

烟草与烟气化学

卷烟加料中 1,2-丙二醇的快速测定方法

薛训明^{1,2}, 胡立中², 叶为全², 刘勇¹, 王安¹, 计敏¹¹ 安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031;² 安徽中烟工业有限责任公司, 合肥 230081

摘要: 为快速评价卷烟加料均匀性, 依据标记物 1,2-丙二醇近红外光谱信息的特征, 建立了基于 1,2-丙二醇近红外预测模型的卷烟加料均匀性快速测定方法。研究表明: 模型的决定系数 $R^2 > 0.95$, 对盲样预测相对误差基本小于 5%; 测定了 3 个牌号卷烟, 其加料均匀性系数分别为 87.9%、89.1% 和 90.9%, $RSD < 3\%$ 。

关键词: 1,2-丙二醇; 近红外预测模型; 快速测定; 加料均匀性

doi: 10.3969/j.issn.1004-5708.2012.02.001

中图分类号: TS452 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-5708(2012)02-0001-05

Rapid determination of 1,2-propylene glycol in cigarette casing

XUE Xun-ming^{1,2}, HU Li-zhong², YE Wei-quan², LIU Yong¹, WANG An¹, JI Min¹¹ Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China² China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Hefei 230081, China

Abstract: Based on spectral signature of 1,2-propylene glycol, NIR prediction model was established by Partial Least Squares (PLS) to evaluate casing uniformity. Results showed that the model's R^2 was higher than 95.00% and RM-SECv was below 0.500 and relative error of blind prediction was below 5%. Three cigarette brands were determined and the casing uniformity coefficient were 87.9%, 89.1% and 90.9%, respectively, with $RSD < 3\%$.

Key words: 1,2-propylene glycol; NIR prediction model; casing uniformity

加料是卷烟生产过程中的重要工序, 料液施加均匀性是影响卷烟产品质量的重要因素。标准《YC/T353-2010 卷烟 加料均匀性的测定》的发布, 其目的是通过检测在卷烟生产过程中加入的标记物 1,2-丙二醇的均匀程度来评价卷烟加料的均匀性; 检测方法是采用气相色谱法。但气相色谱法对样品前处理要求比较复杂, 存在测定周期长, 检测滞后, 不宜连续批量检测等不足之处, 难以适应企业生产需求。

1,2-丙二醇分子式为 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, 含有仲醇和伯醇, 其中的 O-H 键、C-O 键在近红外区有伸缩振动峰及其相应的倍频峰, 因而可用近红外光谱技术实现对 1,2-丙二醇的快速检测。傅里叶变换近红外光谱 (FT-NIR) 检测近年来发展很快, 能够实现定量、快速、无损检测, 便于在线检测^[1], 由于其具有分析速度快、稳定性好的特点, 被广泛应用于农业、食品、石化、烟草、医疗等各个领域的现场分析^[2]。该技术在烟草行业的应用主要集中在烟草中重要成分的快速、在线分析^[3-4]。

本文的创新点在于应用近红外光谱技术通过测定 1,2-丙二醇的含量, 评估卷烟加料的均匀性。步骤是运用均匀设计 (Ud) 方法确定校正集样品, 应用近红外光谱仪采集含 1,2-丙二醇的样品光谱, 利用 PLS 算法

作者简介: 薛训明 (1980—), 硕士, 研究方向为光学精密仪器的研究与开发, Tel: 0551-5592128, E-mail: buddy_xue@163.com

通讯作者: 叶为全 (1971—), 博士, 高级工程师, 研究方向为烟草工程、经济与信息技术等, Tel: 0551-5317732, E-mail: yewq@ustc.edu.cn

基金项目: 安徽中烟工业有限责任公司科技项目 (编号: 20101004)

收稿日期: 2011-01-06

建立了卷烟加料中的1,2-丙二醇主成分(PCA)含量的预测模型,通过预测模型测定加料中1,2-丙二醇含量从而评估卷烟加料的均匀性。该分析技术具有快速、准确、无损和连续检测的特点,可为卷烟生产中加料均匀性的评估和实施生产在线监控提供了新的技术途径,具有实际意义。

1 材料与方法

1.1 主要仪器及材料

Bruker IFS 28/N型FT-NIR光谱仪(德国Bruker公司)、XPM漫反射积分球、OPUS QUANT-2数据处理软件(德国Bruker公司)、均匀设计软件;BINDER烘箱(德国宾德公司);Cyclotec™1093型60目旋风研磨仪(美国FOSS公司);安捷伦6890A型气相色谱仪;雾化喷洒器。

烟叶原料为国内20个地区、国外3个地区,共57个等级的单料烟叶。

1.2 均匀设计法选择样品集

样品集样的设计应符合“均匀”分布为好,这样样品被测含量不应该成簇地集中在某一部分浓度范围,而是尽可能均匀地覆盖整个待测样品含量的变化范围,并进行梯度设计。因此采用均匀设计方法设计样品集,确定样品的浓度分布和数量。应用均匀设计软件,建立111份样品集。

1.3 样品集的制作

取多个地区(≥ 20)多等级(≥ 35)的单料烟叶,放置于加料滚筒装置中,关闭料液加料装置,待烟叶混匀后,从烟叶出口处每60s选取1个样品,每个样品30g,独立密封保存,按照均匀设计的要求组成样品。将样品在放入45℃烘箱中,烘6h,确保烟叶水分小于5%(用烘箱法检测^[5])。经60目旋风研磨仪,将烘后的样品进行研磨,称取定量值为20g的研磨后样品。

称取1.2步骤换算后的1,2-丙二醇质量置于10mL容量瓶中,加5-10倍乙醇量稀释。将稀释后的1,2-丙二醇用雾化器均匀喷洒到烟末中,再将喷洒1,2-丙二醇后的烟末放入45℃烘箱中,烘制4-6h,烘制过程要翻动2-3次,确保乙醇挥发(用GC法检测)。至室温密封保存,形成烟末样品集待测。

1.4 样品光谱数据的采集

将1.3中待测样品约20g置于9cm石英样品杯中压实,放置于近红外光谱仪中采集样品的近红外光

谱。FT-NIR光谱仪的主要工作参数设置为:光谱扫描范围 $12000\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,扫描次数128次,分辨率 8 cm^{-1} ,大杯旋转扫描。

1.5 模型验证

利用1.3中方法建立盲样,采用已建立的模型对盲样进行逐个预测,通过预测值和实际值的比较验证模型。

1.6 烟末模型的建立

通过PCA方法分析样品光谱信息,将预测值(Calculated)与1,2-丙二醇称取的百分比真值(Actual)进行关联,选取相应波段(见表1),经OPUS/QUANT-2定量分析软件的PLS(偏最小二乘法)对样品光谱数据进行处理,再进行交互验证(Crossvalidation)建立预测模型。

1.7 片烟模型的建立

按照1.2和1.3(不进行烘制、研磨)步骤取烟叶样品集数量,取样量为50g/次,分成2部分,一部分进行光谱信息采集(按1.4步骤设定光谱工作参数),另一部分应用YC/T 243-2008《烟草及烟草制品1,2-丙二醇、丙三醇的测定 气相色谱法》^[6]测定1,2-丙二醇含量(作为真实值)。将真实值与预测值进行关联,参照烟末模型建立的方法建立片烟1,2-丙二醇近红外预测模型(见图2)。

从模型图表可以看出:决定系数 $R^2 > 95.00\%$,均方差RMSECV < 0.500 。因此,所建模型符合近红外建立预测模型的需求,满足作为检测使用的预测模型条件。

2 结果与分析

样品光谱信息如图1所示。

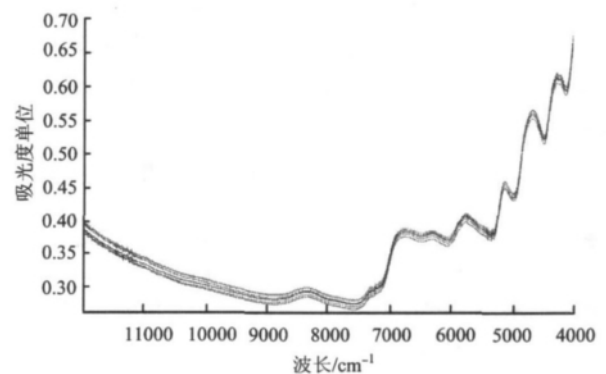


图1 样品的全光谱信息图

表1 选取光谱波段

序号	起点/cm ⁻¹	终点/cm ⁻¹	对应基团
1	7097.1	6749.9	CH、CH ₂ 、CH ₃ 二倍频
2	6071.1	5430.8	CH、CH ₂ 、CH ₃ 基频
3	4883.1	4736.5	-OH
4	4451.1	4165.7	CH、CH ₂ 、CH ₃ 混频

2.1 烟末1,2-丙二醇近红外预测模型的验证

在0.3%~2% 1,2-丙二醇百分含量范围内,按1.3

步骤随机制作20组样品,用1.5所建立的预测模型进行测定,将预测结果与真实值进行比对,确定预测模型的准确性和稳定性。结果见表2。

由表2可以看出,相对误差均小于5%,说明按上述步骤所建立的预测模型预测结果具有一定的准确性;随机选取一样品,进行精密度实验,重复扫描6次近红外光谱,预测1,2-丙二醇含量,由表3数据可以看出结果的相对标准偏差为0.37%,说明本方法具有较高的精密度。

表2 预测模型验证结果

序号	实际浓度/%	预测浓度/%	相对误差	序号	实际浓度/%	预测浓度/%	相对误差
1	0.7528	0.7415	1.50%	11	1.4098	1.4324	1.60%
2	0.3306	0.3291	0.45%	12	1.2033	1.2213	1.50%
3	0.2727	0.2653	2.71%	13	0.2469	0.2365	4.21%
4	1.3013	1.3114	0.78%	14	0.3114	0.3258	4.61%
5	1.3977	1.3509	3.35%	15	1.2692	1.2458	1.84%
6	0.3470	0.3538	1.96%	16	1.3403	1.3675	2.03%
7	1.5554	1.5789	1.51%	17	0.4720	0.4487	4.94%
8	0.3663	0.3716	1.45%	18	0.3611	0.3643	0.89%
9	1.8853	1.9699	4.49%	19	0.9715	1.0197	4.96%
10	2.0179	2.113	4.71%	20	0.9018	0.8940	0.86%

表3 预测模型精密度实验结果

1	2	3	4	5	6	相对标准偏差
0.8991	0.8936	0.9033	0.8985	0.9011	0.8976	0.37%

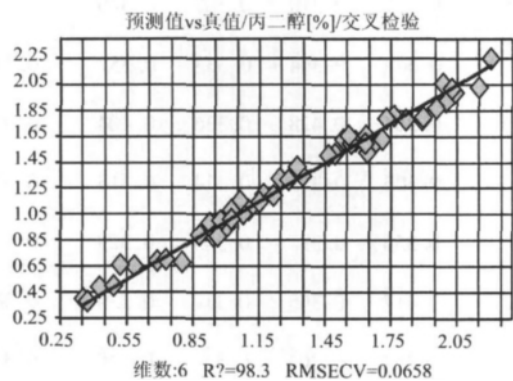


图2 预测模型图

2.2 片烟1,2-丙二醇近红外预测模型的验证

随机抽取某品牌已加料片烟,利用步骤1.7所建

立片烟的预测模型进行验证,结果见表4。

由表4可以看出:在近红外预测模型涵盖的范围内,除一个值稍大以外,其余预测样品的相对误差均小于5.2%,预测效果较为理想。随机选取一样品,进行精密度实验,重复扫描6次近红外光谱,预测1,2-丙二醇含量,由表5数据可以看出结果的相对标准偏差为0.49%,说明此方法具有较高的精密度。

表4 片烟预测模型验证结果

序号	气相色谱测定值/%	预测值/%	相对误差	序号	气相色谱测定值/%	预测值/%	相对误差
1	0.321	0.315	1.87%	6	0.334	0.348	4.19%
2	0.410	0.389	5.12%	7	0.342	0.356	4.09%
3	0.324	0.316	2.47%	8	0.405	0.436	7.65%
4	0.364	0.356	2.20%	9	0.324	0.312	3.70%
5	0.466	0.482	3.43%	10	0.388	0.398	2.58%

表5 预测模型精密度实验结果

1	2	3	4	5	6	相对标准偏差
0.5023	0.5012	0.499	0.5015	0.5064	0.5011	0.49%

2.3 均匀加料评价

在 H、B、W 三个品牌的卷烟加料工序出口处,间隔 60 s 取样,每次取样 30 g,各连续取样 50 次,其中每 10 次为一组。利用已建立的片烟 1,2-丙二醇近红外预测模型,预测出样品的 1,2-丙二醇含量(%) (结果见表 6)。用式(1) 计算加料均匀系数(结果见表 6),通过加料均匀系数评定加料的均匀性,结果见表 7(计算结果精确到 0.1%)。

$$CU = \left(1 - \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{\bar{x}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: CU—加料均匀系数(%);

x_i —第 i 个样品的 1,2-丙二醇含量,单位为质量分数(%);

\bar{x} — i 个样品的 1,2-丙二醇含量的平均值,单位为质量分数(%)。

表6 H、B、W 三个品牌卷烟加料均匀性 NIR 测试结果汇总表

序号	H 品牌				
	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组
1	0.344	0.334	0.336	0.350	0.341
2	0.324	0.356	0.369	0.322	0.411
3	0.312	0.317	0.378	0.379	0.344
4	0.364	0.365	0.398	0.335	0.374
5	0.329	0.305	0.508	0.332	0.301
6	0.321	0.438	0.319	0.412	0.336
7	0.358	0.457	0.380	0.388	0.329
8	0.458	0.377	0.342	0.390	0.396
9	0.397	0.417	0.340	0.302	0.351
10	0.405	0.345	0.339	0.396	0.352
平均值	0.361	0.371	0.371	0.361	0.354
标准差	0.046	0.051	0.054	0.037	0.032
均匀系数	87.2%	86.2%	85.4%	89.7%	90.8%

(续表 6)

序号	B 品牌				
	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组
1	0.375	0.397	0.369	0.315	0.321
2	0.358	0.458	0.332	0.319	0.367
3	0.444	0.330	0.413	0.325	0.302
4	0.372	0.383	0.464	0.386	0.316
5	0.329	0.353	0.298	0.328	0.386
6	0.344	0.326	0.336	0.312	0.359
7	0.315	0.331	0.379	0.362	0.346
8	0.298	0.374	0.389	0.379	0.385
9	0.349	0.337	0.345	0.337	0.367
10	0.344	0.312	0.324	0.305	0.318
平均值	0.353	0.360	0.365	0.337	0.347
标准差	0.040	0.044	0.049	0.029	0.031
均匀系数	88.7%	87.8%	86.6%	91.4%	91.2%

序号	W 品牌				
	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组
1	0.382	0.414	0.405	0.330	0.322
2	0.342	0.313	0.377	0.352	0.357
3	0.359	0.339	0.354	0.326	0.397
4	0.351	0.373	0.355	0.316	0.318
5	0.412	0.310	0.367	0.340	0.311
6	0.348	0.344	0.333	0.357	0.317
7	0.364	0.428	0.336	0.404	0.315
8	0.306	0.352	0.374	0.315	0.371
9	0.356	0.397	0.303	0.329	0.332
10	0.417	0.365	0.317	0.330	0.309
平均值	0.364	0.364	0.352	0.340	0.335
标准差	0.033	0.040	0.031	0.026	0.030
均匀系数	90.9%	89.0%	91.3%	92.2%	91.1%

表7 加料均匀系数测定结果 (%)

序号	H 品牌	B 品牌	W 品牌
1	87.2	88.7	90.9
2	86.2	87.8	89.0
3	85.4	86.6	91.3
4	89.7	91.4	92.2
5	90.8	91.2	91.1
平均值	87.9	89.1	90.9
标准差	2.31	2.11	1.14
变异系数	2.62	2.37	1.29

3 结论

采用均匀设计方法,利用偏小二乘法建立了烟草 1,2-丙二醇含量的近红外预测模型($R^2 > 0.95$),其预测的相对误差值除一个稍大外,其余均小于 5.2%,说明该模型准确度较为理想,RSD = 0.49%,说明模型

精密度符合预测要求。

在该模型基础上,在卷烟加料工序出口处在线测定片烟中 1,2-丙二醇含量,并进而计算 3 个品牌 150 组片烟的加料均匀性,结果显示 3 个品牌卷烟的加料均匀性分别为 87.9%、89.1% 和 90.9%,其变异系数 < 3%。说明该方法是可行的。

参考文献

- [1] 徐广通,袁洪福,陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2000, 20(2): 134.
- [2] 张建平,谢雯燕,束茹欣,等. 烟草化学成分的近红外快速定量分析研究[J]. 烟草科技, 1999(3): 37-38.
- [3] 王东丹,李天飞,吴玉萍. 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, 2001, 23(2): 135-137.
- [4] 马翔,温亚东,王毅,等. 傅里叶变换近红外光谱仪在烟草制丝线上的应用[J]. 烟草科技, 2006(1): 22-24.
- [5] YC/T 31-1996《烟草及烟草制品 试样的制备和水分测定 烘箱法》.
- [6] YC/T 243-2008《烟草及烟草制品 1,2-丙二醇、丙三醇的测定 气相色谱法》.

《中国烟草科学》2012 年第 2 期目次

• 特色烟

- 云南烤烟 HPLC 指纹图谱数据库的建立和规程研究
..... 唐徐红, 矣跃平, 涂书新, 等
- 不同烟草类型烟叶中性致香成分和生物碱含量差异
..... 赵晓丹, 鲁喜梅, 史宏志, 等
- 基于 K-means 聚类分析的不同种植区烤烟外观质量区域分类
..... 杨明峰, 詹良, 魏春阳, 等
- 烤烟品种间烟叶化学成分含量对海拔高度的响应
..... 李军营, 方敦煌, 宋春满, 等
- 大理烤烟 K326 糖含量及其与评吸质量的关系初步分析
..... 黄飞燕, 郝武, 杨玉标, 等

• 遗传育种

- 烤烟新品种秦烟 96 的选育及其特征特性
..... 孙渭, 陈志强, 马英明, 等
- 烤烟新品种黔西 1 号的选育及特征特性
..... 喻奇伟, 翟欣, 顾怀胜, 等
- DTOPSIS 法在综合评价烤烟品种上的应用
..... 周勇, 周冀衡, 邓小华, 等

• 测试分析

- 应用搅拌棒吸附-热脱附-气相色谱/质谱法分析烟草中挥发性与半挥发性物质
..... 李理, 杨新周, 刘汗青
- 高效液相色谱法测定烟草及烟草制品中的三种水溶性糖
..... 黄菲, 黄翼飞

• 调制分级

- 烤烟品种红花大金元烘烤工艺优化研究
..... 王松峰, 杨云高, 王爱华, 等

• 生理生化

- NaCl 胁迫对烤烟叶肉细胞超微结构的影响
..... 王程栋, 王树声, 胡庆辉, 等

• 营养施肥

- 豫西典型烟田土壤颗粒组成的空间变异性分析
..... 江厚龙, 王新中, 刘国顺, 等
- 氮肥用量对香料烟香味成分及感官质量的影响
..... 刘建军, 符云鹏, 李亚飞, 等
- APEX-10 在有机烟叶生产中的应用初报
..... 邓亚飞, 朱列书, 邓正平, 等

• 栽培技术

- 南平烤烟种植生态适宜性评价
..... 李湘伟, 陈爱国, 戴培刚, 等
- 烟草种植起垄高度与移栽深度的交互效应研究
..... 于会泳, 高林, 王毅, 等
- 剪叶处理对烟苗素质及烤烟生理特性的影响
..... 邓世媛, 黄日伟, 吕永华, 等

• 现代化烟草农业

- 烤烟专业化分级散烟收购模式探讨
..... 徐明康, 高峻, 卢剑, 等
- 我国烤烟种植业重心区位空间分析
..... 黄国友, 翟欣, 朱维华, 等

• 综述

- 论我国有机烟叶开发
..... 奚玉青, 刘新民, 程森, 等