

掺伪珍珠粉的近红外光谱定量鉴别方法

张 轩¹, 白 桦¹, 李文涛¹, 阮华君², 廖 杰², 闫 妍¹, 席广成^{1*}

(1. 中国检验检疫科学研究院 工业与消费品安全研究所, 北京 100123;
2. 浙江长生鸟珍珠生物科技有限公司, 浙江 诸暨 311804)

摘要:采用偏最小二乘法建立掺杂贝壳粉的珍珠粉的近红外光谱定量分析模型。以掺杂不同比例贝壳粉和珍珠粉作为掺伪样本, 采集样本在 4 000 ~ 10 000 cm^{-1} 范围内的近红外漫反射光谱, 采用交叉验证和外部验证考察所建模型的可靠性。优化建模参数为: 波数范围为 4 100 ~ 7 500 cm^{-1} ; 光谱预处理方法为二阶导数/矢量归一化(SNV)/NorrisDerivative(5,5)滤波。所建定量分析模型的校正相关系数为 0.999 7, 校正均方差为 0.708, 交叉验证均方差为 3.15。实验证明近红外光谱技术可用于掺伪珍珠粉的定量快速鉴别。

关键词:珍珠粉; 贝壳粉; 近红外光谱; 偏最小二乘法

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0155-03

Quantitative identification of adulterated pearl powder using near-infrared spectroscopy

ZHANG Xuan¹, BAI Hua¹, LI Wen-tao¹, RUAN Hua-jun², LIAO Jie²,
YAN Yan¹, XI Guang-cheng^{1*}

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Institute of Industrial Product Inspection, Beijing 100123, China; 2. Zhejiang fenix pearl biological technology Co., Ltd., Zhuji 311804, China)

Abstract: Near-infrared spectroscopy quantitative analysis model for pearl powder adulterated with shell powder is established by partial least squares. The near-infrared diffuse reflectance spectra of mixed samples of pearl powder and shell powder with different proportions are collected in 4 000 - 10 000 cm^{-1} region. The reliability of the established model is verified by cross-validation and external test. The results show that the optimum wavenumber range is 4 100 - 7 500 cm^{-1} and the optimum spectra pre-treatment method is second derivative/standard normal variate (SNV)/Norris derivative filter (5,5). The calibrate correlation coefficient of the quantitative analysis model is 0.999 7, and the root mean square error of calibration is 0.708, while the root mean square error of cross-validation is 3.15. The experiments prove that near-infrared spectroscopy technique can be used for rapid quantitative identification of adulterated pearl powder.

Key words: pearl powder; shell powder; near-infrared spectroscopy; partial least squares

珍珠母贝壳和珍珠同根同源, 珍珠母贝壳粉即贝壳粉的微观形貌和化学组成与珍珠粉相似^[1-2], 时常被用以冒充珍珠粉或掺入珍珠粉中流入市场。目前, 采用热分析法、X 射线衍射法、中红外光谱法等方法分析珍珠粉和贝壳粉的有机质和晶体结构等^[3-10], 通常这些方法需要进行样本热处理和后续数据分析, 因而不具有快捷性、简便性等特点。近红外光谱(Near-Infrared Spectroscopy, NIRS)^[11]分析技术因具有预处理简单, 分析速度快, 适用于固体漫反射技术和光纤技术等特点, 已经在中药材有效组分快速测定、在线质量控制、真伪鉴别、产地及质量鉴定等方面得到广泛应用^[12-14]。丁念亚等^[15]将白芷与小麦淀粉按比例混合以模拟伪劣白芷样本, 通过近红外漫反射光谱技术实现了白芷及模拟伪劣样

本的有效鉴别。笔者采用类似方法, 将纯珍珠粉与纯贝壳粉按比例混合以模拟掺杂贝壳粉的掺伪珍珠粉, 并利用偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)建立并优化了近红外光谱定量分析模型, 实现了珍珠粉及掺伪珍珠粉的快速定量鉴别。

1 材料与方法

1.1 实验仪器和材料

实验仪器:近红外光谱仪为 Thermo Scientific 公司生产的 Antaris II 型 FT-NIR Analyzer, 附带积分球漫反射附件。近红外光谱分析软件为 Thermo Scientific 公司开发的 TQ Analyst 9.0。

实验材料:实验所用珍珠、珍珠母贝壳、珍珠粉和贝壳粉均来自浙江省诸暨市。部分珍珠粉和贝壳

收稿日期: 2014-06-26

基金项目: 质检公益性科研专项(2012104013-10)

作者简介: 张轩(1985-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事消费品安全研究, anguszhang@yeah.net; 席广成(1978-), 男, 博士, 副研究员, 从事消费品安全及纳米材料化学研究, 通讯联系人, 010-85783201, xiguangcheng@caiq.gov.cn。

粉由本实验室研磨制备,其他珍珠粉和贝壳粉由浙江长生鸟珍珠生物科技有限公司提供。

将纯珍珠粉与纯贝壳粉按一定比例混合以模拟掺杂贝壳粉的掺伪珍珠粉,将珍珠粉在掺伪样本中的质量分数定义为珍珠粉纯度,同时将纯珍珠粉的纯度定义为 100%,纯贝壳粉的纯度定义为 0%。掺伪样本纯度由掺杂比例计算得到,控制掺杂比例使掺伪样本纯度在 10% ~ 90% 范围内梯度分布。使用纯珍珠粉样本和纯贝壳粉样本各 5 个,相互掺杂得到掺伪样本 31 个;选取其中 25 个掺伪样本和相应 6 个纯品作为校正集;剩余 6 个掺伪样本和相应 4 个纯品作为验证集。

1.2 近红外光谱测定

所有样本依次转移至石英样品杯(附带旋转器)中,直接利用积分球漫反射附件测定其近红外漫反射光谱。光谱测定条件:光谱范围为 4 000 ~ 10 000 cm^{-1} ;分辨率为 8 cm^{-1} ;扫描次数为 64 次;仪器自动优化 empty 门衰减,增益为 2。珍珠粉(Pearl powder)和贝壳粉(Shell powder)的近红外光谱图比较类似,如图 1 所示。

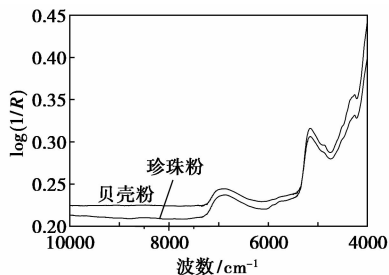


图 1 珍珠粉和贝壳粉的近红外光谱图

1.3 定量分析模型

利用 TQ Analyst 9.0 分析软件建立定量分析模型,选用偏最小二乘法(PLS)作为定量分析方法,结合交叉验证(Cross-Validation)方法建立模型,以交叉验证相关系数(Correlation Coefficient of Cross-Validation, CCCV)和交叉验证均方差(Root Mean Square Error of Cross-Validation, RMSECV)评估模型性能并确定最优化模型,应用所建模型对掺伪珍珠粉样本进行定量鉴别分析。

2 结果与分析

2.1 光谱波段选择

分析近红外光谱时可以选择全谱分析,也可以只选择含有特征吸收峰的部分波数段光谱进行分析。为了有效提取特征光谱信息,原始光谱经二阶

导数(Norris 平滑)处理后(见图 2),分别考察不同波数段选取对于模型性能的影响,结果如表 1 所示。结果显示,选取 4 100 ~ 7 500 cm^{-1} 作为光谱分析特征波段,相应模型性能最优,原因是此波段已完全涵盖了样品特征信息,并且避开了测量端区及无关波段的噪音信号干扰。本研究中,定量模型建立的光谱范围确定为 4 100 ~ 7 500 cm^{-1} 。

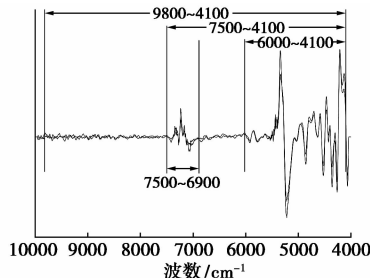


图 2 珍珠粉和贝壳粉的二阶导数光谱图

表 1 不同光谱波段下模型的性能比较

光谱波段/ cm^{-1}	交叉验证相关系数	交叉验证均方差
4100 ~ 9800	0.9931	3.83
4100 ~ 6000, 6900 ~ 7500	0.9937	3.55
4100 ~ 7500	0.9949	3.15

2.2 光谱预处理

在进行近红外光谱分析时,为了提高信噪比和消除基线漂移等,通常需要对原始光谱进行适当预处理,常用的预处理方法有一阶导数(First derivative)、二阶导数(Second derivative)、多元散射校正

表 2 光谱预处理方法及模型交叉验证相关系数和交叉验证均方差

预处理方法	偏最小二乘法	
	交叉验证相关系数	交叉验证均方差
一阶导数/MS	0.9645	8.84
一阶导数/SNV	0.9809	6.72
一阶导数/MS/S-G(7,3)	0.9701	8.16
一阶导数/SNV/S-G(7,3)	0.9839	6.16
一阶导数/MS/Norris(5,5)	0.9778	7.03
一阶导数/SNV/Norris(5,5)	0.9882	5.09
二阶导数/MS	0.7000	22.6
二阶导数/SNV	0.7047	22.3
二阶导数/MS/S-G(7,3)	0.9697	8.60
二阶导数/SNV/S-G(7,3)	0.9731	8.21
二阶导数/MS/Norris(5,5)	0.9925	3.83
二阶导数/SNV/Norris(5,5)	0.9949	3.15

(Multiplicative Signal Correction, MSC)、矢量归一化(Standar Normal Variate, SNV)、Savitzky-Golay 滤波、Norris Derivative 滤波等。选择并结合不同预处理方法以使得相应模型的 CCCV 较高而 RMSECV 较低则为最优化预处理方法。结合上述方法对掺伪珍珠粉样本近红外光谱进行数学处理,处理方法及相应模型参数如表 2 所示。由表 2 可见,采用二阶导数/SNV/Norris Derivative(5,5)滤波的预处理方法可以得到最优分析模型,因此选定此预处理方法建立定量分析模型。

2.3 模型优化

模型优化即去除奇异点和强影响点,确定最佳主因子数。在已确定的光谱预处理方法和所选波段内,以 RMSECV 值来确定最佳主因子数, RMSECV 值最小时的主因子数为最佳主因子数,相应模型的预测能力最佳。模型交叉验证均方差随主因子数的变化曲线如图 3 所示,由图 3 可见,主因子数为 10 时模型优化效果最好。

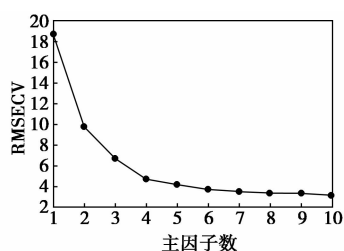


图 3 交叉验证均方差随主因子数的变化

2.4 定量鉴别模型的建立

利用 TQ Analyst 9.0 分析软件建立定量分析模型:采用二阶导数/SNV/NorrisDerivative(5,5)滤波预处理方法;选择光谱范围为 $4\ 100 \sim 7\ 500\ \text{cm}^{-1}$;采用偏最小二乘法(PLS),主因子数为 10。以交叉验证相关系数和交叉验证均方差检验模型的可靠性,如图 4 所示。校正模型的校正相关系数为 0.999 7,校正均方差为 0.708;交叉验证相关系数为 0.994 9,交叉验证均方差为 3.15,模型预测性能良好。

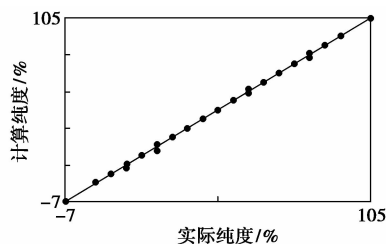


图 4 定量分析模型校正结果

2.5 方法重现性实验

为了考察分析模型的稳定性和重现性,对纯度为 48.98% 的掺伪样本进行了 8 次光谱测定,采用所建定量分析模型对该样本的纯度进行定量预测,8 次预测结果分别为 49.57%、49.37%、48.58%、48.01%、49.29%、50.28%、48.99%、49.22%,标准偏差为 0.673 4。结果表明,所建模型具有较好的稳定性和重现性。

2.6 校正模型可靠性验证

通过对外部验证样本的预测来考察所建模型的准确性。采用所建分析模型对 10 个验证样本进行预测,结果如图 4 和表 3 所示。分析模型对于纯贝壳粉、纯珍珠粉和掺伪珍珠粉均具有准确的预测能力,预测偏差均 $< 5\%$,预测均方差(Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP)为 2.13。结果表明所建模型能够满足实际鉴别分析的需要,对于实际待测样本,可通过模型预测珍珠粉纯度来鉴别待测样本是纯品或掺伪品,并定量鉴定掺伪比例。

表 3 定量分析模型验证结果

样本	实际纯度/%	预测纯度/%	偏差/%
1	82.64	82.55	-0.09
2	48.98	49.03	0.05
3	28.09	26.84	-1.25
4	20.04	20.35	0.31
5	39.93	41.92	1.99
6	69.96	67.15	-2.81
7	100.00	100.11	0.11
8	100.00	102.29	2.29
9	0.00	-3.85	-3.85
10	0.00	3.40	3.40

3 结论

利用近红外光谱分析技术并结合偏最小二乘法建立了掺伪珍珠粉的定量分析模型,成功地对珍珠粉和不同程度掺伪的珍珠粉进行了定量分析。该方法可以快速、无损、准确地对掺杂贝壳粉的珍珠粉真伪进行定量鉴别,在珍珠粉质量控制方面显示出良好的实用价值和前景。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京:化学工业出版社,2005:159-160.

黏度计。

2 实验方法

2.1 溶液的配制

配制 10 g/L 的威兰胶溶液, 10 g/L 淀粉溶液, 威兰胶质量浓度为 5 g/L, 淀粉溶液质量浓度为 5 g/L 的威兰胶-淀粉混合溶液。

2.2 乙醇提取法与提取物产量计算

取待测溶液 10 mL, 加入 40 mL 95% 乙醇溶液, 玻璃棒搅动至出现絮状沉淀, 4 000 r/min 离心 20 min, 去除上清液, 再加入 20 mL 95% 乙醇溶液, 重复以上操作, 得提取物, 60℃ 干燥箱充分烘干后称重。提取物产量按下式计算:

$$\text{提取物产量} = \text{提取物质量(g)} / \text{原提取物体积(L)}$$

2.3 不同方法分别处理威兰胶溶液和淀粉溶液

(1) 吸附法: 加入 5% 硅藻土, 充分振荡 10 min 后在 4 000 r/min 条件下离心 20 min, 取上清液, 用乙醇法提取, 计算提取物产量。

(2) 酸解法: 用盐酸调节溶液 pH = 1.5, 90℃ 水浴, 酸解 180 min, 冷却, 用乙醇法提取, 计算提取物产量。

(3) 酶解法: 依次加入 α -淀粉酶 (1%, pH = 6.0, 30 min, 60℃) [13] 和糖化酶 (1%, pH = 4.0, 60 min, 60℃) [14] 对溶液进行充分水解, 冷却后用乙醇法提取, 计算提取物产量。

(4) 对照: 溶液不经过任何处理, 直接用乙醇法提取, 计算提取物产量。

2.4 酸解法的单因素实验

2.4.1 pH 对威兰胶溶液和淀粉溶液酸解的影响

分别取威兰胶溶液和淀粉溶液调节 pH 为 0.5、

1.0、1.5、2.0、3.0、4.0、5.0。90℃ 水浴 180 min, 冷却后用乙醇法提取, 计算提取物产量。

2.4.2 温度对威兰胶溶液和淀粉溶液酸解的影响

分别将 pH = 1.0 的威兰胶溶液和淀粉溶液 60、70、80、90、100℃ 水浴 180 min, 冷却后用乙醇法提取, 计算提取物产量。

2.4.3 时间对威兰胶溶液和淀粉溶液酸解的影响

分别将 pH = 1.0 的威兰胶溶液和淀粉溶液 90℃ 水浴 60、120、180、240、300 min, 冷却后用乙醇法提取, 计算提取物产量。

3 结果与讨论

3.1 淀粉对威兰胶提取的影响

将 10 g/L 的威兰胶溶液稀释得 5 g/L 的威兰胶溶液, 用乙醇法提取 5 g/L 威兰胶溶液和威兰胶-淀粉混合溶液, 提取物产量如表 1 所示。

表 1 乙醇法提取不同溶液结果

溶液	提取物产量/(g·L ⁻¹)	提取率/%
5 g/L 威兰胶溶液	4.99	99.8
威兰胶-淀粉混合溶液	9.88	98.8

由表 1 可知, 采用乙醇法提取威兰胶质量浓度相同的 2 种溶液, 威兰胶-淀粉混合溶液中的提取物产量明显高于只含 5 g/L 的威兰胶溶液。由 5 g/L 威兰胶溶液提取率 (99.8%) 及威兰胶-淀粉混合溶液提取率 (98.8%) 可知, 采用乙醇法提取威兰胶、淀粉都具有很好的效果; 综合考虑威兰胶及威兰胶-淀粉混合溶液提取率可知, 乙醇法在沉淀威兰胶的同时也可将大部分淀粉分离沉淀, 这表明淀粉的存在对威兰胶的提取影响很大。因此在采用淀粉

(上接第 157 页)

[2] 张刚生, 丁世磊, 贾太轩, 等. 珍珠及贝壳珍珠层文石的异常红外光谱特征[J]. 宝石和宝石学杂志, 2005, 7(3): 7-9.

[3] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 傅里叶变换红外光谱法对珍珠粉和贝壳粉的研究[J]. 光谱实验室, 2010, 27(2): 524-527.

[4] 夏静芬, 钱国英, 陈亮, 等. 珍珠粉和贝壳粉的化学成分和结构特征分析[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(11): 1467-1471.

[5] 宋德宏, 丁永生, 庞艳华, 等. 贝壳棱柱层和珍珠层的傅里叶变换红外光谱[J]. 大连海事大学学报, 2006, 32(4): 110-112.

[6] Zhang Guoqing, Guo Yili, Ao Ju, et al. Thermally induced phase transformation of pearl powder[J]. Mater Sci Eng, C, 2013, 33: 2046-2049.

[7] 曾跃武, 吕光烈, 廖杰, 等. 珍珠粉与蚌壳粉的鉴别[J]. 材料科学与工程学院学报, 2012, 30(6): 937-939.

[8] 张汉明, 林锦明, 王原. 珍珠粉及其伪品的差热分析研究[J]. 中成药, 1999, 21(4): 173-175.

[9] 杨林莎, 朱琰, 申小清, 等. 珍珠的热分解机理及质量分析方法研究[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(9): 518-520.

[10] 赵云志, 张秋燕. 药用珍珠粉真伪鉴别方法研究概况[J]. 中成药, 2000, 22(11): 797-798.

[11] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 193.

[12] 李彦周, 闵顺耕, 刘霞. 近红外光谱技术在中草药分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1549-1553.

[13] 肖雪, 梁琼麟, 王义明, 等. 近红外光谱技术在医药领域中的应用进展[J]. 现代仪器, 2011, 17(5): 9-12.

[14] 汪小莉, 李嫒, 秦昆明, 等. 近红外光谱学与化学计量学在中成药液体制剂过程分析中的应用[J]. 中草药, 2013, 44(15): 2165-2171.

[15] 丁念亚, 黎薇, 冯昕韡, 等. 近红外漫反射光谱在中药分类及真伪鉴别中的应用[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25(4): 499-502. ■