

文章编号: 1001-9014(2010)03-0220-05

FT-NIR 快速同时测定香精香料理化指标

刘 珊¹, 胡 军¹, 车燕丽¹, 张 峰²

(1. 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001;

2. 龙岩烟草工业有限责任公司, 福建 龙岩 364000)

摘要:建立了一种快速同时测定香精香料理化指标的方法. 利用傅里叶变换近红外光谱(FT-NIR)技术, 建立了香精香料的折光指数、pH、相对密度及挥发总量四种理化指标的预测模型, 同时考察了光谱预处理方法对模型的影响, 并对模型预测结果的准确性与重复性进行了评价. 结果表明, 所建模型适用于不同种类的香精与料液, 可快速同时对样品的折光指数、pH、相对密度及挥发总量四种理化指标进行预测, 预测均方差 RMSEP 分别为 0.00182, 0.374, 0.00393 与 3.04. 可见, 近红外光谱技术能够对烟用香精香料进行快速、无损与同时分析, 并满足实际测量要求.

关键词:傅里叶变换近红外光谱; 折光指数; 挥发总量

中图分类号: TS47 文献标识码: A

SIMULTANEOUS AND RAPID DETERMINATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL INDICES OF FLAVOR AND FRAGRANCE BY FOURIER TRANSFORM NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY

LIU Shan¹, HU Jun¹, CHE Yan-Li¹, ZHANG Feng²

(1. Zhengzhou Tobacco Research Institute of China National Tobacco Corporation, Zhengzhou 450001, China;

2. Longyan Tobacco Industrial Co., Ltd., Longyan 364000, China)

Abstract: A method to determine some physical and chemical indices of tobacco flavor and fragrance simultaneously and rapidly was established. Prediction models of four indices including refraction index, pH, relative density, and total volatile constituents were founded by using Fourier transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopy. The effect of spectra pretreatment on models was studied. At the same time, reliability and repeatability of the predicted results of these models were evaluated. Results show that these models are applicable to different flavors and fragrances, and can predict simultaneously four indexes including refraction index, pH, relative density, and total volatile constituents. The values of RMSEP are 0.00182, 0.374, 0.00393 and 3.04, respectively. Therefore, the qualities of tobacco flavor and fragrance can be controlled rapidly without any damage by FT-NIR.

Key words: Fourier transform near-infrared (FT-NIR) spectroscopy; refraction index; total volatile constituents

引言

烟用香精香料是卷烟工业企业的核心技术, 对其品质的综合控制颇为重要. 现行的质量标准, 主要是依照 YC/T 164—2003 行业标准方法对香精香料的理化指标进行规范, 此法涉及较多仪器, 且需要逐个指标依次测定, 不利于香精香料生产应用过程中的在线分析与实时控制.

近红外光谱技术具有分析速度快、对样品无化

学污染、仪器操作维护简单、光谱信息丰富稳定、分析成本低且测量精度较高等特点, 适合分析复杂体系, 可实现样品的快速、非破坏性在线分析^[1-5]. 本文将近红外透射技术应用于烟用香精香料这种复杂体系的品质控制中, 建立了烟用香精香料四种理化指标的预测模型, 并同时考察了多种光谱预处理方法对模型的影响, 所得结果具有较好的预测准确度和重复性, 对于烟用香精香料快速无损分析具有良好的应用价值.

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

18 个品种香精及料液(分别含 3 个批次)的合格样品共 54 个(郑州烟草研究院香料车间提供)。

Antaris II 傅里叶变换近红外光谱仪(美国 Thermo Fisher 公司,含 Results 操作软件和 TQ Analyst 6.2 数据分析软件);DMA4500-RXA170 密度折光仪(奥地利 Anton Paar 公司);pHS-3C 酸度计(上海宇隆仪器有限公司);恒温水浴锅(巩义市予华仪器有限公司);BP121S 电子天平(感量 0.0001g,德国 Sartorius 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 采集样品近红外透射光谱

利用近红外光谱仪的透射采样模块采集样品光谱.采集波数范围 $10000 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$,固定光程,以仪器内置背景为参比,样品和参比均使用 32 次扫描,分辨率为 4cm^{-1} 。

1.2.2 标准方法测定样品理化指标

采用行业标准 YC/T 164—2003,分别测定样品相对密度、折光指数及挥发总量^[6];采用酸度计测定样品 pH。

1.2.3 建立样品理化指标近红外预测模型

采用 TQ Analyst 6.2 数据分析软件,将样品光谱进行基线校正和中心化处理,用 PLS 结合相对应的标准方法得到的基础数据进行拟合,建立校正模型。

2 结果与讨论

2.1 模型校正集样本的选择

选择有代表性的样本建立校正集是利用近红外光谱模型进行准确预测的基础和关键.为使所建香精香料理化指标预测模型具有理想的适用范围和测量效果,选择不同种类的 18 个样品建立预测模型校正集,校正集样本选择的依据为:①包括香精及料液样品;②经标准方法检测为合格样品;③样品具有不同的溶剂类型;④样品的理化指标数值分布不能过于集中,且尽量涵盖一定的范围。

2.2 光谱预处理对模型的影响

烟用香精香料组成复杂,颜色深浅不一,在近红外光谱测量过程中经常出现光谱的偏移或漂移.导数处理是较常用的净化谱图方法,可以根据需要进行一阶或二阶导数处理.导数处理可有效地消除基线和其它背景的干扰,分辨重叠峰,提高分辨率和灵

敏度^[7].图 1~3 为各种香精香料的原始光谱、一阶导数光谱及二阶导数光谱.可见,通过对原始光谱进行导数处理,既可以消除基线偏移,还可以起到一定的放大和分离重叠信息的作用。

表 1 为不同光谱预处理方法对模型的影响,在建立模型过程中以预测值与标准值的相关系数(Corr. Coeff)、校正均方差(RMSEC)及全交叉验证均方差(RMSECV)评价模型性能,可见在所选择的光谱范围($6200 \sim 5500 \text{cm}^{-1}$),对于折光指数、pH、相对密度及挥发总量四个理化指标,对光谱进行二阶导数处理均获得较好的效果.其中对于 pH 与挥发总量两个指标,对原始光谱进行导数处理可显著提高预测值与标准值的相关性。

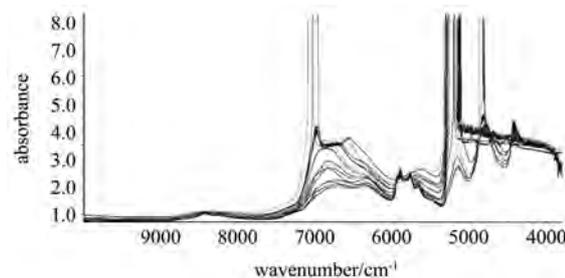


图 1 原始光谱
Fig. 1 Raw spectra

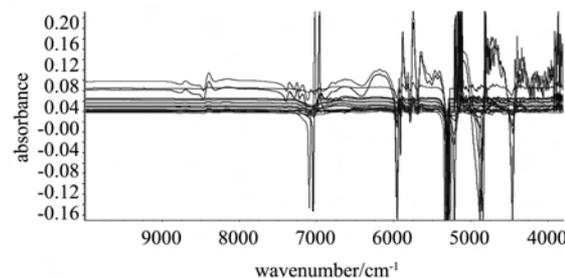


图 2 一阶导数光谱
Fig. 2 Spectra corrected by first order derivatives

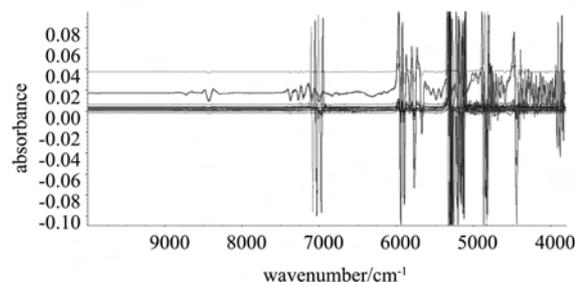


图 3 二阶导数光谱
Fig. 3 Spectra corrected by second order derivatives

表 1 不同光谱预处理方法对模型的影响

Table 1 Effects of different pretreatments on four calibration models

理化指标	预处理方法	相关系数	主因子数	校正均方差	全交叉验证均方差
折光指数	1	0.98583	5	0.00368	0.00591
	2	0.99687	6	0.00173	0.00459
	3	0.99926	9	0.00084	0.00780
pH	1	0.62583	2	0.740	1.03
	2	0.24287	1	0.920	1.09
	3	0.98416	7	0.168	0.752
相对密度	1	0.99918	8	0.00524	0.0135
	2	0.99976	9	0.00285	0.0121
	3	0.99989	10	0.00190	0.0237
挥发总量	1	0.88355	2	9.71	11.6
	2	0.99224	5	2.58	4.94
	3	0.99527	7	2.01	5.93

注:1—原光谱;2—一阶导数;3—二阶导数

2.3 光谱范围对模型的影响

采用全谱范围建立多变量校正模型时,不仅计算工作量大,而且校正模型的预测精度未必能达到最优值。首先,样品在某些光谱区域的光谱信息很弱;其次,光谱重叠使得有些波长处的光谱信息的测量选择性和灵敏度较差;第三,不同波长下的光谱存在线性相关的现象,光谱信息中存在冗余信息;第四,一些波段的样品光谱信噪比较低,光谱质量较差^[8]。因此需要对采集光谱的范围进行优选,以达到提高模型预测精度和简化模型的目的。

选择不同的光谱范围建立 4 种理化指标的预测模型,同样以预测值与标准值的相关系数(Corr. Coeff)、校正均方差(RMSEC)及全交叉验证均方差(RMSECV)评价建模效果。如表 2 所示,对于不同的理化指标,不同光谱范围所包含的有效信息是不同的。结果表明,折光指数、pH、相对密度及挥发总量 4 个理化指标预测模型的较优波段分别为 $(6200 \sim 5500) \text{ cm}^{-1}$, $(6200 \sim 6000, 5900 \sim 5700) \text{ cm}^{-1}$, $(6000 \sim 5900, 5900 \sim 5700) \text{ cm}^{-1}$ 及 $(6200 \sim 5500) \text{ cm}^{-1}$ 。

2.4 理化指标预测模型的确定

通过对光谱进行预处理及光谱范围的选择和优化,分别确定了香精香料折光指数、pH、相对密度及挥发总量四种理化指标的预测模型。图 4~7 分别为四种理化指标预测模型中预测值与标准值的相关图,可见四种理化指标的预测值与标准值均具有理想的相关性,相关系数分别为 0.99926, 0.99106, 0.99990 和 0.99527;校正均方差分别为 0.000844, 0.127, 0.00183 和 2.01。

表 2 光谱范围对模型的影响

Table 2 Effect of spectral range on four calibration models

理化指标	光谱范围	相关系数	主因子数	均方差	全交叉验证均方差
折光指数	1	0.99926	9	0.000844	0.00780
	2	0.99918	9	0.00089	0.00658
	3	0.99693	7	0.00172	0.00948
	4	0.99914	9	0.00091	0.00534
pH	1	0.98416	7	0.168	0.752
	2	0.98455	7	0.166	0.635
	3	0.99106	9	0.127	0.510
	4	0.98258	7	0.175	0.661
相对密度	1	0.99989	10	0.00190	0.0237
	2	0.99990	10	0.00184	0.0214
	3	0.99908	7	0.00556	0.0306
	4	0.99990	10	0.00183	0.0195
挥发总量	1	0.99527	7	2.01	5.93
	2	0.99279	6	2.49	6.11
	3	0.99362	6	2.34	4.79
	4	0.99252	6	2.53	6.08

注:1— $(6200 \sim 5500) \text{ cm}^{-1}$

2— $(6200 \sim 6000, 6000 \sim 5900, 5900 \sim 5700) \text{ cm}^{-1}$

3— $(6200 \sim 6000, 5900 \sim 5700) \text{ cm}^{-1}$

4— $(6000 \sim 5900, 5900 \sim 5700) \text{ cm}^{-1}$

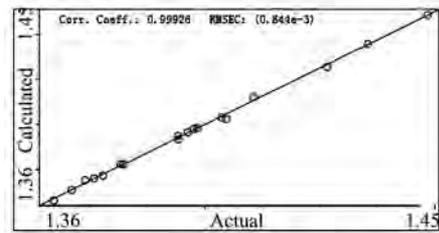


图 4 折光指数预测值与标准值相关图

Fig. 4 Correlation of predicted values and standard values of refraction index in predication model

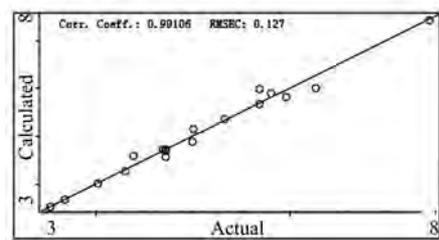


图 5 pH 预测值与标准值相关图

Fig. 5 Correlation of predicted values and standard values of pH in predication model

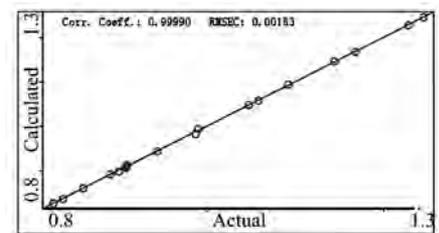


图 6 相对密度预测值与标准值相关图

Fig. 6 Correlation of predicted values and standard values of relative density in predication model

2.5 样品预测与模型评价

2.5.1 模型预测准确性评价

表 3 标准方法与近红外光谱模型预测结果比较

Table 3 Comparison of predicted values and standard values

样品 编号	折光指数		pH	
	标准值	预测值	标准值	预测值
1	1.40427	1.40488	4.90	4.29
2	1.42737	1.42384	3.89	3.93
3	1.39846	1.40012	7.24	7.32
4	1.39486	1.39403	5.01	4.88
5	1.39434	1.39418	5.00	5.23
6	1.38218	1.38371	5.64	6.02
7	1.39916	1.39829	3.66	3.68
8	1.40816	1.41078	4.61	3.99
9	1.37370	1.37250	4.34	5.48
10	1.43471	1.43546	3.50	4.28
11	1.36692	1.36635	4.66	4.73
12	1.37797	1.37645	5.81	5.41
13	1.37649	1.37479	6.01	5.65
14	1.37101	1.37063	5.43	4.69
15	1.37844	1.38025	6.27	6.50
16	1.39491	1.39910	5.81	5.84
17	1.39644	1.39659	4.72	4.74
18	1.40466	1.40255	4.39	4.50
RMSEP	0.00182		0.374	
样品 编号	相对密度		挥发总量/%	
	标准值	预测值	标准值	预测值
1	0.9437	0.9446	99.84	97.73
2	1.1459	1.1428	52.55	59.82
3	1.1678	1.1712	58.71	59.05
4	0.9895	0.9872	80.00	82.89
5	0.9901	0.9919	80.02	82.62
6	0.8995	0.9004	98.97	99.81
7	1.0441	1.0468	77.33	81.67
8	1.0933	1.0998	75.99	73.83
9	0.8539	0.8515	97.12	94.51
10	1.2437	1.2421	37.66	36.34
11	0.8245	0.8215	98.00	99.38
12	0.9075	0.9013	98.00	101.37
13	0.8913	0.8844	99.42	98.63
14	0.8355	0.8319	99.53	94.62
15	0.9077	0.9115	98.40	96.38
16	0.9852	0.9932	87.59	83.27
17	0.9077	0.9078	80.00	79.28
18	1.0584	1.0571	80.34	80.72
RMSEP	0.00393		3.04	

利用已建立的预测模型分别对 18 种香精及料液样品的四种理化指标进行预测,如表 3 所示,折光指数与相对密度的预测均方差 RMSEP 分别为 0.00182 与 0.00393;而 pH 与挥发总量的预测均方差 RMSEP 相对较大,分别为 0.374 与 3.04。这是由

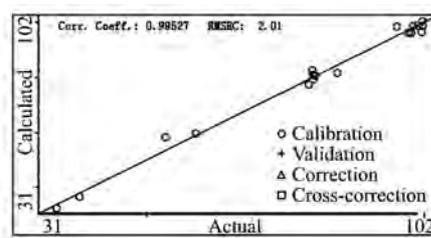


图 7 挥发总量预测值与标准值相关图

Fig. 7 Correlation of predicted values and standard values of total volatile constituents in predication model

于在以标准方法测试时,香精及料液溶剂的类型和性质(如水含量与挥发性)对 pH 与挥发总量的测量精度影响较大,而标准方法得到基础数据的准确性高低是模型性能优劣的基础和关键。同时由于模型的适用范围与预测准确性是一对矛盾,而相对于折光指数和相对密度两个理化指标,校正集样品的 pH 与挥发总量的数值涵盖的范围更大。

2.5.2 模型预测重复性评价

为考察近红外透射光谱模型对不同种类香精香料样品理化指标的预测精度,从 18 种香精和料液中选择理化指标有较大差别的 3 种样品,分别进行多次光谱扫描,利用已建立的模型对四种理化指标进行预测。如表 4 所示,模型对四种理化指标具有良好的预测效果,其中折光指数和相对密度的预测 RSD 均低于 0.3%,折光指数的预测 RSD 更是仅有 0.05% 左右,而 pH 和挥发总量的 RSD 也都低于 3.2%。可见,所建立的香精香料理化指标预测模型具有良好的预测效果,预测重复性可满足实际测量的需要。

3 结论

实验结果表明,所建立的近红外透射光谱模型适用于不同种类的香精与料液样品,能够同时对折光指数、pH、相对密度及挥发总量四种理化指标进行预测,具有良好的预测准确度与重复性,可满足实际测量的要求。在此研究基础上,分类建立模型,如分别建立香精与料液的分析方法,同时增加校正集的样本量,可进一步提高模型的预测精度及适用范围。近红外透射光谱技术能够对烟用香精香料进行无损、快速与同时分析,无需预处理过程,可全面且真实反映样品的特点,数十秒内即可同时获得样品的多个理化指标数值,可实现香精香料生产应用过程中的在线分析与实时控制,同时有效降低样品的分析测试成本,具有良好的应用前景。

表 4 近红外模型预测香精香料理化指标重复性实验结果

Table 4 The repeatability of NIR models prediction

预测次数	A				B				C			
	折光指数	pH	相对密度	挥发总量 (%)	折光指数	pH	相对密度	挥发总量 (%)	折光指数	pH	相对密度	挥发总量 (%)
1	1.39940	7.80	1.1678	59.96	1.43329	4.00	1.2392	34.80	1.37606	5.70	0.8880	96.15
2	1.39921	7.34	1.1677	60.78	1.43385	3.91	1.2398	37.46	1.37454	5.75	0.8853	98.86
3	1.39874	7.40	1.1662	60.98	1.43293	3.76	1.2364	35.92	1.37460	5.59	0.8846	97.68
4	1.39855	7.56	1.1689	59.96	1.43429	4.11	1.2369	37.38	1.37419	5.63	0.8845	97.95
5	1.40026	7.54	1.1708	59.97	1.43390	4.07	1.2391	37.64	1.37421	5.31	0.8822	97.20
6	1.40056	7.50	1.1679	60.23	1.43248	3.97	1.2362	37.01	1.37389	5.70	0.8828	98.38
7	1.39951	7.29	1.1712	60.22	1.43448	4.00	1.2407	37.43	1.37446	5.67	0.8833	96.42
8	1.39990	7.45	1.1665	60.49	1.43447	3.79	1.2355	36.12	1.37484	5.73	0.8877	98.63
均值	1.39952	7.49	1.1684	60.32	1.43371	3.95	1.2380	36.72	1.37460	5.64	0.8848	97.66
标准偏差	0.00070	0.15838	0.00183	0.39203	0.00074	0.12461	0.00194	1.00742	0.00066	0.14122	0.00214	1.00093
RSD (%)	0.050	2.116	0.157	0.650	0.052	3.154	0.157	2.744	0.048	2.506	0.242	1.025

REFERENCES

- [1] Lambert K Sorensen, Rita Jepsen. Assessment of sensory properties of cheese by near-infrared spectroscopy[J]. *Int. Dairy Journal*, 1998(8):863—871
- [2] HAN Liang-Liang, MAO Pei-Sheng, WANG Xin-Guo, *et al.* Study on vigor test of oat seeds with near infrared reflectance spectroscopy[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (韩亮亮, 毛培胜, 王新国, 等. 近红外光谱技术在燕麦种子活力测定中的应用. *红外与毫米波学报*), 2008(4):86—90.
- [3] HE Jing-Cheng, YANG Xiang-Long, WANG Li-Ren, *et al.* Rapid determination of chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand(BOD5) and pH in wastewater using near-infrared spectroscopy[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae.* (何金城, 杨祥龙, 王立人, 等. 基于近红外光谱法的废水 COD、BOD5、pH 的快速测量. *环境科学学报*), 2007(12):2015—2018.
- [4] SHI Chun-Xiang, YANG Yue-Wu, Guo Yi-Xin, *et al.* Application of near-infrared spectroscopy in quality control of Chinese material medica[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs* (史春香, 杨悦武, 郭治昕, 等. 近红外光谱在中
- 药质量控制中的应用. *中草药*), 2005(11):1731—1733.
- [5] JIANG Jing-Feng, LI Li, ZHAO Ming-Yue, *et al.* Rapid determination of main chemical components in tobacco leaf by NIR diffuse reflectance spectroscopy[J]. *Acta Tabacaria Sinica.* (蒋锦峰, 李莉, 赵明月, 等. 应用近红外检测技术快色测定烟叶主要化学成分. *中国烟草学报*), 2006(4):8—12.
- [6] YC/T 164—2003 Tobacco Flavoring and Fragrance [S]. (行业标准: 烟用香精和料液)
- [7] CHU Xiao-Li, YUAN Hong-Fu, LU Wan-Zhen, *et al.* Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique [J]. *Progress in Chemistry.* (褚小立, 袁洪福, 陆婉珍, 等. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法与应用. *化学进展*), 2004(7):528—542.
- [8] GU Xiao-Yu, XU Ke-Xin. Application of wavelength selection algorithm to measure the effective component of chinese medicine based on near-infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis.* (谷筱玉, 徐可欣. 波长选择算法在近红外光谱中药有效成分测量中的应用. *光谱学与光谱分析*), 2006(9):1618—16