、交叉校验均方误差参数优化模型,并以“决定系数( $R^2$ )”、“均方差(RMSECV)”、“模型的预测均方差(RMSEP)”和“分析值预测值相对误差(E)”四个参数作为模型评价指标进行考察;“决定系数( $R^2$ )”越大、“均方差(RMSECV)”越小,模型的“预测标准差(RMSEP)”和“分析值预测值相对误差(E)”越小,表明近红外反射光谱和样本的化学成分的相关性越强,预测值与真实值越接近,定量分析模型越可靠。指标定义为:

$$R^2 = \left( 1 - \frac{\sum (Differ_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{N_c}} \quad (2)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (y - \hat{y})^2}{N_T}} \quad (3)$$

$$E(\%) = \frac{1}{M_T} \times \left( \sum_{i=1}^{M_T} \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \right) \times 100\% \quad (4)$$

其中:  $Differ_i$ 表示第*i*个样品的分析值和交叉证实测定值之差,  $N_c$ 是训练集样本数,  $N_T$ 为测试集样本数,  $y$ 分析值,  $\hat{y}$ 模型预测值,  $M_T$ 外部验证样本数。

表1 模型的“决定系数( $R^2$ )”和“均方差(RMSECV)”

| 模型的成分 | 样品数量 | 决定系数( $R^2$ ) | 均方差(RMSECV) |
|-------|------|---------------|-------------|
| 总糖    | 150  | 93.77         | 0.368       |
| 还原糖   | 150  | 92.36         | 0.425       |
| 总植物碱  | 90   | 97.30         | 0.0297      |
| 氯     | 150  | 85.26         | 0.0457      |
| 总氮    | 150  | 89.62         | 0.0625      |

本研究共对4个牌号13规格150(总植物碱90)个样本的烟丝做了实验,样本在生产线上抽取,具有很强的代表性,涵盖了在产的所有产品;实验所用的傅立叶变换近红外光谱仪,采用定量分析专用积分球,可消除样品紧密程度引起的不均匀性,适合烟丝在线动态跟踪分析的要求。从建模的参数看(表1),总糖、还原糖、总植物碱、氯、总氮测定的决定系数( $R^2$ )分别为:93.77, 92.36, 97.30, 85.26, 89.62, 决定系数都很高;氯的决定系数相对其它成分较低,是因为配方后制成烟丝是由不同“等级”、“年限”、“产地”烟丝混合而成,导致氯的差别缩小,氯这个指标本身较低,且最高和最低差别(极差)较小所造成的。均方差(RMSECV)分别为:0.368、0.425、0.0297、0.0457、0.0625,均方差非常小。模型

的检验(表2)采用外部3个牌号5个规格的15个独立样本,模型的预测标准差(RMSEP)为:0.401、0.460、0.031、0.028、0.035,都很低,分析值预测值相对误差(E):2.15、2.30、1.96、2.87、2.02,均在5%以内,表明预测值与分析值很接近,无显著差异。所有考察指标的参数值与国内文献资料报道的数据基本相当,能够满足在线分析测试的误差要求。本研究的对象是在线制成烟丝,这种混合烟丝对各指标均有平均效应,导致预测范围相对较窄,但这是

和工厂的原料、配方好、产品分布相一致的,符合工厂在线监测控制要求。

### 4 结论

应用傅立叶近红外变换技术,建立了常规化学成分数学模型,模型可用于卷烟过程在线烟丝质量检测和现场监测控制。应用中须依据原料、产品和配方的变化及时对模型进行维护与优化,进一步扩充建模样本数量,提高样本的代表性和模型的稳定性。

表2 预测均方差(RMSEP)和相对误差(E)

| 编号    | 总糖(%) |       | 还原糖(%) |       | 总植物碱(%) |       | 氯(%) |       | 总氮(%) |       |
|-------|-------|-------|--------|-------|---------|-------|------|-------|-------|-------|
|       | 绝对差   | 相对差   | 绝对差    | 相对差   | 绝对差     | 相对差   | 绝对差  | 相对差   | 绝对差   | 相对差   |
| 1#    | 0.23  | 1.11  | 0.05   | 0.24  | 0.02    | 1.02  | 0.01 | 3.23  | 0.01  | 0.51  |
| 2#    | 0.29  | 1.49  | 0.62   | 3.19  | 0.00    | 0.00  | 0.01 | 1.56  | 0.02  | 1.07  |
| 3#    | 0.03  | 0.16  | 0.34   | 1.80  | 0.01    | 0.52  | 0.03 | 2.91  | 0.02  | 1.01  |
| 4#    | 0.09  | 0.46  | 0.06   | 0.30  | 0.03    | 1.52  | 0.05 | 4.27  | 0.06  | 3.08  |
| 5#    | 0.36  | 1.87  | 0.14   | 0.78  | 0.08    | 4.62  | 0.01 | 0.53  | 0.09  | 4.55  |
| 6#    | 0.11  | 0.54  | 0.04   | 0.21  | 0.07    | 3.91  | 0.03 | 4.92  | 0.00  | 0.00  |
| 7#    | 1.08  | 4.87  | 0.28   | 1.40  | 0.03    | 1.28  | 0.01 | 2.86  | 0.01  | 0.51  |
| 8#    | 0.91  | 4.14  | 0.42   | 2.16  | 0.03    | 1.78  | 0.01 | 1.56  | 0.09  | 4.74  |
| 9#    | 1.06  | 4.57  | 1.09   | 4.94  | 0.01    | 0.52  | 0.10 | 4.72  | 0.09  | 5.00  |
| 10#   | 0.91  | 3.80  | 1.07   | 4.57  | 0.11    | 4.76  | 0.01 | 3.70  | 0.02  | 1.07  |
| 11#   | 0.09  | 0.34  | 1.14   | 4.48  | 0.03    | 1.32  | 0.02 | 0.87  | 0.09  | 4.92  |
| 12#   | 0.76  | 3.44  | 0.14   | 0.67  | 0.04    | 2.06  | 0.01 | 1.27  | 0.01  | 0.56  |
| 13#   | 0.03  | 0.13  | 0.04   | 0.18  | 0.01    | 0.53  | 0.08 | 4.76  | 0.02  | 1.08  |
| 14#   | 0.40  | 1.61  | 1.17   | 4.92  | 0.02    | 1.08  | 0.02 | 3.57  | 0.01  | 0.58  |
| 15#   | 0.86  | 3.75  | 1.01   | 4.61  | 0.07    | 4.52  | 0.01 | 2.38  | 0.03  | 1.65  |
| E(%)  |       | 2.15  |        | 2.30  |         | 1.96  |      | 2.87  |       | 2.02  |
| RMSEP |       | 0.401 |        | 0.460 |         | 0.031 |      | 0.028 |       | 0.035 |

### 注释及参考文献:

[1]严衍禄,近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005.

[2]王东丹,李天飞,吴玉萍,等.近红外光谱分析技术在烟草化学分析上的应用研究[J].云南大学学报(自然科学版),2001,23(2):135-137.

[3]王芳,陈达,邵学广,等.小波变换和偏最小二乘法在烟草常规成分预测中的应用[J].烟草科技,2004(3):31-34.

[4]何智慧,练文柳,陈亚,等.光谱采集方式对AOTF-近红外光谱技术分析烟草主要化学成分的影响[J].分析试验室,2005,24(6):24-28.

[5]马翔,温亚东,王毅,等.傅立叶变换近红外光谱仪在制丝线上的应用[J].烟草科技,2006(1):22-24.

[6]段焰青,周红,王明锋,等.粒度对烟末总糖、总氮和烟碱含量NIR预测值的影响[J].烟草科技,2005(7):22-23.

[7]《YC/T 160-2002 烟草及烟草制品 总植物碱的测定 连续流动法》、《YC/T 161-2002 烟草及烟草制品 总氮的测定 连续流动法》、《YC/T 159-2002 烟草及烟草制品 水溶性糖的测定 连续流动法》、《YC/T162-2002 烟草及烟草制品 氯的测定连续流动分析法》.

[8]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.

[9]蒋锦锋,李莉,赵明月.应用近红外检测技术快速测定烟叶主要化学成分[J].中国烟草学报,2006(4):12.

[10]乐俊明,陈鹰,丁映.近红外光谱分析法测定烟草化学成分[J].贵州农业科学,2005,33(3):62-63.

[11]马翔,王毅,温亚东,等.FT2NIR光谱仪测定烟草化学成分不同谱区范围对数学模型影响的研究[J].光谱(下转79页)

- [3]胡坚波.中国移动通信发展现状和趋势[J].世界电信,2006(1):41-43.  
[4]刘薇.移动通信基站电磁辐射投诉问题的产生、传播与控制[J].消费导刊,2008(2):222.  
[5]农村移动通信市场的细分和营销策略分析——以吉安市为例[J].商场现代化,2007(516):144-145.

## A SWOT-PEST Analysis on the Mobile Communication Industry Development of Northeast Sichuan with Langzhong City as an Example

YANG Fan, CHEN Tao, ZHANG Xing

(*Institute of Regional Economics, China West Normal University, Nanchong, Sichuan 637009*)

**Abstract:** Modern computer technology is applied in many fields growing in breadth and depth with its continuous development. At the same time, it highlights the feature of combination with other technologies increasingly. Modern communication is no exception and with modern computer technology, becomes a major driving force of modern economy development. This paper analyzed the mobile communication development of Langzhong City briefly based on SWOT-PEST analysis in order to explore the developing situation, industrial status and problems of northeast Sichuan mobile communication in regional economics construction. And put forward countermeasures as a reference for the future development of northeast Sichuan mobile communication industry.

**Key words:** Mobile communication Technology; Regional economics; SWOT-PEST

---

(上接54页)

学与光谱分析, 2004(4):444-446.

## Rapid Determination of Chemical Constituents of Tobacco Samples with Online Near-infrared(NIR) Spectroscopy

QIN Xin

(*Xichang factory, Sichuan Tobacco Industry Co., Xichang, Sichuan 615042*)

**Abstract:** Rapid determination of chemical constituents of tobacco samples with online near-infrared(NIR) is investigated. Five kinds of calibration models, which correspond to total sugar, reducing sugar, total plant alkali, chlorine, nitrogen, respectively, are constructed. All the models show high determination coefficients and good correlation. No significant differences exist between the predicted values and measured values from flow analysis, indicating that these models are feasible in practice.

**Key words:** Near-infrared spectroscopy; Tobacco; Online; Calibration