

近红外光谱法测定烤烟中磷酸根含量的研究

章平泉^① 杜秀敏 王春玲 赵明

(江苏中烟工业公司淮阴烤烟厂品质管理处 江苏省淮安市一品梅路 32 号 223002)

摘 要 基于烟草样品的近红外漫反射光谱和化学计量学的方法,建立了烤烟中磷酸根的近红外数学模型。结果表明,该数学模型外部验证的平均相对误差在 10% 以内,说明模型的准确性和稳定性均很好,可以用来快速、准确、无污染地测定烤烟中磷酸根的含量。

关键词 近红外漫反射光谱, 磷酸根, 烤烟。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2008)02-0244-05

1 前言

烤烟吸收的磷主要是正磷酸态的磷酸根离子,以 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子为主。研究表明^[1],烤烟根系吸收 H_2PO_4^- 的点位比吸收 HPO_4^{2-} 的点位多 10 倍。但烤烟吸收 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 离子的多少在很大程度上同生长土壤环境的 pH 有关。由于磷为主动吸收,所以凡是影响烤烟代谢的因素都会显著影响烤烟对磷的吸收,例如低温、缺氧或加入代谢抑制剂均会显著降低根系对磷的吸收。另外磷在烤烟早期根系发育和增强抗逆性方面有重要作用,因此,测定烤烟中的磷酸根的含量对烟草种植具有重要的意义。

近红外(NIR)光谱主要是有机分子的倍频与合频吸收光谱,物质分子中的 C—H、N—H、O—H 和 C=O 等基团的基频振动的倍频与合频吸收在近红外区,信息含量丰富,因此近红外技术比较适合于分析与这些基团有直接或间接关系的成分(例如烟草中氯、钾等化学成分)^[2,3],其突出优点是分析速度快、精度高,稳定性好。因此通过化学计量学的方法,建立烤烟中磷酸根的近红外数学模型,可达到快速地测定烤烟中磷酸根的含量,降低检测成本的目的,对日常分析检测具有重要意义。目前还没有这方面的研究报道,本文利用近红外漫反射光谱(NIRS)技术建立了烤烟中磷酸根含量的数学模型,并对模型进行外部验证,得到了较好的效果。

2 实验部分

2.1 仪器

德国 Bruker 公司 MPA 傅里叶变换近红外光谱仪,采样附件为内径 10cm,采样窗口 2cm 的镀金漫反射积分球,直径 9cm 的石英样品杯及配套样品旋转器和 800g 的压样器。AA3 连续流动分析仪(德国布朗-卢比公司)。

2.2 材料

采集云南、贵州等地的新鲜烤烟,共 60 份,其中 50 份为校正集样品,10 个份预测集样品,磷酸

^① 联系人,电话: (0517) 83553136; E-mail: pingquion@yahoo.com.cn

作者简介:章平泉(1978—),男,江西省临川县人,硕士,助理工程师,主要从事烟草化学分析研究工作。

收稿日期:2007-12-21;接受日期:2008-01-08

根含量范围0.0587%—0.2172%。

2.3 分析方法

2.3.1 化学值测定

取一定量的烟叶原料, 置于烘箱中(于40℃) 2.0h 后, 冷却到室温, 旋风粉碎机粉碎, 过80 目筛, 封口保存。按行业标准(YC/T 31-1996 烟草及烟草制品试样的制备和水分测定烘箱法) 对烟叶样品进行水分测定; 按行业(连续流动法 测定烟草中磷酸根含量的征求意见稿) 测定烤烟中磷酸根的含量。

2.3.2 近红外光谱测定

扫描光谱范围11000—4000cm⁻¹, 光谱分辨率8cm⁻¹, 扫描次数为64 次。每个样品进行两次谱图扫描, 取平均光谱参与建模。

2.3.3 数学模型的建立

采用OPUS 软件中QUANT-2 定量分析软件包进行烤烟中磷酸根数学模型的建立, 并对模型进行优化, 包括选择最佳光谱预处理方法, 最佳谱区范围和最佳主成分维数, 在确定上述参数的同时对模型进行外部检验和精密度试验。

3 结果与讨论

3.1 烤烟的近红外谱图

为获得较好的光谱数据, 实验中每扫描完一个样品就做一次背景扫描。图1 为样品在11000—4000cm⁻¹光谱范围内, 烤烟样品的原始吸收光谱。由图1 可知烟草样品光谱排列比较紧密, 光谱与光谱之间的相似性较强, 采集到的光谱信息量较大。

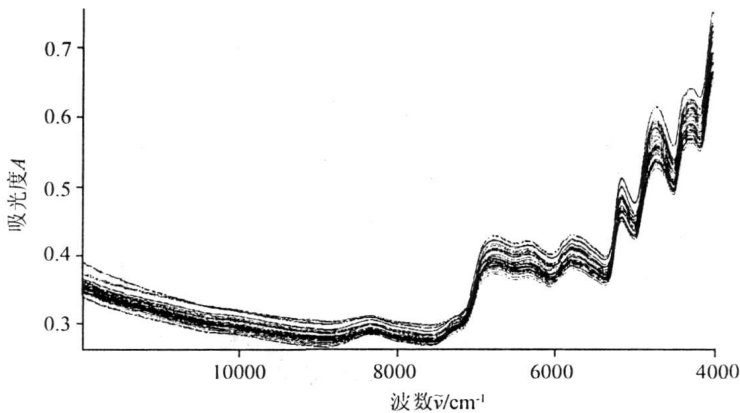


图 1 不同烤烟烟叶样品的近红外漫反射光谱

3.2 判别模型“优劣”的根据

判别模型“优劣”的根据是利用模型内部交叉检验, 即每次剔除一个样品后, 用其他样品建立模型, 并预测该样品, 直到所有样品都被剔除并预测过。考察预测值与化学值计算出的决定系数 r^2 和均方差(RMSECV)。

决定系数(r^2) 和均方差(RMSECV) 的计算公式^[4]如下:

$$r^2 = \left(1 - \frac{\sum (\text{Differ}_i)^2}{\sum (y_i - y_m)^2} \right) \times 100$$

$$\text{RMSECV} = \frac{\sqrt{\sum (\text{Differ}_i)^2}}{M}$$

其中: Differ_{*i*}——第 *i* 个样品的化学值与交叉验证测定值之差, *y_i*——第 *i* 个样品的化学分析值, *y_m*——所有样品化学分析值的平均值, *M*——样品的总数。从上述公式中可知, 在模型优化过程中, 对同一样品集的相同组分的决定系数(*r*²) 越大, 均方差(RMSECV) 越小, 表示采用化学计量法(即偏最小二乘法) 建模提取的有效信息与待分析组分的相关性越好, 因此, 对于同一组样品集所测成分模型的优劣由决定系数(*r*²) 和RMSECV 决定。

3.3 不同的光谱预处理方法对模型的影响

在 4000—9000cm⁻¹ 谱区内, 烟草近红外光谱有独特的吸收, 信息含量丰富, 但由于近红外光谱分析是从复杂、重叠、变动的光谱中提取微弱信息, 其分析难度相当大, 实现近红外光谱分析的前提是采用化学计量学方法建立光谱特征与待测组分之间的关系。采用不同的光谱预处理方法可以消除或减小近红外漫反射光谱中的随机误差和某些系统误差^[4], 因此, 分别采用一阶导数、二阶导数、消除常数偏移量、最小-最大归一化、一阶导数+ 减去一条直线和矢量归一化对样品光谱进行预处理, 择最优者采用 PLS 法建立校正模型。以交叉验证误差均方根RMSECV 为指标, 用留一法交叉验证选择最佳 PLS 主因子数。不同光谱预处理方法结果如表 1 所示。

表 1 不同的光谱预处理方法对近红外模型的影响

指标	模型参数	一阶导数	二阶导数	消除常数偏移量	最小-最大归一化	一阶导数+ 减去一条直线	矢量归一化
	<i>r</i> ²	84. 07	92. 84	83. 85	77. 56	85. 39	78. 64
磷酸根	RMSECV	0. 0171	0. 0114	0. 0172	0. 0202	0. 0163	0. 0197
	Rank	11	10	13	12	11	14

① Rank: 维素, 指偏最小二乘法(PLS) 的主因子数。

从表 1 可知, 对于同一组建模样品, 采用不同的光谱预处理方法其结果之间有一定的差别, 说明不同的光谱预处理方法对模型的精度有很大的影响, 就磷酸根而言, 采用二阶导数预处理光谱结果相对其他方法较好, 因为采用导数处理法可以降低或消除光谱的平移和旋转误差^[5], 综合模型的各个参数, 最终采用二阶导数, 维数 10 为磷酸根光谱的预处理方法。模型的结果如图 2 所示。

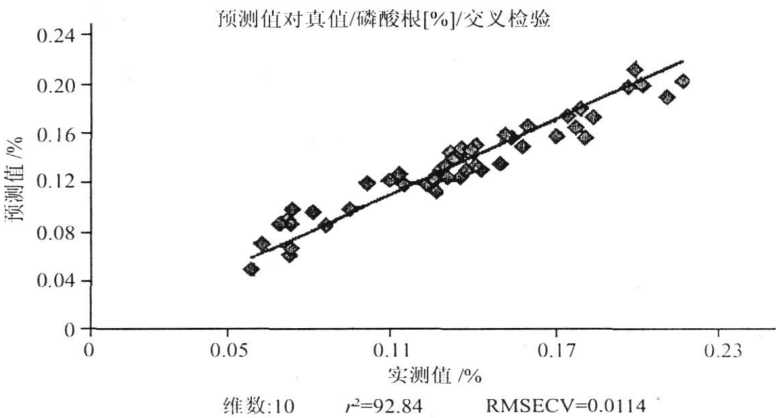


图 2 烤烟中磷酸根样品校正集近红外预测值与实测值散点图

3.4 不同谱区范围对模型的影响

不同的谱区范围包含了不同特征基团的光谱信息, 并由 3.3 结果可知, 在确定光谱预处理方法

后, 考察 5 个不同谱区范围对磷酸根的近红外数学模型的影响, 结果如表 2 所示。

从表2 可知, 不同的谱区范围对近红外模型的优劣有很大的影响, 综合模型各个参数, 最终得到烤烟中磷酸根模型的最佳谱区范围为 9002. 5—6098. 1 cm^{-1} 和5450. 1—4597. 7 cm^{-1} 两段光谱区域。

3. 5 近红外数学模型的外部验证

随机抽取 10 份已知磷酸根含量的烤烟样品, 用已建立的近红外数学模型进行外部检验, 将预测值与化学值进行比较, 结果如表3 所示。从表 3 中可知烤烟中磷酸根的绝对误差最大的为0. 0392(5 号样品), 其他的均在 0. 02 以内, 所有样品平均相对误差为 8. 41%, 说明近红外数学模型预测的准确度接近化学方法。

表 3 近红外数学模型外部验证结果

样品序号	磷酸根含量(%)			
	化学值(%)	预测值(%)	绝对误差	相对误差(%)
1	0. 1998	0. 1964	0. 0034	- 1. 71
2	0. 1359	0. 1264	0. 0095	- 7. 01
3	0. 1542	0. 1552	0. 0010	0. 64
4	0. 1518	0. 1420	0. 0099	- 6. 49
5	0. 1258	0. 0866	0. 0392	- 31. 12
6	0. 1743	0. 1723	0. 0020	- 1. 14
7	0. 1804	0. 1940	0. 0136	7. 56
8	0. 1809	0. 1570	0. 0239	- 13. 22
9	0. 1108	0. 1274	0. 0166	14. 95
10	0. 1374	0. 1378	0. 0004	0. 31
平均相对误差(%)			8. 41	

3. 6 精密度试验

随机抽取一个烤烟样品, 连续扫描7 次, 用建立的近红外模型预测磷酸根的含量并求出相应的绝对误差和相对误差, 结果如表4 所示。由表 4 可知, 样品的各项磷酸根含量的绝对误差较好, 相对误差最大的为 9. 29%, 其他的均在 5% 范围内, 说明磷酸根的近红外数学模型精密度较好。

表 4 近红外数学模型精密度试验结果

样品序号	磷酸根含量(%)			
	化学值(%)	预测值(%)	绝对误差	相对误差(%)
1	0. 1374	0. 1410	0. 0036	2. 58
2	0. 1374	0. 1502	0. 0128	9. 29
3	0. 1374	0. 1372	0. 0002	- 0. 18
4	0. 1374	0. 1398	0. 0024	1. 73
5	0. 1374	0. 1456	0. 0082	5. 94
6	0. 1374	0. 1391	0. 0017	1. 21
7	0. 1374	0. 1404	0. 0030	2. 16

4 结论

运用近红外光谱法建立了烤烟中磷酸根的近红外数学模型, 并考察了不同的光谱预处理方法和光谱范围的选择对近红外模型的影响, 同时对模型进行了内部交叉验证、外部检验和精密度试验。结果表明, 采用不同的光谱预处理方法和不同的谱区范围对近红外数学模型的优劣有很大的影

表 2 不同谱区范围对磷酸根近红外数学模型的影响

谱区范围 (cm^{-1})	决定系数 (r^2)	内部交叉验证均方差 (RMSECV)
9002. 5—4246. 7	84. 55	0. 0168
9002. 5—4597. 7	90. 27	0. 0133
7502. 1—4246. 7	75. 92	0. 021
7502. 1—4597. 7	78. 9	0. 0196
9002. 5—6098. 1	92. 84	0. 0114
5450. 1—4597. 7		

响,模型的外部预测值与化学测定值相吻合,可以达到快速测定磷酸根含量的目的,具有一定的实用价值。但由于建模样品相对较少,磷酸根含量范围还不够宽,有待于今后不断的扩充样品数量,并不断对模型进行维护,以便进一步提高模型的精度、准确性和使用范围。

参考文献

- [1] 周冀衡,小平,王彦亭等.烟草生理与生物化学[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1996.192.
- [2] 吴瑾光.近红外傅立叶变换红外光谱技术及应用(上)[M].北京:科学技术文献出版社,1994.251.
- [3] 王国庆,王芳,陈达等.近红外光谱技术用于复杂植物样品中无机离子测定的新方法[J].光谱学与光谱分析,2004,24(12):1540—1542.
- [4] 严衍禄,赵龙莲.近红外光谱分析基础与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2005.146.
- [5] 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,2006,12(2):8—12.

Study on Determination Phosphate in Cigarette by Near Infrared Reflectance Spectroscopy

ZHANG Ping-Quan DU Xiu-Min WANG Chun-Ling ZHAO Ming

(Quality Management Department of Huaiyin Cigarette Factory, China Tobacco Jiangsu Industrial Corporation,
Huai'an, Jiangsu 223002, P.R. China)

Abstract The phosphate content in flue-cured tobacco was determined by the near infrared spectroscopy with a mathematical model of phosphate in flue-cured tobacco. The average relative error of the model external verification of the phosphate was within 10%. The model was accurate and stable and could be used to determinate the phosphate content accurately in flue-cured tobacco without pollution in short time.

Key words Near Infrared Reflectance Spectroscopy, Phosphate, Flue-Cured Tobacco.

这真是令人啼笑皆非——重大发明创造被视为“旧货”！

欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊

在20世纪的科技成就中,激光可算是重大发明创造之一。第一台激光器是1960年由美国物理学家梅曼(见《邮票上的科学家——佼佼者之路》中之M4)研制出来的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文,理由是:这是微波激励物理学方面的文章,对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非!

接着,梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志,这篇300字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来,梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训,本刊收到的论文,即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突,只要是言之有理,也给予发表。因为“仁者见之谓之仁,智者见之谓之智”(《周易·系辞上》),不同人从不同角度看问题,难免不同。我们欢迎作者将被退稿佳作,再投本刊。

光谱实验室编辑部