

• 研究简报 •

近红外光谱法快速测定农药中溴氰菊酯含量

熊艳梅¹, 李春子¹, 王冬¹, 段佳¹, 段云青², 闵顺耕^{*1}

(1. 中国农业大学理学院, 北京 100193; 2. 山西农业大学文理学院, 山西 太谷 030801)

摘要: 用近红外 (NIR) 光谱技术结合偏最小二乘法 (PLS) 进行了敌杀死乳油中有效成分溴氰菊酯含量的快速检测。通过比较敌杀死乳油与常用溶剂的近红外光谱, 确定了乳油中使用的溶剂为二甲苯。在敌杀死乳油中加入二甲苯或溴氰菊酯原药来配制不同浓度的校正集, 采用 PLS 建立了有效成分溴氰菊酯的分析模型, 模型的决定系数 R^2 、校正标准差 (SEC)、交互验证参差均方根 (RMSECV) 值分别为 0.999 9、0.013 和 0.022。结果表明: 近红外光谱技术可以准确测定商品农药制剂中有效成分含量, 方法简便、快速, 适用于溴氰菊酯制剂的现场、在线分析。

关键词: 近红外光谱; 农药制剂; 偏最小二乘法; 分析; 溴氰菊酯

DOI 10.3969/j.issn.1008-7303.2010.03.23

中图分类号: O657.3 文献标志码: A 文章编号: 1008-7303(2010)03-0367-04

Rapid determination of the content of deltamethrin in agrochemicals by near-infrared spectroscopy

XIONG Yanmei¹, Li Chunzi¹, WANG Dong¹, DUAN Jia¹,
DUAN Yunqing², MIN Shungeng^{*1}

(1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193 China;

2. College of Art and Science, Shanxi Agricultural University, Taigu 030801, Shanxi Province, China)

Abstract The method of near-infrared spectroscopy combined with the algorithm of partial least square (PLS) was used for the rapid determination of the content of deltamethrin in agrochemicals. By comparing the near-infrared spectra of the agrochemicals with common solvents, the solvent of the agrochemicals was determined. The calibration set was composed of the samples with different content of deltamethrin made by adding the solvent or the technical product of deltamethrin. Near-infrared spectroscopy combined with algorithm of partial least square (PLS) being employed, the content of deltamethrin in the agrochemicals was analyzed quantitatively. The determination coefficient R^2 , SEC and RMSECV were 0.999 9, 0.013 and 0.022 respectively. The result indicated that the method of near-infrared spectroscopy can be used to analyze the active ingredient in the agrochemicals precisely, which is a convenient and quick method for routine analysis of deltamethrin products.

Key words near-infrared spectroscopy; agrochemicals; partial least square; routine analysis; deltamethrin

收稿日期: 2009-11-02 修回日期: 2010-03-09

作者简介: 熊艳梅 (1973-), 女, 安徽人, 博士研究生, 电话: 010-62733091, E-mail: yanmeix@sina.com; * 通讯作者 (Author for correspondence): 闵顺耕 (1963-), 男, 福建人, 博士, 教授, 主要从事近红外光谱技术进行农产品安全及品质的研究, 电话: 010-62733091, E-mail: mingsg@263.net

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20575076)。

溴氰菊酯 (deltamethrin) 是 1974 年由 Elliot 等人开发的拟除虫菊酯类杀虫剂^[1], 具有杀虫谱广、活性高、对哺乳动物低毒等特点。传统的溴氰菊酯检测方法主要有气相色谱法和高效液相色谱法^[2], 但前处理复杂、耗时, 不适于大批量样品的现场检测。

近红外 (NIR) 光谱分析技术具有快速、高效、绿色、无损、成本低的特点, 已被广泛应用于农业^[3]、医药^[4]、烟草^[5]、食品^[6]等领域。目前国外已有利用 NIR 光谱技术分析固体农药有效成分含量的研究^[7-8], 而有关用其分析农药乳油中有效成分含量的研究, 国内外尚未见报道。在应用该技术分析农药有效成分含量时, 如何确定校正集是方法的关键所在。

现代农药制剂大多是复配的, 成分复杂且有时一些助剂是未知的, 因此通过纯组份直接配制校正集存在困难; 同时由于工业化生产的产品有效成分含量接近, 直接用工业商品来作校正集不具代表性。因此代表性校正集的获取一直是 NIR 分析中的一个难点。为了解决这两方面问题, 既要简化校正集样品的取得方法, 又要同时满足企业质量分析和行政监管需要, 笔者提出了一种简单的校正集配制方法, 并利用 NIR 光谱技术结合偏最小二乘法 (PLS), 对敌杀死乳油中有效成分溴氰菊酯的含量进行了分析, 旨在为商品农药制剂的质量控制提供一种快速、适合现场和在线分析的方法。

1 材料与方法

1.1 主要仪器

M PA 傅里叶变换近红外光谱仪, 5 mm 石英样品池, OPUS 5.0 光谱采集软件 (德国, Bruker 公司), Spectrum Quant+ v4.51 化学计量学软件 (美国, Perkin Elmer 公司)。

Agilent 6890 气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 带 FID 氢火焰离子化检测器, HP-5 柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司)。

1.2 药剂及试剂

溴氰菊酯 (deltamethrin) 原药 (质量分数为 98%) 及敌杀死乳油 (有效成分溴氰菊酯, 质量浓度为 2.5 g/L), 购于北京市植保站, 拜耳作物科学有限公司生产。试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 气相色谱法测定农药制剂中溴氰菊酯含量 称取 4.000 5 g 敌杀死乳油, 用二甲苯稀释并定容至 500 mL, 充分混匀, 供气相色谱 (GC) 检测。另称取 1.000 2 g 溴氰菊酯原药, 用二甲苯溶解并定容

至 1 L; 分别量取该溶液 5, 10, 25 mL, 用二甲苯定容至 50 mL, 得溴氰菊酯质量浓度分别为 98.019, 196.04, 490.09 mg/L 的标准溶液, 供 GC 检测。

气相色谱条件: 进样口温度 280 °C, FID 检测器温度 300 °C, 载气为高纯氮气 (纯度 99.99%), 柱流速为 1.0 mL/min, 升温程序: 初始温度为 180 °C, 保持 1 min, 20 °C/min 升至 280 °C, 保持 11 min, 进样体积 1 μL。峰面积外标法定量。

1.3.2 NIR 光谱法测定敌杀死乳油中溴氰菊酯含量 样品配制: 共配制 30 份样品, 其中 20 份是准确称取一定质量的敌杀死乳油, 用二甲苯稀释, 每个样品的总质量在 10 g 左右; 另外 10 份是向敌杀死乳油中准确加入一定质量的溴氰菊酯原药, 每个样品的总质量也在 10 g 左右。30 份样品中溴氰菊酯的质量分数范围在 0.099% ~ 5.16% 之间。

光谱采集: 在进行光谱测量前, 石英杯先用四氯化碳冲洗 1 次, 再用待测样品冲洗 3 次, 采用透射测量法, 以四氯化碳为参比。测量的波数范围为 10 000 ~ 4 000 cm⁻¹, 石英样品池光程为 5 mm。采用 8 cm⁻¹ 分辨率, 光谱扫描 64 次。

1.4 模型评价方法

采用 PLS 法建立校正模型, 用留一法全交叉验证进行模型评价, 评价指标为校正标准差 (SEC) 和交叉验证参差均方根 (RM SEC V)。

2 结果与讨论

2.1 气相色谱法测定敌杀死乳油中溴氰菊酯含量

由于实验采用的是以商品制剂作为标准集, 故需准确测量该样品中的有效成分含量。气相色谱图见图 1。溴氰菊酯的保留时间为 11.998 min, 线性回归方程为 $y = 1.709 x - 9.746$, 决定系数 $R^2 = 0.9995$ 。测得稀释后乳油中的溴氰菊酯质量分数为 0.021 51%, 由此计算得到乳油中溴氰菊酯的质量分数为 2.68%。

2.2 农药制剂的近红外光谱

图 2 是敌杀死乳油的 NIR 光谱, 8 704 cm⁻¹ 峰为芳香 C—H 2 倍频吸收, 8 390 cm⁻¹ 为饱和 C—H 2 倍频吸收, 7 234 cm⁻¹ 为 O—H 1 倍频吸收, 5 874, 5 777, 5 641 和 5 733 cm⁻¹ 为饱和 C—H 1 倍频吸收, 5 329 cm⁻¹ 为 O—H 合频吸收, 4 604 cm⁻¹ 为 C=O 和 C—H 合频吸收。

2.3 敌杀死乳油中溶剂的确定

在配制校正集时, 若采用待测农药中使用的溶

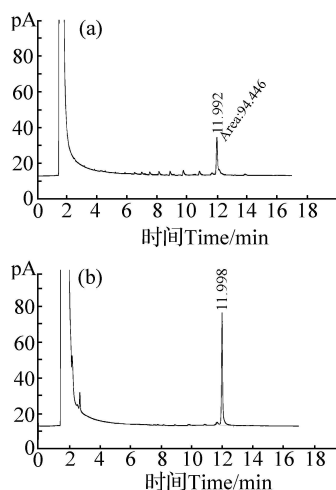


图 1 溴氰菊酯的气相色谱图

Fig 1 Gas chromatogram of deltamethrin

(a) 标样 98.019 mg/L; (b) 溴氰菊酯乳油。

(a) Standard sample 98.019 mg/L; (b) Deltamethrin EC.

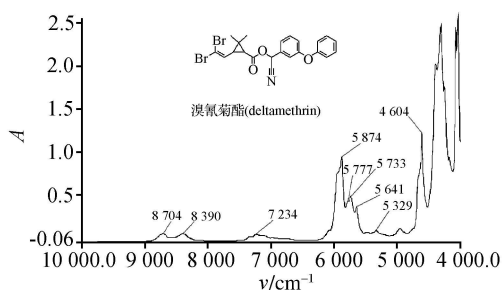


图 2 敌杀死乳油的近红外光谱

Fig 2 NIR spectrum of deltamethrin EC

剂作稀释剂, 则有利于模型简化, 可提高预测结果的准确性^[8], 因此, 应首先确定农药制剂中的溶剂。图 3 为农药制剂几种常用溶剂二甲苯、甲苯和水的 NIR 光谱, 与图 2 比较, 由 5874 cm^{-1} 的吸收峰可知, 敌杀死乳油中含有二甲苯。因此, 配制校正集溶液时, 选择二甲苯作为稀释剂。

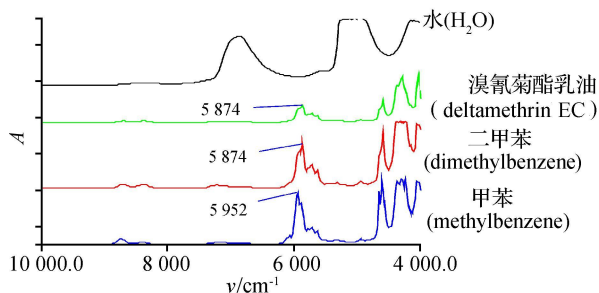


图 3 甲苯、二甲苯、水及溴氰菊酯乳油的近红外光谱

Fig 3 NIR spectrum of methyl benzene, dimethyl benzene, H₂O and deltamethrin EC

2.4 溴氰菊酯定量模型的建立及优化

异常值剔除是建立 NIR 定量分析模型过程中的重要环节, 由溴氰菊酯定量模型的异常值检验图 (见图 4) 可知, 04 号样品化学值异常, 予以剔除。

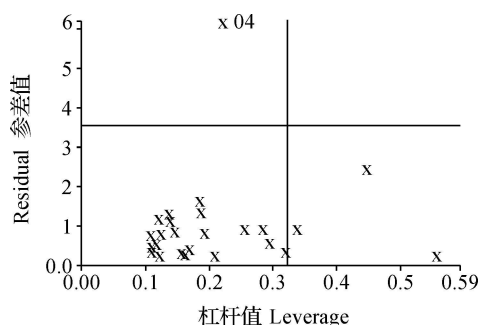


图 4 溴氰菊酯定量模型的异常值检验图

Fig 4 Outliers of the deltamethrin

对光谱范围、平滑点数、归一化、基线校正等光谱预处理方式进行优化, 部分模型结果见表 1。其中: (a) 平滑处理中, 数字代表选择的平滑点数, None 代表不平滑; (b) 归一化处理中, None 代表不用归一化的方法, SNV 代表矢量归一化; (c) 基线校正中, First 代表导数的阶数, 后面的数字代表导数的点数, None 代表不使用此方法, offset 为减去平均值。

由表 1 可见, 在 $4505\sim 4726\text{ cm}^{-1}$ 和 $5530\sim 6292\text{ cm}^{-1}$ 范围内模型的 RM SECV 明显减小, 说明模型预测能力增强, 由溴氰菊酯乳油的 NIR 光谱图可以看出, 在此两个区域溴氰菊酯有很强的吸收峰。最终确定模型参数 R^2 为 0.9999, SEC 为 0.013, RM SECV 为 0.022, 最佳因子数为 6, 全交叉验证模型的溴氰菊酯预测值与化学值相关关系图见图 5。

2.5 近红外溴氰菊酯定量模型的预测

在 30 个样品中按浓度梯度顺序每 4 个样品间选择一个样品, 共计 5 个样品即 05, 10, 15, 20, 25 号样品作为独立检验集。其预测结果见表 2。可见, 10, 15, 20, 25 号样品预测结果的相对误差均小于 0.7%, 可以满足实际分析的要求。05 号样品预测结果的相对误差较大, 这可能是由于其溴氰菊酯含量较低, 配制时量取的制剂量较少而引起了较大误差, 但同样可以满足农药制剂市场分析的要求。

3 结论

笔者提出了用 NIR 光谱技术结合 PLS 对敌杀死乳油中的有效成分进行快速检测的方法。结果表明, 在乳油中加入溶剂或原药来配制不同浓度的校

表 1 近红外部分处理方法模型参数

Table 1 Analytical features of PLS/NIR determination using different calibration models

样品编号 No	NIR ν/cm^{-1}	平滑 Smooth(a)	归一化 Normalization(b)	基线校正 Baseline correction(c)	因子数 Factors	R ²	SEC	RMSECV
1	4 000~ 12 800	None	None	None	6	0.997 6	0.085	0.160
2		9	None	None	6	0.997 5	0.086	0.154
3		5	SNV	None	5	0.994 5	0.126	0.154
4		None	SNV	None	5	0.994 4	0.126	0.155
5		9	SNV	offset	5	0.994 9	0.121	0.151
6	5 530~ 6 292	None	None	None	4	0.999 3	0.043	0.064
7		5	None	None	4	0.999 3	0.043	0.064
8		5	SNV	First5	6	0.999 6	0.033	0.063
9		None	SNV	None	6	0.999 9	0.013	0.022
10		5	SNV	offset	4	0.999 5	0.035	0.042
11	4 505~ 4 726	None	None	None	6	0.999 5	0.037	0.067
12		None	SNV	None	5	0.999 7	0.025	0.042
13		9	SNV	None	5	0.999 7	0.028	0.043
14		None	SNV	First5	5	0.999 5	0.034	0.075
15		None	SNV	First9	5	0.999 6	0.032	0.053

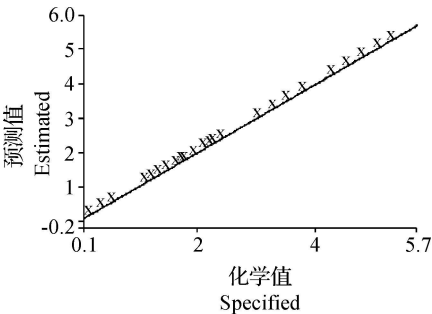


图 5 溴氰菊酯预测值与化学值相关关系图

Fig 5 NIR predictive vs specified value of deltamethrin

表 2 独立检验集样品近红外预测结果

Table 2 NIR predictive results of validation set

样品编号 No.	化学值 Chemical value/%	预测值 Predictive value/%	绝对误差 Absolute error	相对误差 Relative error/%
05	0.885 0	1.036	0.151	17.0
10	1.460	1.467	0.007	0.48
15	1.945	1.939	-0.007	-0.30
20	2.422	2.425	0.003	0.12
25	3.921	3.897	-0.024	-0.61

正集,采用 PLS 法建立的有效成分溴氰菊酯的定量分析模型,样品的预测值和化学值之间有很好的相关性,模型的 R²、SEC、RMSECV 值分别为 0.999 9、0.013 和 0.022,可以准确预测敌杀死乳油中溴氰菊酯的含量,方便、快速。这对利用 NIR 光谱技术进行商品农药制剂的现场分析具有很好的实际意义。但对于有效成分相同,溶剂等其他成分不同的农药制剂,其模型能否相互适应,仍需要进一步研究。

参考文献:

[1] YE Jing(叶菁). 浓缩果汁中氰戊菊酯和溴氰菊酯农药残留测定方法研究[J]. Arid Environmental Monitoring (干旱环境监测), 2008, 22(2): 117- 119

[2] PAVAN F A, DALLGOR M, ZANEL A R, et al Determination of deltamethrin in cattle dipping baths by high performance liquid chromatography[J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 174- 176

[3] LIU Yan-de(刘燕德), CHEN Xing-miao(陈兴苗), OUYANG Aiguo(欧阳爱国). 梨表面色泽的可见/近红外漫反射光谱无损检测研究[J]. J Infrared Millim Waves (红外与毫米波学报), 2008, 27(4): 267- 268.

[4] ZHANG Guang-jun(张广军), LI Li-na(李丽娜), LI Qing-bo(李庆波), et al 基于小波变换的噪声及背景同时去除方法在血糖近红外无创检测中的应用[J]. J Infrared Millim Waves (红外与毫米波学报), 2009, 28(2): 107- 110

[5] FU Qiu-juan(付秋娟), DU Yong-mei(杜咏梅), CHANG Aixia(常爱霞), et al 烤烟叶片身份和结构与化学成分的关系及其近红外模型研究[J]. Acta Tabacaria Sinica (中国烟草学报), 2009, 15(6): 41- 43

[6] LI Qiong-fei(李琼飞), YANG Zeng-ling(杨增玲), HAN Lu-jia(韩鲁佳). 肉骨粉中牛羊源成分含量的近红外漫反射光谱分析[J]. J Infrared Millim Waves (红外与毫米波学报), 2007, 26(6): 141- 418.

[7] VENTURA-GAYETE J F, ARMENTA S et al Multi-commutation-NIR determination of hexythiazox in pesticide formulation[J]. Talanta, 2006, 68: 1700- 1706.

[8] ESTEVE-TURRILLA S F A, ARMENTA S MORA S J et al Validated non-destructive and environmentally friendly determination of cocaine in euro bank notes[J]. J Chromatogr A, 2005, 1065: 321- 325

(责任编辑: 金淑惠)