

# 应用低场核磁共振技术分析烟丝样品含水率的方法

梁国海<sup>1,2</sup>, 刘百战<sup>1</sup>, 朱仲良<sup>2</sup>, 孔继烈<sup>3</sup>, 瞿永生<sup>1\*</sup>

1 上海烟草集团有限责任公司技术中心, 上海 200082;

2 同济大学化学系, 上海 200092;

3 复旦大学化学系, 上海 200433

**摘要:**建立了基于核磁共振脉冲自由感应衰减信号(FID)的含水率测定方法。以烟丝样品为模型,在预先建立的工作函数基础上,可对多个样品水分进行快速测定。以核磁共振法与烘箱法的结果进行比较,结果显示核磁共振法具有理想的重复性、精密度和稳定性,5次平行测定结果的标准偏差小于0.5%,4天内测得的样品含水率极差为0.45%。

**关键词:**低场;核磁共振;烟丝;含水率;FID信号

**doi:** 10.3969/j.issn.1004-5708.2014.05.002

**中图分类号:** TS411 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-5708 (2014) 05-0006-06

## The application of low-field nuclear magnetic resonance ( NMR ) to moisture determination in cut-tobacco

LIANG Guohai<sup>1,2</sup>, LIU Baizhan<sup>1</sup>, ZHU Zhongliang<sup>2</sup>, KONG Jilie<sup>3</sup> and QU Yongsheng<sup>1</sup>

1 Technical Center, Shanghai Tobacco Group Co., Ltd., Shanghai 200082, China;

2 Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3 Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China

**Abstract:** A novel method for detecting moisture content in cut tobacco based on free induction decay (FID) signals by low-field nuclear magnetic resonance(NMR) was established. The method was validated by measuring moisture content in cut-tobacco samples. Comparison between NMR method and Oven-drying method showed that the former had good repeatability, accuracy and stability with RSDs of 5 parallel tests lower than 0.5% and sample range of moisture within 4 days being 0.45%.

**Keywords:** low-field; nuclear magnetic resonance(NMR); cut-tobacco; moisture content; FID signal

含水率对于烟草储存和吸食效果影响十分显著,因此含水率测定是烟草工业中质量监督的重要环节,在实际卷烟加工生产线中,需要纳入水分检测的工艺点一般在30个以上,每天的水分检测任务在300次

以上。目前主要应用烘箱法测定烟草样品含水率(YC/T28.8-1996 卷烟物理性能的测定;YC/T 146-2010 烟叶打叶复烤工艺规范)。烘箱法检测耗费时间较长,一般需要2小时以上才能完成测试,无法得到即时的含水率信息。红外水分检测技术虽然普遍应用于即时水分监控上,但对物料表现性质、颜色和环境光线较敏感,其检测结果波动明显,误差范围大于6%,尤其对厚度或体积较大的物料,误差很大<sup>[1]</sup>。若需准确测定含水率,可采用气相色谱法<sup>[2]</sup>或卡尔费休法<sup>[3]</sup>,然而此两种方法消耗试剂多,操作繁琐,不满足常规使用要求。对于烟草样品含水率的测定,目前没有更合适的兼顾准确性和快速的方法供选择,于是烘箱法依然被广泛采用,因此,有必要继续开展针对烟草样品含水率的测定方法研究,找到更理想的分析方法。

**基金项目:** 国家烟草专卖局资助项目“浓香型特色优质烟叶开发重大项目”(110201101001【TS-01】);上海市博士后科研资助计划“打叶复烤对烟叶香味物质的影响研究”(14R21422900)

**作者简介:** 梁国海(1985—),男,博士,主要从事烟草化学和工艺研究, Tel: 021-61669547, Email: lianguohai@gmail.com

**通讯作者:** 瞿永生(1975—),男,硕士,主要从事烟草原料研究, Email: quys@sh.tobacco.com.cn

**收稿日期:** 2014-01-12 Epub: 2014-10-31

核磁共振技术 (NMR) 早已应用于木材<sup>[4-5]</sup>、食品<sup>[6-8]</sup> 等的水分测定。如 Merela 等<sup>[5]</sup> 将木材样品置于一定湿度的密闭环境中, 使其达到动态平衡后进行核磁共振自由感应衰减 (Free Induction Decay, FID) 信号分析。李然等<sup>[9]</sup> 应用 NMR 技术测量同一茶叶样品的含水量, NMR 法的测定结果都要比 103℃ 烘箱法高 1% 不到。

把 NMR 法检测水分的技术运用到烟草工业中具有特殊意义。首先, 测定速度快, 通过 NMR 法可以在 1-2 分钟内完成一个样品的测试, 这几乎是即时的含水率信息, 在实际烟草加工生产线上, 掌握当前加工的烟叶或烟丝的即时含水率数据, 有助于判断烟丝的质量, 并及时采取相应措施使样品质量进一步提升; 其次, 无损检测, 测试过程不涉及机械或加热处理, 检测完的样品可继续用于其他分析; 再次, 与样品形状无关, 信号穿透能力很强, 有望用于分析烟丝整箱存放过程中不同位置的水分分布, 而通过烘箱法或者近红外法还无法做到。目前未见运用 NMR 法检测烟丝或烟叶水分的报道。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及材料

烟丝干燥通过鼓风恒温干燥箱 (DHG 系列, 上海精密仪器仪表有限公司) 完成, 烟丝平衡在恒温恒湿箱 (Climacell, 德国 MMM 公司) 完成, NMR 信号测定及成像扫描在 0.55T MRI 仪 (MicroMRI, 上海纽迈电子科技有限公司) 完成, 测试温度为 32℃, 线圈内径为 1.8 cm。各牌号烟丝取自上海卷烟厂生产线。

### 1.2 FID 信号测定

取适量烟丝, 通过加水和平衡处理, 使烟丝含水率达到 28% 左右; 准确称取烟丝 (每份质量控制 0.5g 左右), 装入 5mL 带旋盖瓶子内, 测定 FID 信号, 然后放入 103℃ 鼓风干燥箱内烘干 10min, 再取出称重和测定 FID 信号, 此步骤重复多次, 至测定的 FID 信号基本不再改变。

硬脉冲 FID 序列参数: 采样频率 SW=100, 开始采样时间 D3=70 μs, 重复时间 TR=1000ms, 重复次数 NS=128。

### 1.3 绝干烟丝的 FID 信号测定

取适量烟丝, 在 103℃ 条件下烘烤 2h, 并通过称重的办法确定烟丝基本不含水。把绝干烟丝分次准确称重后加入玻璃测试管中, 测定不同质量绝干烟丝的 FID 幅值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FID 幅值与烟丝含水量

理论研究和实验验证已证明: FID 信号的起始最大值 (幅值) 与质子的磁化矢量 ( $M_z$ ) 成正比, 而  $M_z$  是系统中每个质子的贡献之和, 因此, FID 信号的幅值与质子密度成正比<sup>[10-11]</sup>。处于不同环境或状态中的质子具有不同的弛豫效率, 其中, 固相中的质子在脉冲激发后的 60~70 μs 内已经完全衰减, 70 μs 后的 FID 信号主要是水的慢速衰减<sup>[10]</sup>, 因此, 可以设置合适的等待时间, 使采集到的 FID 幅值主要反映体系中的液相水质子浓度, 从而建立 FID 幅值与含水量之间的关系。

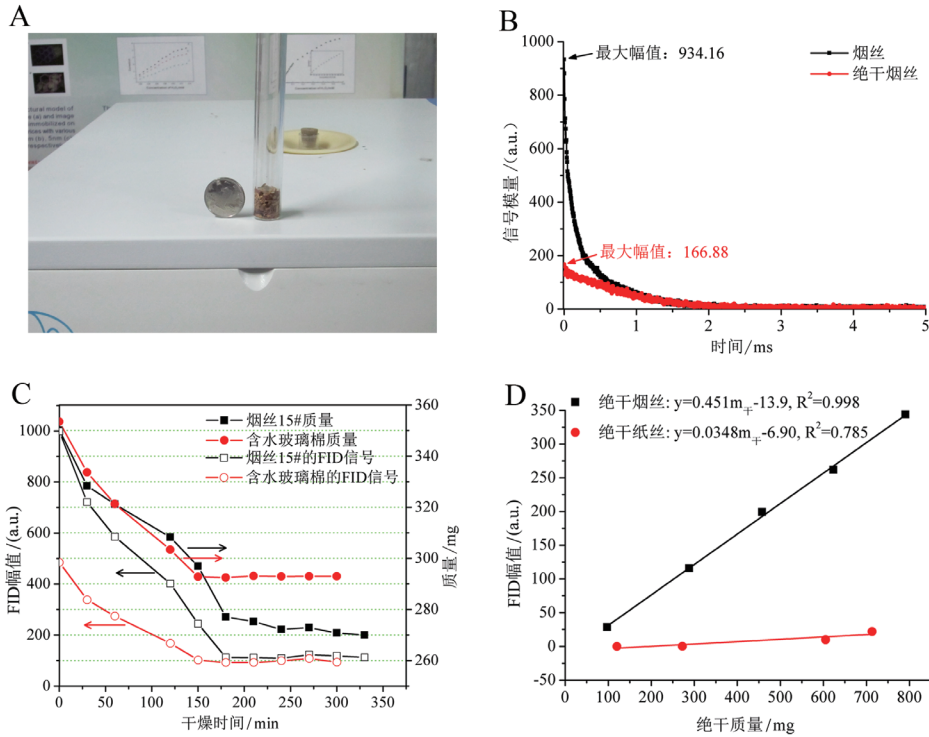
本实验采用 0.55T 小型脉冲核磁共振仪对烟丝水分进行分析, 如图 1A 所示, 烟丝放置于 1.5cm 玻璃管中, 控制样品高度小于 3cm, 然后直接放入磁体中进行扫描。图 1B 为烘干前后烟丝样品的 FID 曲线, 从图中可见, 烘干后烟丝样品的最大幅值明显下降, 显示 FID 信号与样品含水量密切相关。

之后我们考查了烘干过程 FID 信号和烟丝含水量的变化趋势。为了减少烘干时烟丝内香味物质的散失, 我们选择在 50℃ 条件下慢速烘烤。随着烘干时间的延长, 烟丝的 FID 幅值随烟丝质量一同下降 (图 1C), 然而, 在烘烤时间达到约 180min 以后, FID 幅值趋于稳定, 而烟丝质量却以较缓慢的速度继续减轻, 在多次重复的实验中可观察到相似的现象。考虑到 FID 信号主要来源于烟丝中的自由水和结合水, 我们认为引起上述现象的原因可能是: (1) 烘烤时伴随水分蒸发, 烟丝中的挥发和半挥发成分不断散失, 同时烟丝内发生复杂的分解反应, 分解产物也在逸出, 这些成分不能引起 FID 响应; (2) 烟丝内除了自由水和结合水之外, 还存在化合水<sup>[12-13]</sup>, 而化合水中的 H 核由于弛豫时间太短 (几十微秒内衰减结束) 不对 FID 幅值产生贡献, 在烘烤后期化合水也被蒸发出来, 但不能引起 FID 响应。相比之下, 含水玻璃棉在烘烤至约 150min 之后, 质量和 FID 信号均保持稳定。考虑到绝干玻璃棉内不含有可挥发成分, 加上烟丝内的化合水极其微量, 不足以引起如此明显的质量下降, 因此, 可认为烘烤时烟丝内挥发、半挥发成分以及分解产物的逸出是引起烘烤后期 FID 信号与烟丝质量变化步调不一致的主要原因。

对于烟草样品, 我们不能以文献中常用的液-固体系<sup>[9, 11, 14]</sup> 进行分析, 这是因为烟草样品中存在不可忽略的油分, 而油和水的弛豫时间相近, 实验采集的

FID 幅值将包含油和水的贡献，此推论可通过对比绝干烟丝和绝干纸丝的 FID 信号与质量之间的关系进行佐证，其中，绝干纸丝可认为是不含油分的样品。从图 1D 可看到，FID 信号对绝干烟丝质量的响应效率

(即拟合方程斜率)是对绝干纸丝质量响应的 13 倍，此结果显示绝干烟丝中仍然含有一定量能产生 FID 信号的 H 核，而且这部分 H 核的贡献在测定含水率时需要考虑。



注：(A) 烟丝样品及小型脉冲核磁共振仪；(B) 烟丝烘干前后的 FID 曲线；(C) 烟丝及含水玻璃棉在烘干过程中的 FID 幅值及质量的变化；(D) 绝干烟丝和绝干纸丝的 FID 幅值随材料质量的变化。  
 Note: (A) An image of the cut-tobacco sample and low-field NMR instrument. (B) The FID curve of tobacco samples before and after desiccation. (C) Time-dependent FID intensity and weight of samples including cut-tobacco and glass wool. (D) Weight-dependent FID intensity of dry cut-tobacco and dry cut-paper samples.

图 1 核磁共振信号与含水量关系

Fig. 1 The relationship between NMR signals and moisture content

### 2.2 建立工作函数

基于上述讨论，我们在测定烟丝含水率时，把油分对 FID 信号的贡献一并考虑，此时测得的 FID 幅值可划分为两部分：

$$Y_T = Y_w + Y_d$$

其中， $Y_d$  为干烟丝 FID 信号，内含油分的贡献；各成分的 FID 信号遵循指数规律快速衰减，即：

$$Y_T = A_w e^{-\frac{t}{T_{2w}}} + A_d e^{-\frac{t}{T_{2d}}}$$

其中  $A_w$  和  $A_d$  是起始幅度，与 H 核密度成正比； $T_{2w}$  和  $T_{2d}$  是自旋-自旋弛豫时间(一般为 0.1~100ms)，

在脉冲激发结束后的极短时间内采集信号，此时指数项约为 1，则 FID 幅值可认为与 H 核密度线性相关：

$$Y = k_w m_w + a_w + k_d m_d + a_d$$

其中， $k_w$  和  $k_d$  为斜率， $m_w$  和  $m_d$  分别为含水质量和干烟丝质量， $a_w$  和  $a_d$  为系数。由于烟丝总质量为：

$$m_t = m_w + m_d$$

于是有：

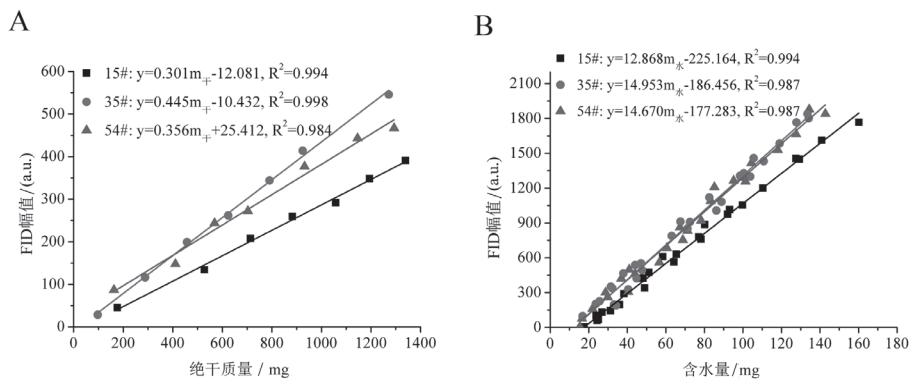
$$Y = k_w m_w + k_d (m_t - m_w) + a$$

整理之后为：

$$m_w = \frac{Y - k_d m_t - a}{k_w - k_d} \tag{1}$$

即我们只需要通过测定斜率参数  $k_d$  和  $k_w$ ，并进行适当的系数校正，即可建立 FID 幅值和烟丝湿重与烟丝含水量的关系式。

在本实验中，我们以牌号为 15#、35# 和 54# 的烟丝作为研究对象，首先通过 FID 幅值与绝干烟丝质量间的线性关系求得  $k_d$ ，从图 2A 可看出，FID 幅值与绝干质量呈显著线性关系，三种烟丝的  $k_d$  值分别为 0.301、0.445 和 0.356。



注：(A)；FID 幅值与绝干烟丝质量的线性关系；(B) FID 幅值与烟丝含水量之间的关系，烟丝的绝干质量保持恒定。

Note: (A) Linear relationship between FID intensity and dry cut-tobacco. (B) Linear relationship between FID intensity and moisture content of cut-tobacco with dry mass of cut-tobacco being constant.

图 2 通过拟合方程求算  $k_d$  和  $k_w$

Fig. 2 Determination of  $k_d$  and  $k_w$  by fitting to the curve

最后，需要校准参数  $a$ 。我们首先配置具有不同含水率的烟丝，准确称取一部分进行 FID 实验，把烟丝湿重  $m_t$  和测得的 FID 幅值  $Y$  代入 (1) 式进行计算，并以 103℃ 烘箱法测得的结果作为标准含水率，对参数  $a$  及计算含水率进行校正。以 15# 号烟丝为例，我们最终得到的检测烟丝含水率（湿基含水率）工作函数为：

$$\text{water}\% = \frac{Y - 0.2987m_t + 196.442}{0.1264m_t} + 3.668 \quad (2)$$

需要指出的是，三种烟丝对应的  $k_w$  差别不大， $k_d$  差别稍大，而  $Y_d$  在整体信号 ( $Y_w + Y_d$ ) 中所占比例低于 20%，因此  $k_d$  的差异所引起的不同烟丝样品的工作函数之间的差异并不大。于是，往后分析不同种类烟丝样品的含水率时，我们可以考虑使用“通用工作函数”，即采用平均的  $k_d$  和  $k_w$ ，在分析不同烟丝样品时仅需取 3-5 个样校正最终的计算含水率即可。

### 2.3 核磁共振法与烘箱法对比

为验证上述工作函数，我们重新取 10 个样分别通过烘箱法和核磁共振法测定含水率。由于上述核磁

之后，为了测定  $k_w$ ，我们先把烟丝含水率提升至 28%（湿基含水率）左右，然后在 103℃ 条件下缓慢烘干烟丝，在不同时间点取出准确称重，并扫描得到 FID 曲线，通过 FID 幅值与含水量关系求得  $k_w$ （图 2B）。需要指出的是，此处的 FID 幅值已经扣除了绝干烟丝的贡献，做法是把烟丝烘干至 FID 幅值基本不再变化，并以此时 FID 幅值和烟丝质量作为绝干烟丝 FID 贡献和绝干质量。

共振法工作函数是以烘箱法结果为基准进行推导，因此此处核磁共振法与烘箱法进行对比的主要目的是考察工作函数的适用范围以及核磁共振法的重复性。当需要获得更精确的工作函数时，必须以气相色谱法或卡尔费休法结果为基准进行推导。从表 1 可见，尽管烟丝样品的含水率覆盖了 10%~24% 的范围，核磁共振法与烘箱法分别测得的结果差异都不超过 1%。此结果证实工作函数在较宽的含水率范围内都适用，从而证明了上述推导工作函数所依据的“液-固-油”模型适用于烟草样品。

之后，为了考察方法的重复性，我们对 15# 牌号的烟丝样品（样品 A、B 和 C）进行 5 次取样分析（表 2）。样品预先经过充分混匀，因此可认为平行实验的烟丝样本含水率相同。结果显示核磁共振法 5 次平行实验得到的平均含水率与烘箱法的结果十分接近，单因素方差分析显示两种方法得到的含水率结果没有显著差异（图 3A,  $P > 0.1$ ）；并且两种分析方法的标准偏差大小相当，其中，通过核磁共振法测定三个样品含水率的 5 次重复实验标准偏差低于 0.5%，说明核磁共振法检测烟丝中的水分在重复性和精密度方面不低于

烘箱法的水平。此外,从5次平行实验的结果还可看出,分析结果与烟丝取样量关系不大。

最后,我们对表1中5号烟丝的三份样品进行跟踪监测,在4天内以相同的测试条件进行含水率分析,

图3B显示4天测试的结果均保持在14%左右,样品含水率极差为0.45%,说明核磁共振法对相同样品的分析结果具有较好的稳定性。

表1 核磁共振法与烘箱法测定的含水率对比

Tab.1 Comparison of results obtained by NMR method and drying method

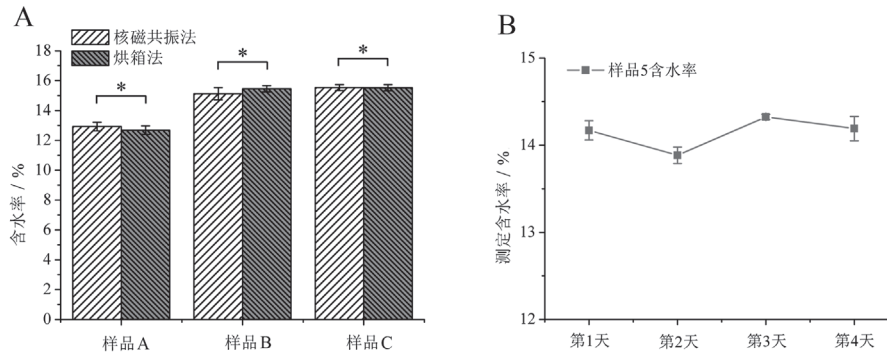
样品编号	称重 /mg	FID 幅值 / (a.u.)	含水率 /%		差异 /%
			NMR 法	烘箱法	
1	671.8	468.07	9.13	10.02	-0.89
2	543.1	540.18	12.04	12.09	-0.05
3	572.8	646.79	12.95	13.22	-0.27
4	610.4	729.17	13.30	12.94	0.36
5	695.4	933.86	14.17	14.70	-0.54
6	717.5	1000.03	14.50	15.27	-0.77
7	756.7	1122.58	15.10	15.30	-0.20
8	705.7	1037.15	15.13	15.74	-0.61
9	584.6	1199.30	20.20	20.94	-0.74
10	792.2	2112.49	24.36	24.04	0.32

表2 核磁共振法检测含水率平行实验

Tab.2 Moisture content determined by NMR

平行实验		样品 A <sup>[a]</sup>	样品 B	样品 C
		核磁共振法		
1	称重 /mg	600.4	653.5	578.8
	FID 幅值 / (a.u.)	714.01	981.57	837.99
	计算含水率 /%	13.30	15.57	15.44
2	称重 /mg	706.2	692.9	741.3
	FID 幅值 / (a.u.)	823.61	999.29	1123.98
	计算含水率 /%	12.73	14.96	15.40
3	称重 /mg	586.8	705.7	645.0
	FID 幅值 / (a.u.)	683.19	1037.16	970.98
	计算含水率 /%	13.16	15.13	15.62
4	称重 /mg	627.3	674.4	601.0
	FID 幅值 / (a.u.)	718.84	1005.69	907.77
	计算含水率 /%	12.85	15.41	15.84
5	称重 /mg	691.9	698.9	704.9
	FID 幅值 / (a.u.)	792.64	971.16	1055.28
	计算含水率 /%	12.61	14.52	15.35
	平均 (n=5)	12.93	15.12	15.53
	标准偏差	0.29	0.41	0.20
		烘箱法		
	平均 (n=5)	12.68	15.45	15.52
	标准偏差	0.29	0.21	0.21

注: <sup>[a]</sup> 样品 A、B 和 C 为 15# 牌号烟丝在不同湿度下平衡后的样品。



注：(A) 核磁共振法和烘箱法测得的含水率结果比较, \* $P > 0.1$ ; (B) 在 4 天内通过核磁共振法测定得到的烟丝样品 5 含水率结果。  
Note: (A) Comparison between NMR method and drying method, \* $P > 0.1$ . (B) Moisture content results determined by the NMR method in 4 days.

图 3 核磁共振法的重复性和稳定性

Fig. 3 Repeatability and stability of the NMR method

### 3 结论

本工作针对烟丝特性, 推导并建立了基于核磁共振信号的烟丝含水率检测方法, 在函数推导中充分考虑并排除了“油分”的信号, 检测方法的重复性和精密度与烘箱法相当, 而且有出色的稳定性。需要指出的是, 本工作采用了较繁复的步骤推导和校正工作函数, 目的是为了证明“液-固-油”模型适用于烟草样品。在本工作结论的基础上, 日后在分析烟草样品含水率时, 可采取更简单和直接的校正模式, 例如“通用工作函数”、多元线性回归法等, 将使校准过程的工作量大大减少。此外, 为减少建立工作函数的工作量, 本实验以烘箱法结果为基准建立核磁共振法的工作函数, 若需获得更精确的工作函数, 则必须以气相色谱法或卡尔费休法结果为基准重新推导工作函数。尽管低场核磁共振仪比常规水分检测所用仪器要昂贵得多, 在目前应用于烟丝水分日常检测的必要性不大, 但随着应用技术的不断进步以及仪器公司针对农产品行业的应用特点设计出更贴近实际需求的仪器, 相信基于核磁共振信号的含水率检测方法在将来有可能在烟草工业中发挥作用。

### 参考文献

- [1] 任应习, 微波技术在烟草干燥和水分测定中的应用研究[D]. 吉林大学 2012.
- [2] 伍锦鸣, 彭斌, 刘克建, 等. 气相色谱法测定烟草含水率[J]. 烟草化学, 2012, 1240-51.
- [3] 烟草及烟草制品 水分的测定 卡尔费休法. GB/T 23357[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [4] Nannassy A J. True dry-mass and moisture content of wood by NMR[J]. Wood Sci., 1976, 9(2), 104-109.
- [5] Maks Merela P O, Igor Serša, Urša Mikac. A single point NMR method for an instantaneous determination of the moisture content of wood[J]. Holzforschung, 2008, 63(3), 348-351.
- [6] 周凝, 刘宝林, 王欣. 核磁共振技术在食品分析检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, 1325-329.
- [7] Damez J L, Clerjon S. Quantifying and predicting meat and meat products quality attributes using electromagnetic waves: An overview[J]. Meat Sci., 2013, 95, 879-896.
- [8] 徐建国, 徐刚, 张绪坤, 等. 利用核磁共振成像技术分析胡萝卜干燥过程中内部水分传递[J]. 农业工程学报, 2013, 29(12), 271-276.
- [9] 李然, 陈姗姗, 俞捷, 等. 应用低场核磁共振技术测定茶叶含水量[J]. 茶叶科学, 2010, 30(6), 440-444.
- [10] 阮榕生. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009:37-44.
- [11] Sharp A R, Riggan M T, Kaiser R, et al. Determination of Moisture Content of Wood by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance[J]. Wood Fiber, 1978, 10(2): 74-81.
- [12] 范明辉, 范崇东, 王淼. 利用脉冲 NMR 研究食品体系中的水分性质[J]. 食品与机械, 2004, 20(2), 45-48.
- [13] Riggan M T, Sharp A R, Kaiser R, et al. Transverse NMR relaxation of water in wood[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1979, 23(11), 3147-3154.
- [14] 李超, 张明辉, 于建芳. 利用核磁共振自由感应衰减曲线测定木材含水率[J]. 北京林业大学学报, 2012, 34, 142-145.