

研究简报

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.01311

温度对复配乳油的近红外光谱定量分析模型的影响

王冬 熊艳梅 黄蓉 吴厚斌 闵顺耕*

(中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100193)

摘 要 研究了样品温度对克螨特-高效氯氰菊酯乳油制剂的近红外光谱定量分析模型预测能力的影响。在 20, 25, 30 和 35 °C 温度下分别采集了农药样品的近红外光谱, 并采用偏最小二乘算法结合全交互验证的模型验证方法对两种有效成分分别建立了各温度的定量校正模型以及混合温度定量校正模型, 以外部检验集的 RMSEP 值作为模型预测能力的评价指标。结果表明, 温度对克螨特-高效氯氰菊酯成分的预测结果有一定的影响, 混合温度模型对不同温度样品的预测结果表现出了较强的适应性。因此, 对于克螨特-高效氯氰菊酯复配乳油制剂, 建立混合温度校正模型, 使模型具有良好的温度适应性, 可以最大限度地降低预测误差, 以适应不同温度样品的分析需要。

关键词 温度; 近红外光谱; 偏最小二乘法; 克螨特; 高效氯氰菊酯

1 引言

近红外光谱分析技术是发展最快的定性和定量分析技术之一, 在农产品和食品^[1,2]、饲料^[3]、中药材^[4]、毒品^[5]、食用油^[6]、茶制品^[7]、肉类^[8]、水果^[9]和药物代谢行为研究^[10]等领域有着广泛的应用。近红外光谱分子振动与样品温度有一定的关系。但是, 样品温度对定量模型的影响研究尚未有明确结论。温度修正必要性在液体样品测量中备受关注。

样品温度对近红外校正模型稳健性有一定的影响^[11~15]。Cuzzolino 等^[6]研究了不同温度对葡萄酒中酒精等指标的定量分析模型的影响。Baptista 等^[7]研究了温度对生物柴油的碘值等指标的定量模型的预测能力的影响。Klingbeil 等^[8]研究了温度对汽油中红外光谱的影响。褚小立等^[9]考察了光谱预处理、波长选择和温度补偿校正集这 3 类方法对重整汽油/辛烷值/苯含量体系建立稳健分析模型的有效性, 结果表明, 遗传算法波长选择和温度补偿校正集对消除温度影响是有效的。崔厚欣等^[10]研究了温度对人体血糖浓度近红外光谱无创检测结果的影响。

乳油(Emulsifiable concentrate, EC)是一种重要的农药加工剂型, 由农药原药、乳化剂和溶剂等制成的单相液体, 在水中可形成稳定的乳状液, 是目前我国农药的主要剂型。由于乳油的生产、流通、使用环境差异比较大, 环境温度对近红外定量分析模型影响的研究是非常必要的。本研究以克螨特-高效氯氰菊酯乳油为研究对象, 分别在 20, 25, 30 和 35 °C 下采集样品的近红外光谱, 建立了每个温度下的校正模型以及所有温度下的光谱一起建立混合温度模型, 研究温度对乳油中的有效成分 PLS 定量分析模型的影响, 为在温度变化时建立稳定良好的近红外分析模型提供参考。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Spectrum One NTS 傅立叶变换近红外光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司), 配 Quant + V4.10 定量软件; BS 210S 分析天平(美国 Sartorius 公司)。

2009-12-16 收稿; 2010-03-12 接受

本文系国家自然科学基金(No. 20575076)资助项目

* E-mail: minsng@263.net

克螨特原药(90%, w/w), 高效氯氰菊酯(95%, w/w), 甲醇、二甲苯和 CCl_4 均为分析纯, 乳化剂: 农乳-500、土温-80。

2.2 样品配制

本实验配制了 30 个校正集样品和 10 个外部检验集样品, 外部检验集样本与校正集样本分布基本一致, 以保证其代表性。将克螨特和高效氯氰菊酯两种成分的浓度随机组合。样本容量、样本均值、样本标准差、最大值和最小值如表 1 所示。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples preparation

统计量 Statistic	克螨特校正集 Calibration set of propargite	克螨特外部检验集 External validation set of propargite	高效氯氰菊酯校正集 Calibration set of β -cypermethrin	高效氯氰菊酯外部检验集 External validation set of β -cypermethrin
样本均值 Mean value of samples (%)	7.75	7.52	7.76	7.49
样本标准差 Standard deviation of samples	4.42	4.60	4.37	4.46
最大值 Maximam (%)	14.87	14.45	15.05	14.21
最小值 Minimum (%)	0.43	0.77	0.34	0.75

2.3 实验方法

本实验采用两种农药复配而成的乳油作为研究对象, 设定温度变化为 20, 25, 30 和 35 $^{\circ}\text{C}$ 。将校正集 30 个样品分别在 4 种温度下采集近红外光谱, 各温度分别建立校正模型, 得单温度模型; 将 4 种温度的光谱(共 120 个)一起建立校正模型, 得混合温度模型。将外部检验集 10 个样品分别在 4 种温度下采集近红外光谱, 得各温度下的外部检验集样品光谱。

将待测的乳油样品置于水浴锅中加热到设定温度, 每个样品在每个温度下保持 5 min, 使样品内部温度均匀。然后将恒温样品移至光程为 2 mm 的石英比色皿中, 扫描样品光谱。仪器参数: 光谱采集范围 10000 ~ 4000 cm^{-1} , 数据间隔 2 cm^{-1} , 波数分辨率 8 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

各模型优化参数: Savitzky-Golay 五点平滑, 光谱及化学值中心化, 一阶五点导数, SNV + Detrend, 最佳主成分数为五维。定量分析模型采用 PLS 算法建立, 模型验证方法采用全交互验证法, 模型评价指标采用 RMSEP 评价。

3 结果与讨论

3.1 样品温度对光谱的影响

选一样品, 将其分别加热到 20, 22.5, 25, 27, 30, 32, 35 和 37 $^{\circ}\text{C}$, 测定不同温度下样品的近红外光谱。不同温度下 5950 ~ 5860 cm^{-1} 的光谱放大图见图 1。从图 1 可见, 随着温度的升高, 光谱吸收有下降的趋势, 吸光度变化约 0.03, 其原因是温度升高导致跃迁几率下降, 从而导致摩尔吸光系数变小, 吸光度降低。因此, 温度变化将对定量分析结果产生影响。

3.2 样品温度对定量分析模型的影响

3.2.1 样品温度对克螨特定量分析模型的影响 采用 PLS 算法将不同样品温度下测得的光谱与克螨特化学值建立单温度模型及混合温度模型, 各温度下克螨特定量结果如表 2 所示。由表 2 可见, 各温度的克螨特定量模型的决定系数均大于 99.9%, 模型的 RMSECV 最大值为 0.14, 最小值为 0.07。图 2 为各温度克螨特定量模型校正集样品预测值和化学值散点图。从表 2 和图 2 可见, 克螨特各温度模型的精度较高, 线性相关性较好。

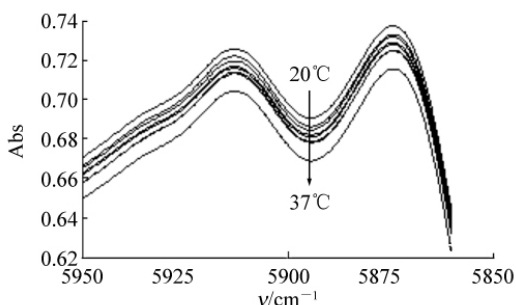


图 1 不同温度下样品的近红外光谱

Fig. 1 Near-infrared spectra of a certain sample collected at different temperatures at 20, 22.5, 25, 27, 30, 32, 35 and 37 $^{\circ}\text{C}$

从表 2 和图 2 可见, 克螨特各温度模型的精度较高, 线性相关性较好。

为了研究克螨特定量模型对不同温度样品中的克螨特含量的预测效果,即评价模型的温度适应性,用模型预测各温度的外部检验集样品。模型预测各温度外部检验集样品的均方根预测标准差 RMSEP,如表 3 所示。

表 2 20, 25, 30 和 35 ℃和混合温度克螨特定量校正模型结果

Table 2 Result of calibration models of propargite of 20, 25, 30 and 35 ℃ and all-temperature

温度 Temperature (℃)	主成分数 Number of principal component	模型结果 Result of model			温度 Temperature (℃)	主成分数 Number of principal component	模型结果 Result of model		
		R^2 (%)	RMSEC	RMSECV			R^2 (%)	RMSEC	RMSECV
20	5	99.99	0.05	0.07	25	5	99.97	0.08	0.12
30	5	99.99	0.04	0.14	35	5	99.98	0.08	0.11
混合 All temperature	5	99.98	0.07	0.07					

RMSEC: root mean square error of calibration; RMSECV: root mean square error of cross validation) .

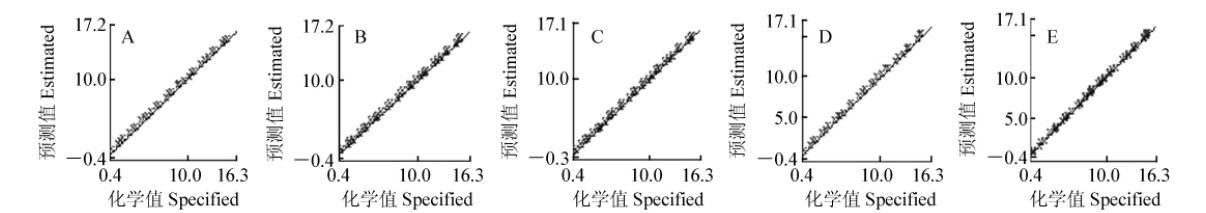


图 2 不同温度克螨特校正模型校正集样品预测值和化学值线性相关图

Fig. 2 Ccorrelation of estimated vs. specified values of calibration set of propargite at different temperatures

A. 20 ℃; B. 25 ℃; C. 30 ℃; D. 35 ℃; E. All-temperature.

表 3 克螨特校正模型不同温度外部检验集 RMSEP

Table 3 RMSEP of the external validation sets of propargite at different temperatures

外部检验集 External validation set	20 ℃ Model	25 ℃ Model	30 ℃ Model	35 ℃ Model	混合温度模型 All-temperature model
20 ℃	0.12	0.21	0.14	0.15	0.12
25 ℃	0.13	0.15	0.11	0.14	0.12
30 ℃	0.10	0.13	0.08	0.14	0.09
35 ℃	0.08	0.14	0.08	0.11	0.08

从表 3 可见,温度对克螨特成分的预测结果有一定的影响。对于不同温度的检验集样品,混合温度模型具有明显优势,尤其是预测其它温度的样品,混合温度模型具有可靠的结果。因此,混合温度模型对 4 种温度样品具有较强的适应性。考虑到实际测量环境温度有一定变化,对于克螨特成分,建立不同温度的混合温度校正模型,以适应不同温度样品的预测是必要的。

3.2.2 温度对高效氯氰菊酯定量分析模型的影响 采用 PLS 算法将不同样品温度下测得的光谱与高效氯氰菊酯化学值建立单温度模型及混合温度模型,各温度下高效氯氰菊酯定量模型结果如表 4 所示。

由表 4 可见,各温度的高效氯氰菊酯定量模型决定系数均大于 99.9%。各温度下模型 RMSECV 的最大值为 0.17,最小值为 0.08,图 3 为各温度高效氯氰菊酯模型校正集样品预测值和化学值相关关系图。从表 4 和图 3 可见,高效氯氰菊酯各温度模型的精度较高,线性相关性较好。

为了研究外部检验集样品温度对高效氯氰菊酯定量模型的影响,即评价模型的温度适应性,用模型预测不同温度的外部检验集样品,外部检验集样品的均方根预测标准差 RMSEP

表 4 20, 25, 30 和 35 ℃和混合温度高效氯氰菊酯定量校正模型结果

Table 4 Result of calibration models of β -cypermethrin of 20, 25, 30, 35 ℃ and all-temperature

温度 Temperature (℃)	主成分数 Number of principal component	模型结果 Result of model		
		R^2 (%)	RMSEC	RMSECV
20	5	99.96	0.10	0.13
25	5	99.96	0.09	0.17
30	5	99.98	0.06	0.13
35	5	99.99	0.05	0.08
混合 All-temperature	5	99.96	0.08	0.09

如表 5 所示。从表 5 可见,对不同温度的检验集样品,混合温度模型具有良好的适应性。而 35 ℃ 的样品用各模型预测结果均较好,造成这一结果的原因有待进一步研究。混合温度模型对不同温度样品的预测结果表现出了较强的适应性。考虑到实际测量环境温度有一定变化,对于高效氯氰菊酯成分,建立不同温度的混合温度校正模型以适应不同温度样品的预测是必要的。

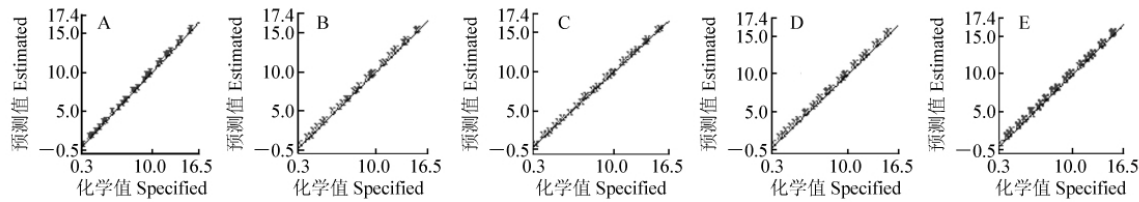


图 3 不同温度高效氯氰菊酯定量校正模型校正集样品预测值和化学值相关关系图

Fig.3 Correlation of estimated vs. specified values of calibration set of beta cypermethrin at different temperatures

A. 20 ℃; B. 25 ℃; C. 30 ℃; D. 35 ℃; E. All-temperature

表 5 高效氯氰菊酯校正模型不同温度外部检验集 RMSEP

Table 5 RMSEP of the external validation sets of beta cypermethrin at different temperature

外部检验集 External validation set	20 ℃模型 Model	25 ℃模型 Model	30 ℃模型 Model	35 ℃模型 Model	混合温度模型 All-temperature model
20 ℃	0.57	0.56	0.62	0.65	0.57
25 ℃	0.54	0.52	0.57	0.57	0.54
30 ℃	0.47	0.43	0.43	0.44	0.44
35 ℃	0.18	0.20	0.19	0.19	0.18

本研究结果表明,温度对克满特、高效氯氰菊酯成分的预测结果有一定的影响,混合温度模型对不同温度下样品的预测结果表现出了较强的适应性。因此,对于克螨特-高效氯氰菊酯复配乳油制剂,建立混合温度校正模型,使模型具有良好的温度适应性,可以最大限度地降低预测误差,以适应不同温度样品分析的需要。

References

1 LIU Min-Xuan(刘敏轩), WANG Yun-Wen(王贇文), HAN Jian-Guo(韩建国). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2009, 37(9): 1275 ~ 1280

2 LIN Tao(林涛), YU Hai-Yan(于海燕), YING Yi-Bing(应义斌). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2008, 28(2): 285 ~ 290

3 LIU Bo-Ping(刘波平), QIN Hua-Jun(秦华俊), LUO Xiang(罗香), CAO Shu-Wen(曹树稳), WANG Jun-De(王俊德). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2007, 35(4): 525 ~ 528

4 QU Hai-Bin(瞿海斌), LIU Quan(刘全), CHENG Yi-Yu(程翼宇). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2004, 32(4): 477 ~ 480

5 WU Guoping(吴国萍), XIANG Bing-Ren(相秉仁). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), 2007, 35(4): 552 ~ 554

6 LIU Fu-Li(刘福莉), WANG Zhi-Lan(王志岚), ZHENG Chi-Yuan(郑驰原), JING Jing(景晶), CHEN Xing-Dan(陈星旦), CHEN Cai-Hua(陈华才). *Acta Laser Biology Sinica*(激光生物学报), 2007, 16(6): 759 ~ 762

7 Sinija V R, Mishra H N. *LWT - Food Science and Technology*, 2009, 42(5): 998 ~ 1002

8 LUO Xiang(罗香), LIU Bo-Ping(刘波平), ZHANG Xiao-Lin(张小林), LI Gui-Sheng(李桂生), QIN Hua-Jun(秦华俊). *Chinese Journal of Analysis Laboratory*(分析实验室), 2007, 26(10): 25 ~ 29

9 Valente M, Leardi R, Self G, Luciano G, Pain J P. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94(1): 7 ~ 13

10 Tabasi S H, Moolchandani V, Fahmy R, Hoag S W. *International Journal of Pharmaceutics*, 2009, 382(1-2): 1 ~ 6

11 Wülfert F, Kok W T, de Noord O E, Smilde A K. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, 2000, 51(2): 189 ~ 200

12 XING Zhi-Na(邢志娜), WANG Ju-Xiang(王菊香), SHEN Gang(申刚), YE Yong(叶勇). *Acta Armamentarii*(兵工学报), 2007, 28(10): 1238 ~ 1242

- 13 XU Zhi-Long(徐志龙), ZHAO Long-Lian(赵龙莲), YAN Yan-Lu(严衍禄). *Modern Instruments*(现代仪器), 2004, (5): 29 ~ 31
- 14 JIANG Huan-Yu(蒋焕煜), XIE Li-Juan(谢丽娟), PENG Yong-Shi(彭永石), YING Yi-Bin(应义斌). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2008, 28(7): 1510 ~ 1513
- 15 LUO Chang-Bing(罗长兵), CHEN Li-Wei(陈立伟), YAN Yan-Lu(严衍禄), WANG Wen-Zhen(王文真), WANG Zhong-Yi(王忠义). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2007, 27(10): 1993 ~ 1996
- 16 Cozzolino D, Liu L, Cynkar W U, Damberg R G, Janik L, Colby C B, Gishen M. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 588(2): 224 ~ 230
- 17 Baptista P, Felizardo P, Menezes J C, Correia M J N. *Talanta*, 2008, 77(1): 144 ~ 151
- 18 Klingbeil A E, Jeffries J B, Hanson R K. *Fuel*, 2008, 87(17-18): 3600 ~ 3609
- 19 CHU Xiao-Li(褚小立), YUAN Hong-Fu(袁洪福), WANG Yan-Bin(王艳斌), LU Wan-Zhen(陆婉珍). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2004, 24(6): 666 ~ 671
- 20 CUI Hou-Xian(崔厚欣), XU Ke-Xin(徐可欣), CHEN Min-Sen(陈民森), AN Lin(安林). *Spectroscopy and Spectral Analysis*(光谱学与光谱分析), 2006, 26(5): 838 ~ 841

Influence of Temperature on Near-Infrared Spectroscopic Quantitative Analysis Models of Compound Emulsifiable Concentrate

WANG Dong, XIONG Yan-Mei, HUANG Rong, WU Hou-Bin, MIN Shun-Geng*

(Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 100193)

Abstract Influence of temperature on near-infrared spectroscopy quantitative analysis model of the compound emulsifiable concentrate of propargite and beta cypermethrin was studied. The near-infrared spectra of the compound emulsifiable concentrate were collected by FT-NIR spectrometer at temperatures of 20, 25, 30 and 35 °C, respectively. The algorithm of partial least square regression was employed to develop the calibration models of the two active ingredients under the different temperature and the all-temperature respectively, while the validation method was full cross validation. The root mean square error of prediction (RMSEP) of the external validation sets were regarded as the criterion of prediction ability of the calibration models. The result indicated that the variation of temperatures will influence the prediction result of propargite and beta cypermethrin partly. The all-temperature calibration models of the two ingredients show the better suitability respectively. Therefore, it will meet the needs of the analysis demand of the samples under different temperatures for the emulsifiable concentrate of propargite and beta cypermethrin to develop the all-temperature calibration model which has the better suitability for temperature, which will decrease the prediction error furthest.

Keywords Temperature; Near-infrared spectroscopy; Partial least square method; Propargite; Beta cypermethrin

(Received 16 December 2009; accepted 12 March 2010)