



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114624142 B

(45) 授权公告日 2024.05.31

(21) 申请号 202210222276.9

(22) 申请日 2022.03.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114624142 A

(43) 申请公布日 2022.06.14

(73) 专利权人 浙江中烟工业有限责任公司
地址 310008 浙江省杭州市上城区中山南路77号

(72) 发明人 彭钰涵 毕一鸣 王辉 戴路
廖付 杜芳琪 李海峰 黄芳芳
沈羽东 吴继忠

(74) 专利代理机构 南京纵横知识产权代理有限公司 32224
专利代理师 邵斌

(51) Int. Cl.
G01N 5/04 (2006.01)
G16C 10/00 (2019.01)
G16C 20/30 (2019.01)

(56) 对比文件
CN 106096238 A, 2016.11.09
CN 107271312 A, 2017.10.20
CN 109975238 A, 2019.07.05

RU 2640845 C1, 2018.01.12

US 2022011208 A1, 2022.01.13

张颖璞;李桂珍;黄朝章;李巧灵.不同产地烟叶的热解反应动力学研究.轻工学报.2018,(第02期),全文.

王保兴;李晓亚;刘维涓;邹振民;侯英;董海平;卫青.AOTF-NIR快速检测再造烟叶涂布液主要化学指标.烟草科技.2011,(第06期),全文.

潘妮;吕伟;戴方钦.吉木萨尔油页岩热解动力学的实验研究.冶金能源.2018,(第06期),全文.

张颖璞;李桂珍;黄朝章;李巧灵.不同产地烟叶的热解反应动力学研究.轻工学报.2018,(第002期),全文.

张转勇;冯圭如;王婷;刘彦中;罗以贵;余凤塘;胡家田;杨弘.烤烟糖质量分数与气象因子的相关性评价——以昭通烟区为例.西南师范大学学报(自然科学版).2019,(第12期),全文.

李石头;廖付;何文苗;张立立;帖金鑫;李永生;郝贤伟;田雨农;毕一鸣;吴继忠;王辉;徐清泉.基于近红外光谱相似的烟叶替代与卷烟配方维护.烟草科技.2020,(第02期),全文. (续)

审查员 孙池

权利要求书2页 说明书5页 附图6页

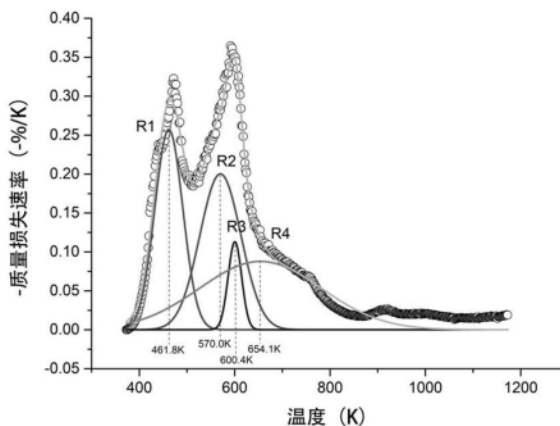
(54) 发明名称

基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法

(57) 摘要

本发明公开了烟叶检测技术领域的一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,包括:采集待测烟叶样品的热失重微分曲线;对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量。本发明能够快速、准确地测定烟叶中的总糖、还原糖含量,同时,具有操作过程简单、快捷,样品用量少,无需溶剂处

理,绿色环保等特点。



CN 114624142 B

[接上页]

(56) 对比文件

李新跃;彭庆法;张浩;谢超鸣.典型垃圾材料的热分解动力学.化学工程.2011,(第07期),全文.

樊永胜;蔡忆昔;李小华;焦丽华;俞宁.基于

SLMD的生物质热解动力学预测模型.农业机械学报.2015,(第05期),全文.

邵瑞华;房平.城市污水处理厂污泥制备活性炭过程中活化污泥的热解动力学.过程工程学报.2013,(第02期),全文.

1. 一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,其特征在于,包括:
采集待测烟叶样品的热失重微分曲线;
对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;
对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;
将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量;

其中,所述校正模型的建立方法,包括:

采集不同种类的烟叶样品的热失重微分曲线,并测定各烟叶样品的总糖、还原糖含量;
对采集的热失重微分曲线分别进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;
对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;
将提取的热解动力学参数与对应烟叶样品的总糖、还原糖含量相对应,基于偏最小二乘算法,通过内部交叉验证均方差确立校正模型;

采集烟叶样品的热失重微分曲线的方法,包括:对烟叶样品进行预处理,然后以设定的第二升温速率升温至第三设定温度,记录升温过程中烟叶样品随温度变化的曲线,即为热失重曲线,对热失重曲线进行一阶微分处理得到热失重微分曲线;

所述对烟叶样品进行预处理,包括:将烟叶样品于设定温度下干燥一定时间后,粉碎、筛分,得到初步预处理后的烟叶样品;称取设定质量的初步预处理后的烟叶样品,在 N_2 氛围下以设定的第一升温速率从第一设定温度升温到第二设定温度,并保持设定的时间长度以进行脱水预处理;

对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,包括:

设定高斯分峰拟合的初值,包括:设定高斯峰的个数,并限定每个高斯峰的起始热失重速率为0,定义每个高斯峰的峰顶点的温度范围;

根据设定的初值,通过origin软件自由拟的方法进行高斯分峰拟合;

进行高斯分峰拟合后通过计算得出的各高斯拟合峰的加和值与该烟叶样品的热失重微分曲线相关系数 R^2 数值来评价拟合的结果;如果 R^2 大于95%,且各峰反应的温度区间与常识相一致,认为获得最佳的拟合效果;

所述热解动力学参数包括:各个组分的热解反应的指前因子、各个组分的热解反应的活化能、各组分在整个样品中的质量占比分数。

2. 根据权利要求1所述的基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,其特征在于,各个组分的热解反应的指前因子和各个组分的热解反应的活化能,通过以下方法获得:

假设每一个高斯曲线对应的热解反应都是一级动力学反映,且各个成分的热解过程满足以下的单步总包反应:

$$\frac{dm_{iT}}{dT} = \frac{1}{\beta} (m_{i\infty} - m_{iT}) K_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1)$$

其中,i表示的是R1-R4四种组分, $\frac{dm_{iT}}{dT}$ 是各个组分的瞬时热解速率, $m_{i\infty}$ 是各个组分的最终质量, m_{iT} 是各个组分在温度T时对应的瞬时质量, K_i 是各个组分的热解反应的指前因子, E_i 是各个组分的热解反应的活化能, β 是升温速率,R是摩尔气体常量;

对公式(1)取对数转化,得到:

$$\ln\left(\beta \frac{dm_{iT}}{(m_{i\infty} - m_{iT})dT}\right) = \ln(K_i) - E_i \frac{1}{RT} \quad (2)$$

采用python通过调用curve_fit库对公式(2)进行拟合,获得符合要求的一组热解反应的指前因子和活化能。

3.根据权利要求1所述的基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,其特征在于,各组分在整个样品中的质量占比分数为对应的高斯峰面积。

基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法

技术领域

[0001] 本发明属于烟叶检测技术领域,具体涉及一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法。

背景技术

[0002] 烟叶作为一种特殊的木质纤维素类生物质材料,其化学组成较为复杂,其中,总糖和还原糖含量是评价烟叶品质的最基本指标,对卷烟产品的配方设计、质量监测和分类方面具有重要意义。目前行业内主要采用流动分析法对总糖和还原糖的含量进行检测,但这种方法存在操作复杂、耗时长、重复性差以及大量的有机试剂的消耗造成环境污染的缺点。因此,快速、准确地测定烟叶中的总糖、还原糖含量,是科学控制卷烟原料、保证卷烟质量的必要条件。

发明内容

[0003] 为解决现有技术中的不足,本发明提供一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,能够快速、准确地测定烟叶中的总糖、还原糖含量,同时,具有操作过程简单、快捷,样品用量少,无需溶剂处理,绿色环保等特点。

[0004] 为达到上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,包括:采集待测烟叶样品的热失重微分曲线;对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量。

[0005] 进一步地,所述校正模型的建立方法,包括:采集不同种类的烟叶样品的热失重微分曲线,并测定各烟叶样品的总糖、还原糖含量;对采集的热失重微分曲线分别进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;将提取的热解动力学参数与对应烟叶样品的总糖、还原糖含量相对应,基于偏最小二乘算法,通过内部交叉验证均方差确立校正模型。

[0006] 进一步地,采集烟叶样品的热失重微分曲线的方法,包括:对烟叶样品进行预处理,然后以设定的第二升温速率升温至第三设定温度,记录升温过程中烟叶样品随温度变化的曲线,即为热失重曲线,对热失重曲线进行一阶微分处理得到热失重微分曲线。

[0007] 进一步地,所述对烟叶样品进行预处理,包括:将烟叶样品于设定温度下干燥一定时间后,粉碎、筛分,得到初步预处理后的烟叶样品;称取设定质量的初步预处理后的烟叶样品,在 N_2 氛围下以设定的第一升温速率从第一设定温度升温到第二设定温度,并保持设定的时间长度以进行脱水预处理。

[0008] 进一步地,对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,包括:设定高斯分峰拟合的初值,包括:设定高斯峰的个数,并限定每个高斯峰的起始热失重速率为0,定义每个高斯峰的峰顶点的温度范围;根据设定的初值,通过origin软件自由拟的方法进行高斯分峰拟

合。

[0009] 进一步地,进行高斯分峰拟合后通过计算得出的各高斯拟合峰的加和值与该烟叶样品的热失重微分曲线相关系数 R^2 数值来评价拟合的结果;如果 R^2 大于95%,且各峰反应的温度区间与常识相一致,认为获得最佳的拟合效果。

[0010] 进一步地,所述热解动力学参数包括:各个组分的热解反应的指前因子、各个组分的热解反应的活化能、各组分在整个样品中的质量占比分数。

[0011] 进一步地,各个组分的热解反应的指前因子和各个组分的热解反应的活化能,通过以下方法获得:假设每一个高斯曲线对应的热解反应都是一级动力学反映,且各个成分的热解过程满足以下的单步总包反应:

$$[0012] \quad \frac{dm_{iT}}{dT} = \frac{1}{\beta} (m_{i\infty} - m_{iT}) K_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1)$$

[0013] 其中,i表示的是R1-R4四种组分, $\frac{dm_{iT}}{dT}$ 是各个组分的瞬时热解速率, $m_{i\infty}$ 是各个组分的最终质量, m_{iT} 是各个组分在温度T时对应的瞬时质量, K_i 是各个组分的热解反应的指前因子, E_i 是各个组分的热解反应的活化能, β 是升温速率,R是摩尔气体常量;

[0014] 对公式(1)取对数转化,得到:

$$[0015] \quad \ln \left(\beta \frac{dm_{iT}}{(m_{i\infty} - m_{iT}) dT} \right) = \ln(K_i) - E_i \frac{1}{RT} \quad (2)$$

[0016] 采用python通过调用curve_fit库对公式(2)进行拟合,获得符合要求的一组热解反应的指前因子和活化能。

[0017] 进一步地,各组分在整个样品中的质量占比分数为对应的高斯峰面积。

[0018] 与现有技术相比,本发明所达到的有益效果:

[0019] (1) 本发明通过采集待测烟叶样品的热失重微分曲线,并进行高斯分峰拟合,对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取,将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量;能够快速、准确地测定烟叶中的总糖、还原糖含量,同时,具有操作过程简单、快捷,样品用量少,无需溶剂处理,绿色环保等特点;

[0020] (2) 本发明中热解动力学参数的提取可通过软件开发形式进行批量操作处理,方便高效。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例中1号烟叶样品的热失重微分曲线;

[0022] 图2是本发明实施例中1号烟叶样品的热失重微分曲线的高斯分峰拟合结果;

[0023] 图3是本发明实施例中基于热解动力学参数的39种训练集烟叶样品总糖含量分析模型;

[0024] 图4是本发明实施例中基于热解动力学参数的39种训练集烟叶样品还原糖含量分析模型;

[0025] 图5是本发明实施例中49个烟叶样品总糖含量预测-真实结果散点图,其中0为训练集数据,*为测试集数据;

[0026] 图6是本发明实施例中49个烟叶样品还原糖含量预测-真实结果散点图,其中0为训练集数据,*为测试集数据。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图对本发明作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0028] 一种基于热解动力学参数的烟叶总糖、还原糖定量分析方法,包括:采集待测烟叶样品的热失重微分曲线;对采集的热失重微分曲线进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量。

[0029] 本实施例中,校正模型的建立方法,包括:采集不同种类的烟叶样品的热失重微分曲线,并测定各烟叶样品的总糖、还原糖含量;对采集的热失重微分曲线分别进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰;对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取;将提取的热解动力学参数与对应烟叶样品的总糖、还原糖含量相对应,基于偏最小二乘算法,通过内部交叉验证均方差确立校正模型。

[0030] (1) 采集不同种类的烟叶样品的热失重微分曲线。

[0031] 选取49种不同牌号的片烟,分别按照1-49对其进行编号。对任一烟叶样品于 $(40 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下干燥4h后,粉碎,过 $425\mu\text{m}$ (40目)筛,得到初步预处理后的烟叶样品。称取10mg左右初步预处理后的烟叶样品,放置在热分析仪(Discovery,TA)坩埚中,在 N_2 氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (第一升温速率)的升温速率从 40°C (第一设定温度)升温到 100°C (第二设定温度)并保持30min以进行脱水预处理,并将处理后的样品质量设置为100%,之后从 100°C (第二设定温度)再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (第二升温速率)的升温速率升温到 900°C (第三设定温度),并记录该段升温过程中的样品的质量随温度变化的曲线,即热失重曲线(TG),对TG曲线进行一阶微分处理,得到对应的热失重微分曲线(DTG)。在整个实验过程中,载气(高纯 N_2)和保护气(高纯 N_2)的流量分别设定为 $50\text{mL}/\text{min}$ 和 $30\text{mL}/\text{min}$ 。图1表示的是1号烟叶样品(牌号:GZ4118CER)的DTG曲线。

[0032] (2) 对采集的热失重微分曲线分别进行高斯分峰拟合,得到若干拟合的高斯峰。

[0033] 采用origin软件,利用高斯函数对DTG曲线进行分峰拟合。具体做法为首先设定高斯峰的个数为四个;进一步限定这四个峰的起始热失重速率为0;然后人为定义峰顶点的温度范围,该步操作作为高斯分峰自由拟合提供初值;最后通过origin软件自由拟的方法来对该烟叶DTG曲线的分峰拟合。通过计算得出的四个高斯拟合峰的加和值与该烟叶总DTG曲线相关系数 R^2 数值来评价拟合的结果,如果 R^2 大于95%,且四个峰反应的温度区间与常识相一致,可以认为获得最佳的拟合效果。对DTG曲线进行分峰拟合的结果如图2所示,能分出R1-R4四个峰,代表了R1-R4四种组分(本质上是混合物),每一个高斯峰峰顶点位置对应的温度称为该组分的热解温度,1号样品四种组分的热解温度分别是 461.8K 、 570.0K 、 600.4K 和 654.1K 。对烟叶热解的研究表明,R1对应的主要是烟碱和美拉德产物的释放过程,R2代表水溶性糖、半纤维素和果胶等的热分解过程,R3来源于纤维素的热解,R4归属于酚类物质、含氮化合物和木质素等的热分解过程。

[0034] (3) 对(2)中每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取。

[0035] 在本发明中,我们认为每一个高斯曲线对应的热解反应都是一级动力学反应。假设烟叶的各个成分的热解过程满足以下的单步总包反应,其具体的数学物理表达式如下:

$$[0036] \quad \frac{dm_{iT}}{dT} = \frac{1}{\beta} (m_{i\infty} - m_{iT}) K_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1)$$

[0037] 其中,i表示的是R1-R4四种组分, $\frac{dm_{iT}}{dT}$ 是各个组分的瞬时热解速率, $m_{i\infty}$ (%)是各个组分的最终质量, m_{iT} (%)是各个组分在温度T时对应的瞬时质量,在此,所有的质量表示的是相对质量, $m_{i\infty}$ 通常认为是0; K_i 是各个组分的热解反应的指前因子, E_i 是各个组分的热解反应的活化能, β 是升温速率, R 是摩尔气体常量, $\frac{dm_{iT}}{dT}$ 可以从分峰后的各个组分的DTG曲线直接获得,表示的就是高斯曲线R1-R4的纵坐标。 m_{iT} (%)可通过对图2中四种组分的DTG曲线即R1-R4做总温度区间积分和累积温度区间积分获得,数学上等于两者的差值。

[0038] K_i 和 E_i 分别是各个组分的热解反应的指前因子和活化能,即需要通过拟合来获得未知动力学参数。为了方便进行参数拟合获取动力学参数,先对公式(1)进行取对数转化,得到下式:

$$[0039] \quad \ln \left(\beta \frac{dm_{iT}}{(m_{i\infty} - m_{iT}) dT} \right) = \ln(K_i) - E_i \frac{1}{RT} \quad (2)$$

[0040] 采用python通过调用curve_fit库对方程进行拟合,获得拟合效果最好的一组指前因子和活化能。组分R1-R4对应的高斯峰面积表示的就是该组分在整个样品中的质量占比分数(m_0),是表征组分热解性质的重要参数,且不能完全通过K和E表达,所以在此将 m_0 也归类为能体现组分热解特性的动力学参数。

[0041] (4) 烟叶总糖、还原糖的化学分析检测。

[0042] 利用法国Alliance-Futura连续流动分析仪对上述49种烟叶粉末样品中总糖、还原糖含量进行测定。

[0043] (5) 校正模型的建立。

[0044] a) 数据集分类。

[0045] 将上述49种烟叶样品按训练集与测试集比例为8:2随机划分,分成39个训练集样品和10个测试集样品。39个训练集样品用于模型的建立,10个测试集样品用于模型的准确性验证和评价。

[0046] b) 分别依据热解动力学参数对总糖、还原糖的定量分析进行建模。

[0047] 对步骤(3)得到的R1-R4四种化学物质的热解动力学参数按照1-12进行编号,如表1所示。将连续流动分析仪测定的总糖、还原糖含量分别与计算得到的39种训练集样品的热解动力学参数相对应,利用Matlab软件编写的偏最小二乘算法,通过内部交叉验证均方差(RMSECV)确立校正模型。模型回归系数如图3、图4所示。从中可知,总糖和还原糖含量与R1的质量占比(m_0)有较强正相关性,而与R4的动力学参数质量占比 m_0 、指前因子A和活化能E均有较明显的负相关性。

[0048] 表1R1-R4四种组分的热解动力学参数编号

	质量占比 m_0			
	R1	R2	R3	R4
编号	1	2	3	4
	指前因子 (K)			
[0049]	R1	R2	R3	R4
编号	5	6	7	8
	活化能 (E)			
	R1	R2	R3	R4
编号	9	10	11	12

[0050] c) 对模型进行准确性验证和评价

[0051] 将10个测试集样品的热解动力学参数输入校正模型可以计算出测试集对应的总糖、还原糖含量,并与连续流动分析仪得到的实测值进行比较。通过计算模型预测结果的训练集根均方误差 (RMSEC)、交叉验证集根均方误差 (RMSECV)、测试集根均方误差 (RMSEP) 对模型的准确性进行评价和验证。表2表示的是总糖和还原糖定量分析模型的潜变量数目 (LV)、RMSEC、RMSECV、RMSEP和49个烟叶样品总糖、还原糖平均含量 (mean (Y))。图5、图6对两个模型得出的49个烟叶样品总糖、还原糖含量的预测值和真实值进行了比较分析。从中可以得出结论,本发明建立的模型能实现对总糖、还原糖含量的准确分析检测。

[0052] 表2校正模型的预测结果

	LV	RMSEC	RMSECV	RMSEP	Mean (Y)
总糖 (%)	4	0.95	1.30	1.80	28.92
还原糖 (%)	3	1.20	1.52	2.55	26.10

[0054] 本发明通过采集待测烟叶样品的热失重微分曲线,并进行高斯分峰拟合,对每个拟合的高斯峰分别进行热解动力学参数的提取,将提取出的热解动力学参数输入建立的校正模型,获得待测烟叶样品的总糖、还原糖含量;能够快速、准确地测定烟叶中的总糖、还原糖含量,同时,具有操作过程简单、快捷,样品用量少,无需溶剂处理,绿色环保等特点;本发明中热解动力学参数的提取可通过软件开发形式进行批量操作处理,方便高效。

[0055] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和变形,这些改进和变形也应视为本发明的保护范围。

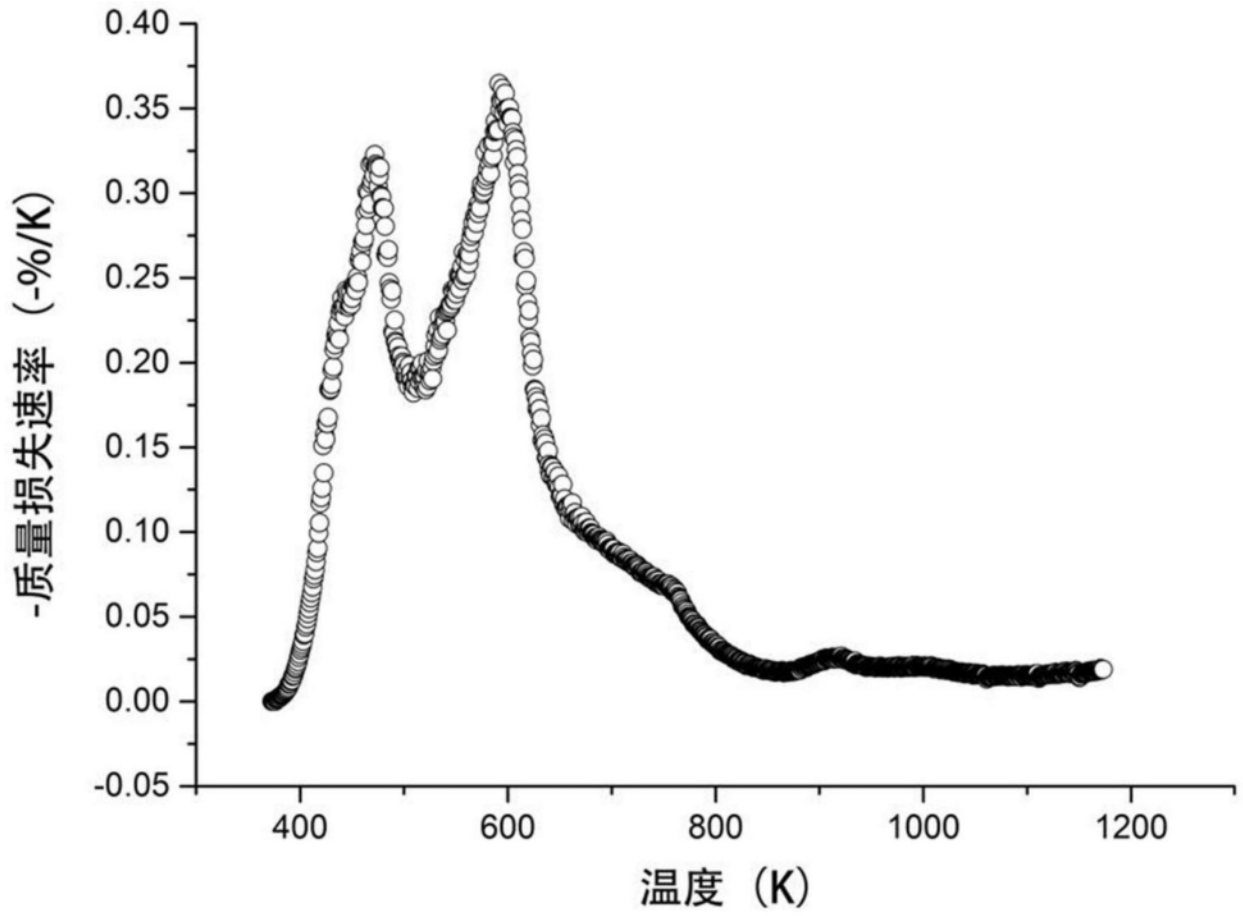


图1

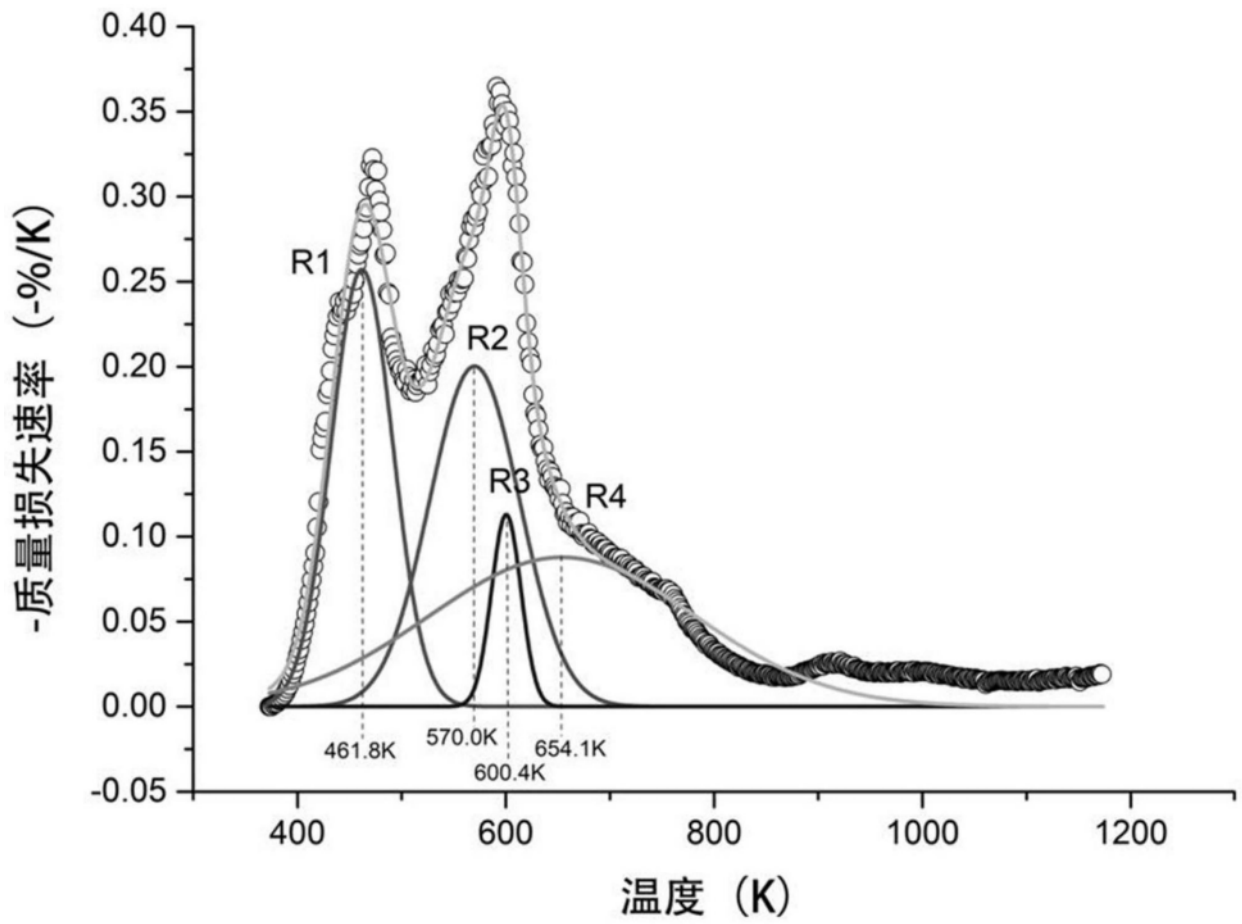


图2

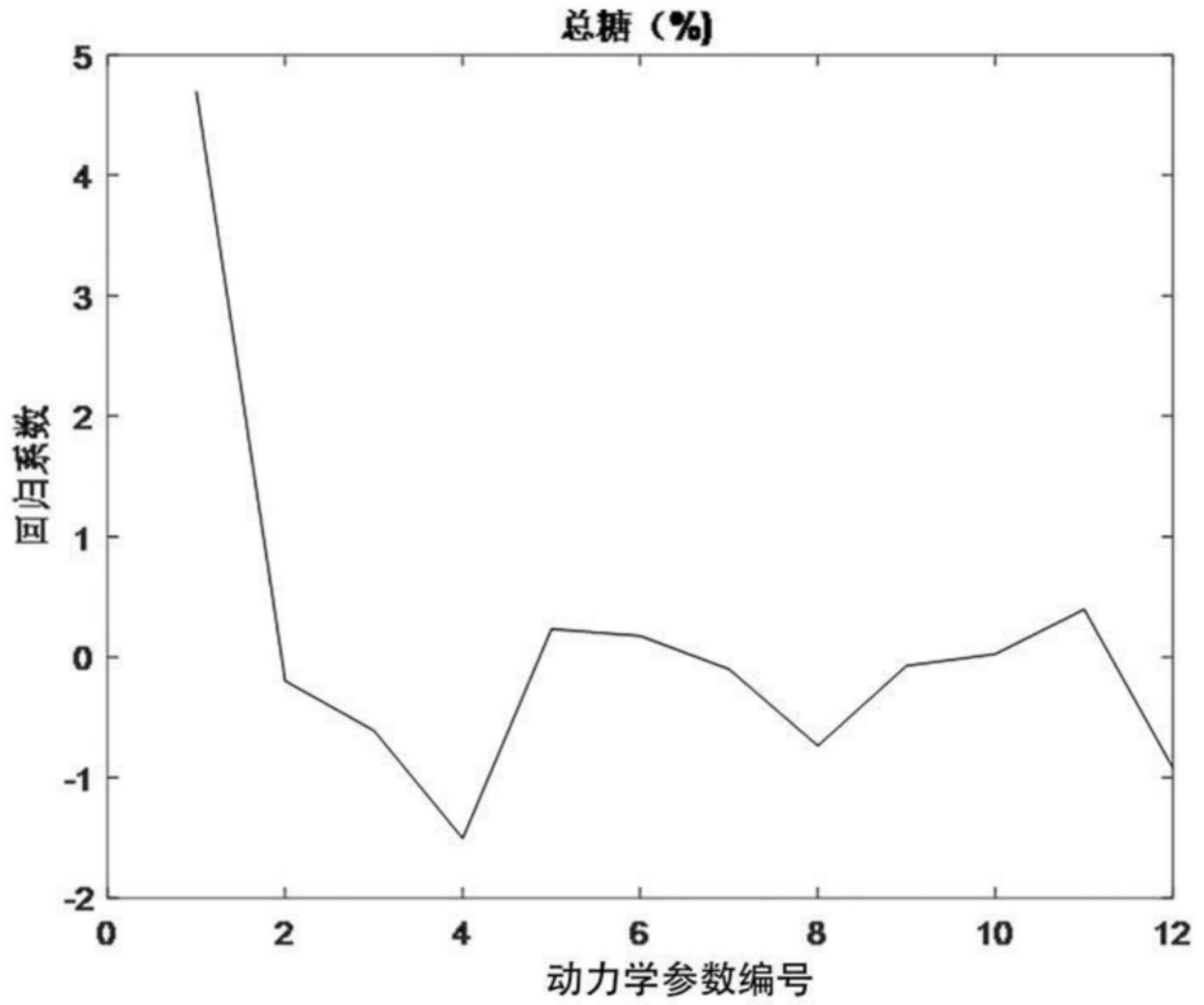


图3

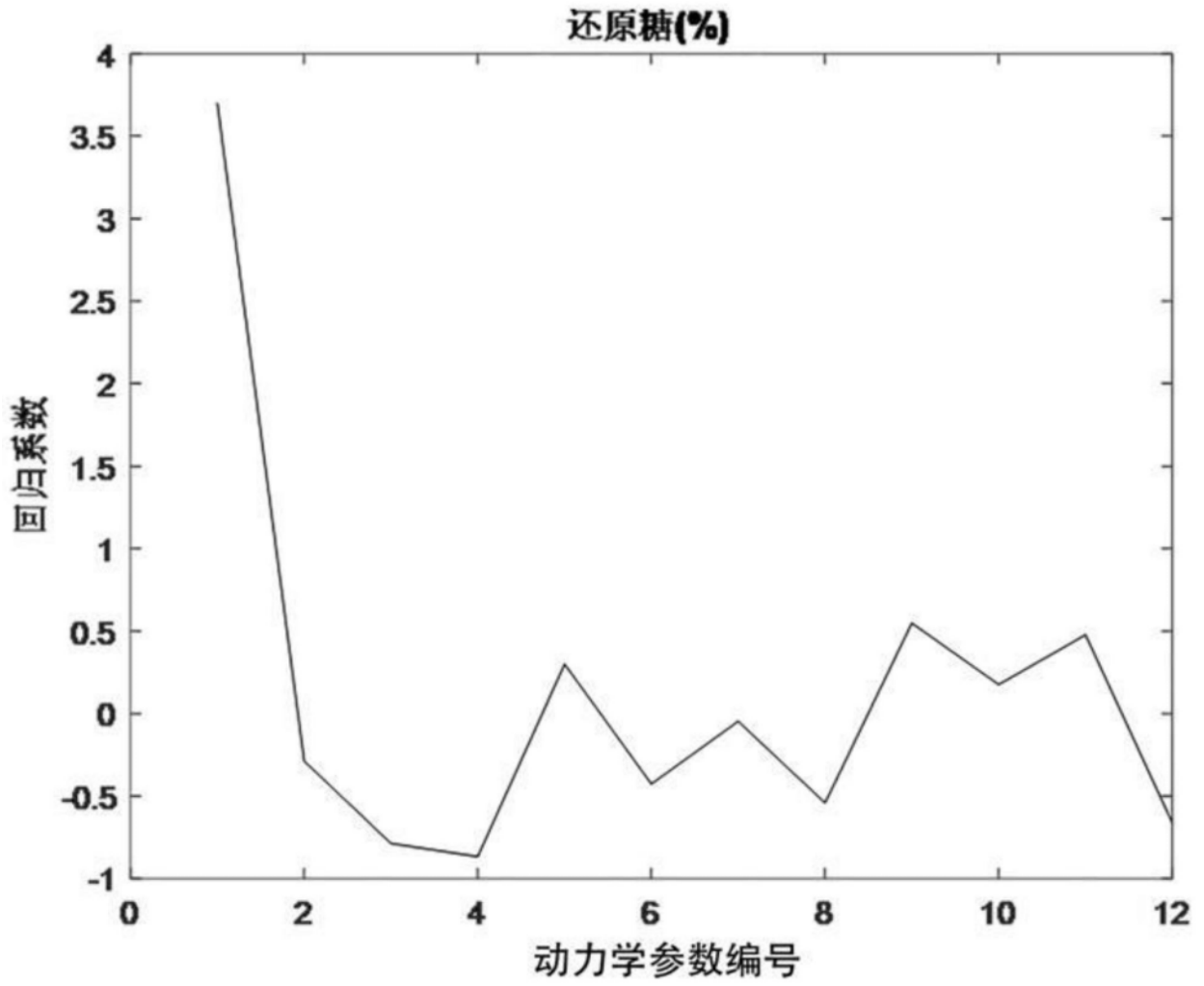


图4

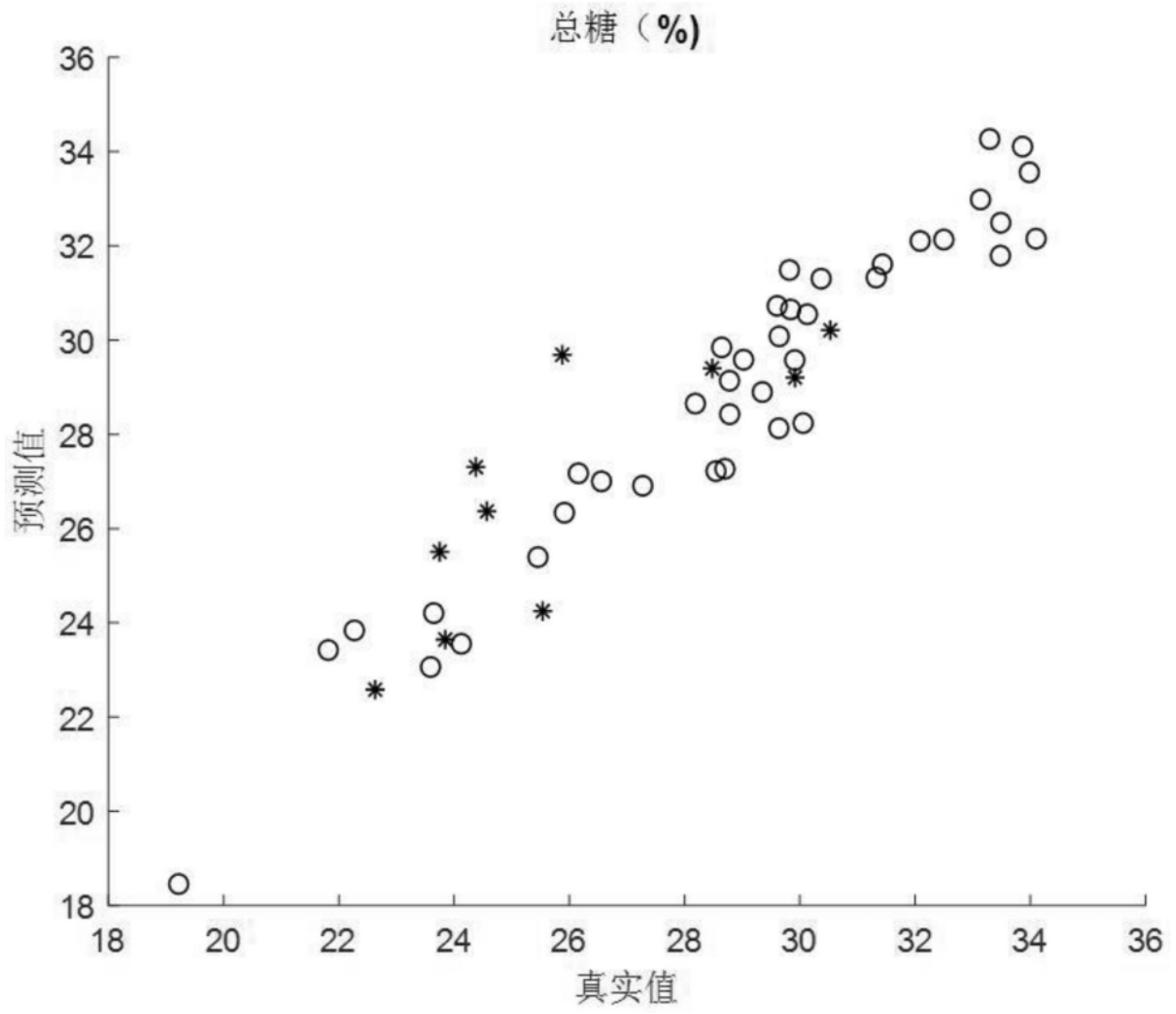


图5

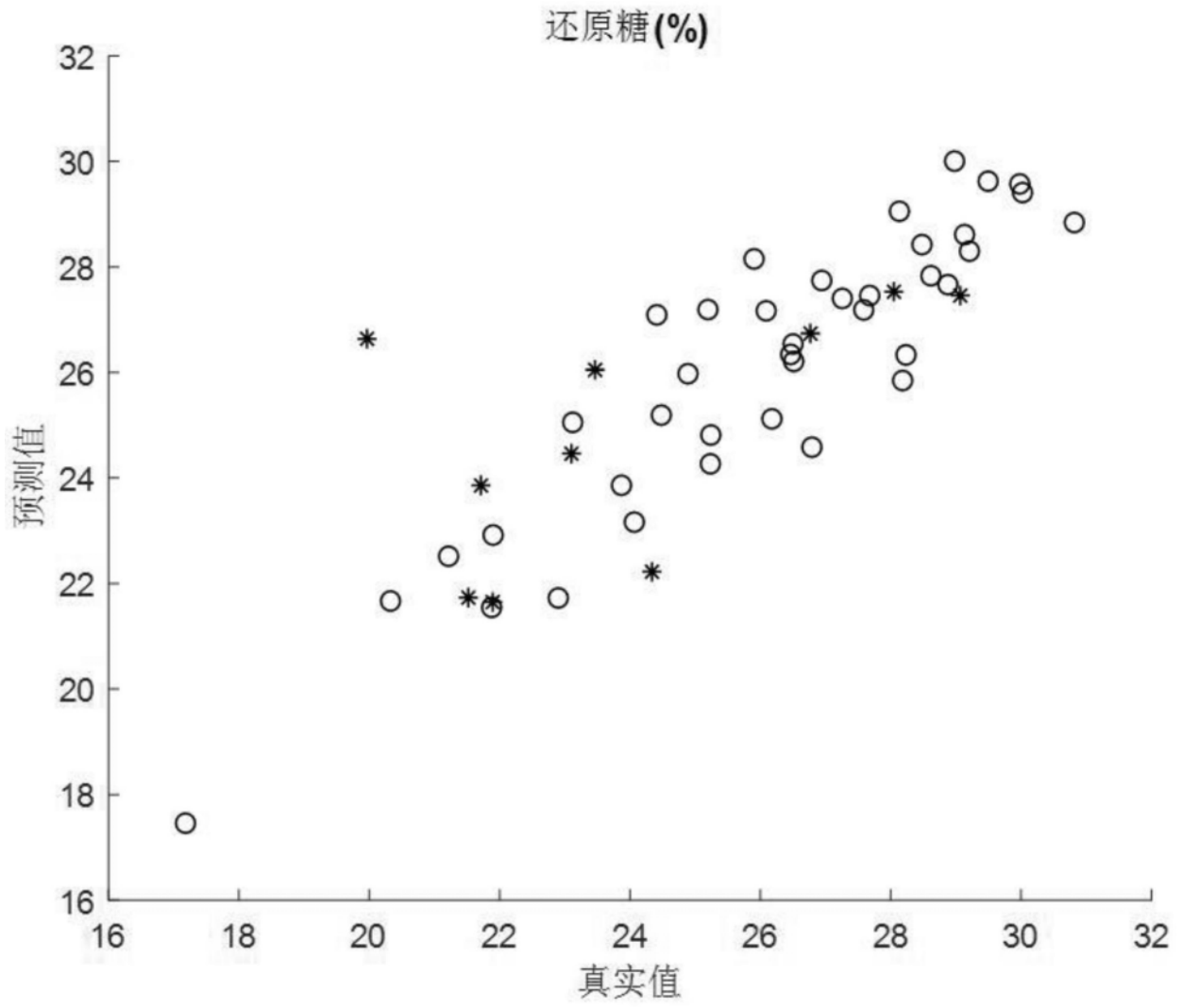


图6