

# 近红外光谱技术检测烟草薄片主流烟气中的焦油和烟碱

张鼎方<sup>1</sup>, 于 静<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>福建中烟工业有限责任公司, 厦门 361021; <sup>2</sup> 厦门烟草工业有限责任公司, 厦门 361022

**摘要:** 为了建立快速检测烟草薄片主流烟气中焦油和烟碱的方法, 实验利用红外光谱采集了 204 个烟草薄片样品光谱, 将光谱与相应薄片样品焦油与烟碱释放量数据对应, 建立了烟草薄片主流烟气中焦油和烟碱释放量的预测模型, 并用 22 个校正集样品对模型采用留一 (leave-one-out) 交叉验证法进行了验证和优化。结果表明: 建立的焦油和烟碱释放量预测模型的交叉验证相关系数 (R) 分别为 0.94 和 0.95、均方差 (RMSECV) 分别为 0.55 和 0.023, 均达到要求, 烟气中烟碱释放量预测值与标准值的平均相对偏差为 4.1%, 烟气中焦油释放量的平均相对偏差为 4.59%, 确定了焦油和烟碱的最佳预测模型, 该近红外数学模型预测薄片烟气中烟碱和焦油的释放量都具有很好的准确性。

**关键词:** 烟草薄片; 近红外光谱; 主流烟气

中图分类号: TS452

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.032

## Detection of Tar and Nicotine in Mainstream Smoke of Reconstituted Tobacco Based on Near-infrared Spectroscopy

ZHANG Ding-fang<sup>1</sup>, YU Jing<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>China Tobacco Fujian Industrial Co., LTD, Xiamen 361021, China; <sup>2</sup>Xiamen Tobacco Industrial Co., LTD, Xiamen 361022, China

**Abstract:** In order to establish rapid detection method of tar and nicotine content in mainstream smoke of reconstituted tobacco, near-infrared spectroscopies of 204 samples were collected and the near infrared prediction model was established. By using the leave-one-out cross validation method for modeling. The results showed that sample correlation coefficient (R) of tar and nicotine was 0.94 and 0.95 and the mean square error (RMSECV) was 0.55 and 0.023 respectively, near-infrared spectroscopy was compared with the conventional standard testing methods, the best prediction model was thus determined. The results showed that near-infrared spectrum technology can more accurately determine the release quantity of tar and nicotine in mainstream smoke of tobacco slice.

**Key words:** reconstituted tobacco; near-infrared spectroscopy; mainstream smoke

烟草薄片也叫再造烟叶, 具有可塑性强, 充分利用烟草资源的优点<sup>[1,2]</sup>。卷烟中加入烟草薄片不但能节约烟叶原料, 降低生产成本; 还能改善卷烟的理化指标, 提高卷烟的内在品质, 降低卷烟的焦油和烟碱释放量, 而卷烟烟气中烟碱和焦油释放量是目前烟草行业评价烟气安全性的极其重要的指标。近年来, 烟草薄片因其化学组分可控可调而越来越受到卷烟企业重视, 对烟草薄片的品质就有了更高的要求, 而烟草薄片烟气中焦油和烟碱释放量对烟草薄片产品品质的影响极为重要, 烟草薄片的焦油和烟碱释放量的测定, 需先将薄片卷成烟支再进行测定, 测试环境要求高, 过程复杂, 速度慢, 分析成本高。

近红外光谱技术具有分析过程高效、无损、无污染的特征, 成为最近一二十年发展得很快且非常引人关注的光谱分析技术之一, 其主要是有机极性分子的倍频与合频吸收光谱, 是反映 C-H、S-H、N-H、O-H 及 C=O 等化学键的信息, 因此能够得到分子的结构、组成、状态的信息。烟草薄片中的总氮含量与其在主流烟气中的焦油和烟碱释放量成一定正相关, 适用于近红外分析技术。在烟气分析方面, Di Luzio C 首先应用扫描剑桥滤片的方式建立了烟碱、焦油和水分的近红外预测模<sup>[3]</sup>, 王志国等也通过吸烟机抽吸后, 用近红外扫描剑桥滤片的方式建立了烟碱释放量的校正模型<sup>[4]</sup>, 王家俊等建立焦油和烟碱的近红外校正模型<sup>[5]</sup>。这些方法并没有实现近红外快速检测的优点。本文应用烟草薄片烟末近红外光谱与烟草薄片烟气中焦油和烟碱释放量进行拟合建

立相关的校正模型,研究并建立一种更适合的近红外快速检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

2013~2014年生产的烟草薄片样品226份(福建中烟工业有限责任公司提供)。

恒温恒湿箱(德国宾得公司,型号:KBF300);20孔道转盘吸烟机(德国HB公司,型号:RM200A);Antaris™ FT-NIR光谱仪(Thermo Fisher公司);GC色谱仪(美国安捷伦公司,型号:Agilent 6890)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 卷烟样品制备方法

每一样品按1.0 mm宽度切丝,选取200~300 g薄片丝,充分混匀后取100 g烘干后制成过40目筛粉末,其余薄片丝每次称取约0.7 g,分别用卷烟打烟器卷制成薄片烟支,采用同种醋酸纤维滤嘴,烟支长度84(20+64) mm,烟纸为该品牌专用卷烟纸,定量28 g/m<sup>2</sup>,透气度60 cu。卷制过程中,烟支单支重根据其烟丝填充值(根据行业标准YC/T 152-2001<sup>[6]</sup>)进行调整。

#### 1.2.2 主流烟气焦油和烟碱标准值的测定方法

烟草薄片焦油和烟碱释放量测定分别根据GB/T19609-2004<sup>[7]</sup>、GB/T 23355-2009<sup>[8]</sup>测定。

#### 1.2.3 光谱采集方法

采集条件:设置扫描背景,分辨率:8 cm<sup>-1</sup>,扫描次数:72次,波数范围:10000~3799 cm<sup>-1</sup>。

将制备后的薄片烟末样品装入样品杯中,压平,利用积分球漫反射采样系统采集其近红外光谱,每个样品共做八次光谱采集,将八次光谱图合并计算出平均光谱作为该烟末样品的最终谱图。204个薄片烟末样品用于建立近红外光谱模型,22个样品用于验证光谱模型的准确性和灵敏度。

#### 1.2.4 建立校正模型

选择波数范围4200~7700 cm<sup>-1</sup>,作为建模谱区,采用偏最小二乘法(PLS)把采集的近红外漫反射光谱与标准方法测定的薄片焦油和烟碱释放量的标准值,应用留一(leave-one-out)交叉验证法进行建模,通过校正集样品的均方差(RMSECV)和交叉验证相关系数(R),作为指标优化光谱预处理方法和模型参数,确定最佳预测模型<sup>[9]</sup>。

#### 1.2.5 模型异常值的剔除

建立近红外定量分析模型一个重要环节就是异常值剔除,而通俗说异常值即为偏离模型整体较严重的的数据。主要有两种,一种是测定的标准值误差较大,通过残差分析,可以很容易的剔出来。另一种异常值,也可以叫作强相关点,其所对应的光谱缺少代表性,严重偏离模型整体的平均光谱,建模过程中所表现出的杠杆值很大,可是残差值不大。剔除这种强相关点,一种方法是通过杠杆值来考察其对模型的影响,结合杠杆值与残差值等指标进行综合判断;另一种方法是通过相应马氏距离,设定一个显著性水平值,来剔除这种异常光谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 谱区范围的选择及光谱数据预处理

从薄片烟末原始光谱图(图1)来看,样品近红外吸收光谱在3800~8000 cm<sup>-1</sup>区域信号较强,信息量丰富。原始光谱中存在着诸多可能产生的影响,为了能够提取当中包含的主要有效特征信息,提高模型的预测精度,实验对原始光谱分别采用多元信号修正(Multiplicative Signal Correction)、标准正态变换(SNV)两种方式及采用一阶导数和二阶导数结合Savitzky Golay(SG)平滑滤波(段长9;段间距5)和Norris导数滤波(段长9;段间距5)等多种方式相结合对光谱进行预处理,多组不同组合的预处理方式对模型的预测结果产生了不同效果的影响。其中应用多元信号修正,并采用二阶导数结合Norris平滑滤波进行预处理的方式产生的效果相对较好。通过光谱预处理优化了薄片焦油和烟碱释放量的校正模型,结果见表1。综合模型的各项参数,最终确定采用如下方式对光谱进行预处理,所获得的结果最理想:一、通过多元信号修正(MSC)最大的弱化了样品不均匀带来的差异;二、采用段长为11、间隔为7的Norris Derivative滤波平滑光谱,可有效消除高频噪音,保留有用的低频信息;三、采用二阶微分处理,可以很好去除基线漂移的影响,获得比原始光谱更清晰的光谱轮廓变化和更高的分辨率,并最终确定了选择波数范围4213~7816 cm<sup>-1</sup>作为建模谱区。

### 2.2 近红外光谱模型的建立

利用TQ Analyst 7.1软件,采用偏最小二乘法<sup>[10]</sup>(PLS)将204个薄片样品的近红外光谱和相应的烟气焦油、烟碱检测值进行对应拟合,优化烟草

表 1 烟气中的焦油和烟碱不同预处理相关参数比较

Table 1 Comparison of related parameters of tar and nicotine in mainstream smoke of reconstituted tobacco

	烟碱 Nicotine			焦油 Tar		
	R	SEC%	SEP%	R	SEC%	SEP%
First derivative + SG	0.8712	3.2137	4.3378	0.8544	4.1375	4.5535
First derivative + Norris	0.9398	1.4216	1.8945	0.9301	1.4427	1.4687
Second derivative + SG	0.8933	4.0102	4.7463	0.8824	4.1231	4.5521
Second derivative + Norris	0.9441	1.4378	1.6312	0.9379	1.4654	1.4741
Second derivative + MSC + Norris	0.9532	1.1026	1.2654	0.9423	1.1533	1.2322
Second derivative + SNV + Norris	0.9493	1.2175	1.5917	0.9264	1.1974	1.2331

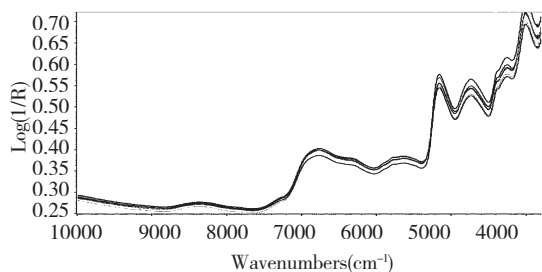


图 1 烟丝样品的近红外原始光谱

Fig. 1 Original spectrum of tobacco samples

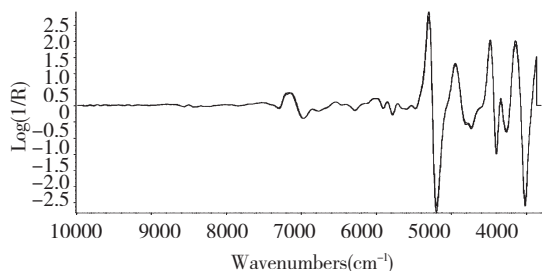


图 2 烟丝样品预处理后的近红外光谱

Fig. 2 Pretreatment spectrum of tobacco samples

薄片的近红外定量分析校正模型,然后分别对各个模型进行交叉验证,通过考察交叉验证相关系数( $R$ )和交叉验证均方差(RMSECV),检验所建立预测模型的预测能力。从表2焦油和烟碱校正模型的数理指标可以看出:烟草薄片烟气中焦油和烟碱预测模型的相关系数和均方差都不错,其中烟碱的校

正模型要好于焦油的校正模型。

为了验证预测模型的准确性,实验将22个薄片烟末采集光谱,并利用所建立的预测模型测试其烟碱和焦油,并对比分析了预测值和实测值的差异。从表3中可看出,烟气中烟碱预测值与标准值的相对偏差最大的为10.53%,22个样品的相对偏差平均值为4.1%;而焦油的相对偏差都小于10%,22个样品的相对偏差平均值为4.59%。所以,薄片烟气中烟碱和焦油释放量的近红外数学预测模型的准确性满足卷烟企业快速检测的要求。

### 2.3 精密度试验

随机选取一个薄片样品,经制样后,分别进行7次装样并扫描,将该样品的光谱图导入近红外模型,得到该样品的烟气中焦油、烟碱释放量,并算出7次扫描预测结果的相对平均偏差分别为0.12和0.21,烟气中焦油和烟碱的系统精密度RSD分别为1.74%和1.13%,均小于5%。上述实验结果表明:通过建立的近红外模型预测烟草薄片的焦油、烟碱释放量结果的重复性、准确性和精密度完全满足实验要求。

## 3 结论

以上结果表明:应用近红外模型可以快速准确地预测烟草薄片烟气中的焦油和烟碱释放量,该方法具有快速、无损、操作简便等优点,测试结果准确

表 2 焦油和烟碱校正模型的数理指标

Table 2 Data index of the NIR correction models

模型 Models	主成分数 PLS	校正系数 $R$	RMSEC	交叉校正系数 Intersect $R$	RMSECV	预测范围 Prediction range (mg/g)
烟碱 Nicotine	9	0.9568	0.0215	0.9489	0.0231	0.12 ~ 0.48
焦油 Tar	10	0.9435	0.5131	0.9376	0.5477	4.10 ~ 8.05

表3 模型外部验证预测值与标准值的比较

Table 3 Model external test comparison of the predicted values and the standard values

样品序号 No.	烟碱 Nicotine (mg/g)			焦油 Tar (mg/g)		
	标准值 Standard	预测值 Prediction	相对偏差 Relative deviation (%)	标准值 Standard	预测值 Prediction	相对偏差 Relative deviation (%)
1	0.15	0.16	6.67	6.05	5.92	2.15
2	0.14	0.13	7.14	5.43	5.21	4.05
3	0.24	0.25	4.17	6.47	6.73	4.02
4	0.36	0.37	2.78	4.53	4.19	7.51
5	0.41	0.39	4.88	5.34	5.56	4.12
6	0.36	0.36	0.00	7.08	6.84	3.39
7	0.27	0.25	7.41	4.65	4.32	7.10
8	0.26	0.26	0.00	5.66	5.87	3.71
9	0.17	0.16	5.88	5.47	5.64	3.11
10	0.38	0.37	2.63	5.38	5.26	2.23
11	0.35	0.38	8.57	6.21	6.01	3.22
12	0.22	0.21	4.55	6.78	6.24	7.96
13	0.19	0.17	10.53	7.31	7.22	1.23
14	0.34	0.34	0.00	4.75	4.39	7.58
15	0.31	0.31	0.00	4.62	4.27	7.58
16	0.44	0.42	4.55	5.81	5.99	3.10
17	0.23	0.22	4.35	6.03	6.42	6.47
18	0.33	0.34	3.03	6.43	6.18	3.89
19	0.21	0.23	9.52	5.58	5.31	4.84
20	0.24	0.24	0.00	5.32	5.24	1.50
21	0.29	0.28	3.45	6.37	6.87	7.85
22	0.18	0.18	0.00	6.24	6.51	4.33
平均值 Average	4.10	4.59				

可靠,很适用大批量烟草薄片样品的快速测定。该技术可应用于烟草薄片生产过程中的快速测定,结合在线近红外技术可在薄片生产中实现在线检测,满足薄片生产现场质检质控的需求。

#### 参考文献

- 1 Qiu Y (邱晔). Report of development tendency of tobacco sheet of China. *Sci Res, HK* (科学研究月刊, 香港), 2006, 12:186-188.
- 2 Han WJ (韩文佳), Zhao CS (赵传山). Development status of paper-process reconstituted tobacco. *Heilongjiang Pulp & Paper* (黑龙江造纸), 2007, 4:47-49.
- 3 Di Luzio C, Morzilli S, Cardin Me E. Rapid near infrared reflectance analysis of mainstream smoke collected on cam-

bridge filter padea. *Beitrage Zar Tabckforschung International*, 1995, 16:171-184.

- 4 Wang ZG (王志国), Qian XC (钱晓春), Du W (杜文), et al. Determination of nicotine the mainstream smoke collected on cambridge filter pads by fourier Transform near infrared spectrometry. *physical and chemical inspection* (理化检验-化学分册), 2008, 44:134-138.
- 5 Wang JJ (王家俊), Liang YC (梁逸曾), Wang F (汪帆). Simultaneous determination of tar, nicotine and carbon monoxide in smoking by partial least squares and fourier transform near infrared transmission spectrometry. *Anal Chem* (分析化学), 2005, 33:793-797.
- 6 YC/T 152-2001. Cigarette-determination of Filling Power of Cut Tobacco. Beijing: Standards Press of China, 2002.

(下转第 340 页)