

近红外光谱法测定 PDA 中残留丙烯酰胺含量

郑怀礼¹, 张 鹏¹, 朱国成¹, 朱传俊², 王晶晶¹, 蒋绍阶¹, 余炳宏¹

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045
2. 天津化工研究设计院, 天津 300131

摘要 选取38份实验室自制二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物(PDA)为样品, 用紫外光谱法对PDA中残留丙烯酰胺(AM)含量进行测定, 并进行近红外光谱扫描, 在图谱中选取七个波段, 将每个波段的特征峰作为自变量, 吸收峰作为因变量, 采用偏最小二乘法(PLS)的数学转换方法建立近红外反射光谱(NIRS)定标模型, 采用小波分析对光谱进行降噪处理, 建立PDA中残留AM含量的近红外预测模型, 并将预测值与紫外光谱法测定值进行比较, 其外部验证决定系数达到0.99, 预测分布趋势良好, 对预测值与实测值进行t检验, 结果显示预测值与实测值差异不显著。试验结果表明, 采用近红外光谱数据建立的定标模型预测PDA中残留AM单体含量具有较高可行性。

关键词 PDA; 残留丙烯酰胺; 近红外光谱; 小波分析; 偏最小二乘法

中图分类号: X13; O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2944-04

引 言

混凝法是水污染控制中最重要的方法之一。混凝剂的性质、种类是关系到混凝处理效果的关键因素^[1-4]。二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物(diallyl dimethyl ammonium chloride and acrylamide, PDA)是一种季铵盐型聚丙烯酰胺阳离子衍生物, 主要用于污水处理、石油工业等领域^[5]。当二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺在发生聚合反应生成PDA的过程中, 单体不能完全转化, 所以产品中残留一定量的单体, 由于丙烯酰胺(acrylamide monomer, AM)单体具有致癌、影响神经系统的作用, 导致PDA的应用范围受到一定限制。因此, 残留AM含量的高低是衡量PDA好坏的一个重要指标。

目前分析聚丙烯酰胺类物质中残留AM含量的方法主要有液相色谱法、气相色谱法、溴化法、紫外光谱法等^[6-9]。这些方法由于测试费用昂贵、测试时间长, 所以很难进行规模化分析, 因此快速检测是当前急需要解决的一个问题。近年来, 随着计算机技术和仪器的迅速发展, 化学计量学方法在解决光谱信息提取和消除背景干扰方面取得了长足的发展^[10]。近红外光谱法(near infrared reflectance spectroscopy, NIRS)是利用物质在近红外光谱区特定的吸收特征来测定待

测样品中一种或几种化学成分含量的方法, 现已广泛用于工业、农业、医学等领域^[11-13], 且具有样品不需要预处理, 操作费用低等优点。本研究以实验室自制PDA为样品, 对其残留AM含量采用紫外光谱法和近红外光谱法进行分析, 并对近红外光谱法预测残留AM含量结果的准确性进行比较, 为PDA中残留AM含量测定提供一种快速、准确的分析测试方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验选取了38个实验室自制PDA为分析样本, 所有样品经过研钵研磨, 过32目筛。

1.2 残留AM单体含量的紫外光谱法测定

准确称取2~3 g粉末状PDA样品, 置于250 mL玻璃三角瓶中, 加入100 mL乙醇与水体积比为9:1的混合液浸泡48 h, 倒出全部浸取液, 然后在浸取液中加入100 mL乙醇与水体积比为1:9的混合液, 使乙醇与水的体积比调整为1:1, 最后用紫外分光光度计在205 nm处测定其吸光度, 根据标准曲线计算样品中残留AM含量。每个样品测定3次, 取其平均值。

1.3 仪器及参数

收稿日期: 2010-12-10, 修订日期: 2011-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078366), 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-004)和教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)资助

作者简介: 郑怀礼, 1957年生, 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室教授 e-mail: zhl@cqu.edu.cn

近红外光谱仪是美国 Ocean Optics 公司生产的 NIRQuest-512 近红外分析仪, 光学分辨率 4 nm, 配有 spectraSuite 光谱学平台软件, 波长范围 900~1 700 nm。样品光谱采样时间选择 48 ms, 平均 8 次, 平滑度设为 3。采样前光谱仪预热半个小时, 扣减暗电流。

1.4 偏最小二乘回归分析

考虑 p 个因变量 Y_1, Y_2, \dots, Y_p 与 m 个自变量 X_1, X_2, \dots, X_m 的建模问题。偏最小二乘回归的基本做法是首先在自变量集中提出第一成分 T_1 (T_1 是 X_1, X_2, \dots, X_m 的线性组合, 且尽可能多的提取原自变量集中的变异信息); 同时在因变量集中也提取第一成分 U_1 , 并要求 T_1 与 U_1 相关程度达到最大。然后建立因变量 Y_1, Y_2, \dots, Y_p 与 T_1 的回归, 如果回归方程已达到满意的精度, 则算法终止; 否则继续第二对成分的提取, 直到能达到满意的精度为止。若最终对自变量集提取 r 个成分 T_1, T_2, \dots, T_r , 偏最小二乘回归将通过建立 Y_1, Y_2, \dots, Y_p 与 T_1, T_2, \dots, T_r 的回归式, 然后再表示为 Y_1, Y_2, \dots, Y_p 与原自变量的回归方程式, 即偏最小二乘回归方程。

1.5 模型建立

近红外光谱分析用于定性分析和定量分析, 定性分析目的是研究物质的结构, 而定量分析目的是研究物质成分的含量。近红外定量分析是采用物质成分的含量(矩阵数据 Y)和光谱数据(矩阵数据 X)建立定标模型, 常规分析方法有多元回归分析, 规划求解, 最小二乘法, 偏最小二乘法(partial least squares, PLS), 神经网络等。PLS 方法是在近红外光谱中应用最为广泛的一种方法。它是一种线性多元回归分析方法, 是传统多元回归和主成分分析方法的发展, 集中了两种方法的优点。这种多元回归分析方法的简单表达为

$$Y = B + AX$$

其中 B 是矩阵截距数据, A 是回归系数。采用 MATLAB7.5 软件应用于偏最小二乘法模型编制和运算。

2 结果与分析

2.1 紫外光谱法与 NIRS 法对残留 AM 单体含量测定的比较

表 1 为紫外光谱法与 NIRS 法测试样品中残留 AM 单体含量的统计结果, 由于在紫外光谱法测定的过程中, 从 PDA 样品中萃取残留 AM 单体的过程不可避免的存在误差, 因此两种方法测试值不可能完全相同。

2.2 样品的近红外反射光谱图

将 38 个样品进行近红外反射光谱扫描, 结果如图 1 所

示。由于样品 PDA 为有机物, 且其中残留单体大部分为有机物, 含有许多 C—C, C—H, N—H 化学键的官能团, 所以光谱含有多个吸收峰, 而且不同样品在同一吸收峰处差异十分明显, 说明 PDA 的近红外吸收光谱可以作为其残留 AM 单体含量定量分析的依据。选取七个波段, 将每个波段的特征峰作为自变量, 吸收峰作为因变量, 采用小波分析进行降噪处理, 偏最小二乘法建立模型。

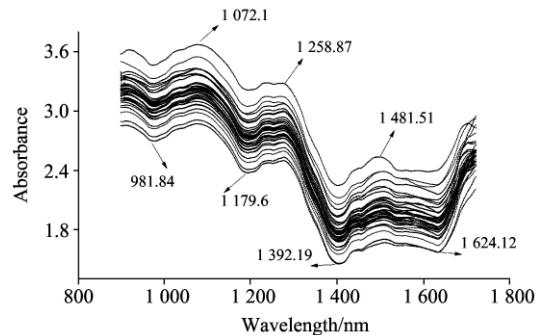


Fig. 1 NIR spectra of PDA

2.3 异常样品剔除

异常样品是指紫外光谱法测定残留 AM 含量或光谱数据存在较大误差的样品。紫外光谱法测定样品中残留 AM 含量产生误差的原因很多, 主要是从 PDA 样品中萃取残留 AM 单体过程中不可避免存在人为因素产生的误差。光谱数据产生误差主要是光谱仪本身存在误差, 或者是环境湿度、温度等产生的影响。样品出现异常对校正模型影响很大, 因此建立模型之前, 应将异常样品剔除。本研究采用小波分析对光谱进行降噪处理, 剔除异常值, 总样品中存在一个异常值。

2.4 PDA 中 AM 单体残留量的测定效果相关性分析

采用近红外光谱法检测样品中残留 AM 单体含量, 只要外部验证决定系数大于 0.9 就可以认为预测模型较好。本研究中紫外光谱法测定值与 NIRS 预测值的相关性结果如图 2 所示, 其外部验证决定系数达到 0.99, 说明残留 AM 单体含量预测值与紫外光谱法测定值之间具有较好的线性相关性, 预测效果较好, 说明该技术具有较高的准确性。

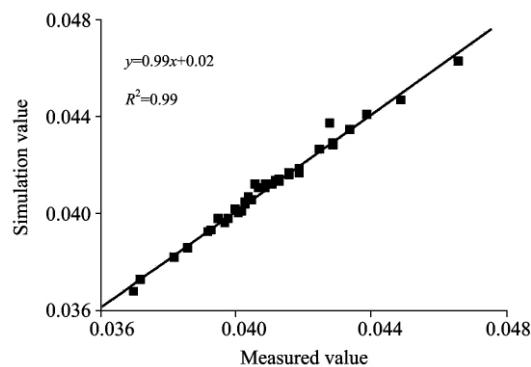


Fig. 2 Scatter plots of measured value versus simulation value for AM

Table 1 Comparison of samples determined by ultraviolet spectrometry and NIRS method

	紫外光谱法/%	近红外光谱法/%
平均值	4.10	4.10
最大值	4.66	4.63
最小值	3.70	3.68
标准偏差	0.19	0.19

2.5 模型验证

使用建立的定标模型 PLS 方程

$$Y = 0.0049 + 0.0049X_1 + 0.0035X_2 + 0.0012X_3 + 0.0018X_4 + 0.0010X_5 - 0.0005X_6 + 0.0004X_7$$

方程中 Y 为残留 AM 单体含量, X 代表光谱吸光度值。另选 10 个残留 AM 单体含量不同的样品进行预测, 预测分布见图 3。同时进行统计分析, 采用 t 检验法验证定标模型的准确性, 所选样品扫描三次计算其平均值, 并与紫外光谱法测定值进行比较, 比较结果见表 2。查 t 分布表, 当显著性水

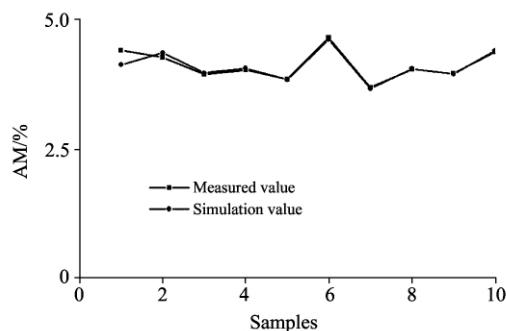


Fig 3 Trends of measured value and simulation value

Table 2 Content of AM determined by measured value and simulation value

测定值/%	预测值/%	测定值/%	预测值/%
1 4.42	4.14	6 4.66	4.63
2 4.28	4.37	7 3.70	3.68
3 3.95	3.98	8 4.05	4.06
4 4.04	4.07	9 3.97	3.96
5 3.86	3.85	10 4.39	4.41

平 $\alpha=0.05$, 自由度 $f=18$ 时, $t_{0.05,18}=2.101$, $t=0.131 < t_{0.05,18}$, 表明两种方法的测定结果无显著性差异, 模型具有可行性。

3 讨 论

由于丙烯酰胺单体毒性较大, 残留 AM 单体含量的高低已经成为考察聚丙烯酰胺类物质的一个重要指标, 也是丙烯酰胺类物质应用中最受关注的问题。因此, 需要开发一种快速测定残留 AM 单体含量的方法。NIRS 技术主要是反映 C—H, O—H, N—H 和 S—H 等化学键的信息, 因此分析范围几乎可覆盖所有有机化合物和混合物。且具有快速、准确、不消耗任何试剂和标准物质等优点。与传统分析方法相比, 工作效率大大提高。因此, NIRS 技术可以成为聚丙烯酰胺类物质质量控制中残留 AM 单体含量测定的重要方法。

4 结 论

本文以实验室自制 PDA 样品为研究对象, 进行近红外光谱扫描。采用偏最小二乘法(PLS)的数学转换方法建立近红外反射光谱(NIRS)定标模型, 采用小波分析对光谱进行降噪处理, 建立 PDA 中残留 AM 含量的近红外预测模型, 将预测值与紫外光谱法测定值进行比较, 其外部验证决定系数达到 0.99, 并进行 t 检验, 结果显示预测值与实测值差异不显著。研究结果表明, NIRS 可以快速、准确测定 PDA 中残留 AM 含量, 并且理论上 NIRS 排除了传统气相色谱法、液相色谱法、溴化法和紫外光谱法测试当中人为因素产生的误差, 测试效果优于传统方法。后续研究应将试验方法扩大到不同聚丙烯酰胺类物质中, 对模型进行进一步验证、优化。

References

- [1] ZHENG Huai-li, SUN Xiu-ping, HE Qiang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 114: 2464.
- [2] YANG Wei-hua, WANG Hong-hui, ZENG Xiao-xu, et al(杨卫华, 王鸿辉, 曾晓旭, 等). Environmental Science(环境科学), 2009, 30(8): 2277.
- [3] ZHENG Huai-li, ZHU Guo-cheng, JIANG Shao-jie, et al. Desalination, 2011, 269(1-3): 148.
- [4] LÜ Le, YANG Xiao-jing, GUAN Shan-shan, et al(吕乐, 杨晓静, 关姗姗, 等). Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2010, 4(3): 521.
- [5] ZHAO Song-mei, LIU Kun-yuan(赵松梅, 刘昆元). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2005, 32(4): 29.
- [6] Rosen J, Nyman A, Hellenas K E. Journal of Chromatography A, 2007, 1172(1): 19.
- [7] Kim C T, Hwang E S, Lee H J. Food Chemistry, 2007, 101(1): 401.
- [8] Determination for Residual Acrylamide of Polyacrylamide-Bromating Method of Chinese National Standards(中华人民共和国国家标准-聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法-溴化法). GB12005.3—89(标准号: GB12005.3—89).
- [9] ZHU Yong-hong, LI Gen-rong, DUAN Yun-peng, et al. Food chemistry, 2008, 109(4): 899.
- [10] JIANG Yan, WU Pei-ji(江艳, 武培怡). Progress in Chemistry(化学进展), 2008, 20(12): 2021.
- [11] ZHANG Zhi-yong, DENG Yuan-yong, WANG Dong-guang, et al(张志勇, 邓元勇, 王东光, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2010, 37(3): 696.
- [12] Gaitan-Jurado Antonio-J, Garcia-Molian Maria, Pena-Rodriguez Francisco, et al. Journal of Near-Infrared Spectroscopy, 2008, 16(4): 421.

[13] SHI Zhen-qi, Anderson C A. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2010, 99(12): 4766.

Determination of Acrylamide in PDA with Near Infrared Reflectance Spectroscopy

ZHENG Huai-li¹, ZHANG Peng¹, ZHU Guo-cheng¹, ZHU Chuan-jun², WANG Jing-jing¹, JIANG Shao-jie¹, YU Bing-hong¹

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

2. Tianjin Chemical Research and Design Institute, Tianjin 300131, China

Abstract In the present study, near infrared reflectance spectroscopy(NIRS) was used as a rapid and accurate method to determine the residual of acrylamide monomer in the product of diallyl dimethyl ammonium chloride and acrylamide. In this experiment 38 products were used which were self-prepared in the laboratory, then near infrared spectra of the product were scanned, seven bands were selected, the characteristic peaks of each band were used as the independent variables, and the absorption peak was used as the dependent variable, using partial least squares (PLS) method to establish the mathematical conversion near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) calibration model. In the analysis of the spectrum, using wavelet analysis as the method of reducing the noise of spectrum, and with comparison of the simulated value and measured value, the measured value was determined by using UV spectrum, the external validation determination coefficient was found to be 0.99, and the distribution trend forecast was good. Statistics showed that there was no significant difference between simulated value and measured value. The results show that using the calibration model established by the data of near infrared spectroscopy to predict the residual AM monomer in PDA is of high feasibility.

Keywords PDA; Content of residual acrylamide; Near infrared reflectance spectroscopy; Wavelet analysis; Partial least squares (PLS)

(Received Dec. 10, 2010; accepted Apr. 2, 2011)

敬告读者——《光谱学与光谱分析》已全文上网

从 2008 年第 7 期开始在《光谱学与光谱分析》网站 (www.gpxygpx.com)“在线期刊”栏内发布《光谱学与光谱分析》期刊全文, 读者可方便地免费下载摘要和 PDF 全文, 欢迎浏览、检索本刊当期的全部内容; 并陆续刊出自 2004 年以后出版的各期摘要和 PDF 全文内容。2009 年起《光谱学与光谱分析》每期出版日期改为每月 1 日。

《光谱学与光谱分析》期刊社