第36卷，第12期
2016年12月

光谱学与光谱分析
Spectroscopy and Spectral Analysis

Vol. 36, No. 12, pp4100-4104
December, 2016

# 基于便携式近红外光谱仪的重金属离子定量分析研究

张伊挺[1]，王翠翠[1]，樊梦丽[1]，蔡文生[1]，邵学广[1,2*]

1. 南开大学化学学院分析科学研究中心 天津市生物传感与分子识别重点实验室，天津 300071
2. 喀什大学化学与环境科学学院，新疆 喀什 844000

**摘 要** 近红外光谱分析技术凭借分析速度快、样品预处理简单等特点，被广泛用于农业、医药、环境、石油化工等领域。为实现高效率的现场检测，便携式的近红外光谱仪越来越备受关注。由于近红外光谱分析技术能够对多组分同时进行测定，因此在该研究中使用便携式近红外光谱仪探索同时对稀溶液中多种重金属离子定量分析的可行性。使用胺基改性聚合淀粉富集水中的镍离子和铜离子，然后使用便携式近红外光谱仪直接采集胺基改性聚合淀粉的近红外漫反射光谱，再借助光谱预处理方法和偏最小二乘回归法建立模型，最后通过交叉验证和外部验证证明所建立模型的稳定性。结果表明，在其他干扰离子存在下，氨基改性聚合淀粉仍能分别以99.5%和99.8%高效率地富集稀溶液中的镍离子和铜离子。便携式光谱仪采集的近红外漫反射光谱分别经连续小波变换和多元散射校正结合卷积求导光谱预处理之后，使用偏最小二乘回归能够得到相关系数分别为0.981 9和0.965 4的稳健模型，实现了对稀溶液中镍离子和铜离子的同时测定，并且检测到的镍离子和铜离子的最低浓度均为3.0 mg·L$^{-1}$。该方法不仅提高了近红外光谱分析技术的检测灵敏度，同时也表明了便携式近红外光谱仪对多种重金属离子同时定量分析的可行性，是一种拓宽近红外光谱分析技术的有益探索。

**关键词** 近红外光谱仪；便携式；化学计量学；定量分析；镍离子；铜离子

**中图分类号：** TH74 **文献标识码：** A **DOI：** 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)12-4100-05

## 引 言

近年来，重金属污染成为一个受到广泛关注的环境问题。砷、镍、铜、汞、铅、锌、铬、镉等重金属在工业和农业上被普遍使用[1]，其不仅不能生物降解，反而由于在水中具有很高溶解度，容易被生物体吸收并富集，当这些重金属离子在人体中沉积过量时便会导致疾病的发生。因此，对水环境等复杂体系中重金属离子含量的监测具有重要意义。利用原子光谱、质谱、电分析化学等分析技术可以实现对重金属离子的高灵敏检测[2-4]。但是，这些技术往往需要繁杂的样品处理步骤，且得到组成相对简单的样品后才能进行检测[5]。因此，发展样品前处理简单且快速的分析方法是十分必要的。

近红外光谱(NIRS)具有反射、透射、透反射等多种灵活的测量模式，几乎不需要样品处理，可直接对实际样品进行快速、无损和在线分析，并实现多组分的同时测定[6-7]。近年来，近红外光谱分析技术已被广泛应用于食品、烟草、石化和医药等领域[8-10]。近红外光谱来源于化合物中含氢基团基频振动的倍频和合频吸收，而重金属离子在近红外光谱区并没有吸收[11]，因此很难利用近红外光谱响应直接对其进行定量分析。但有些重金属可以与背景基质中有机官能团络合实现富集，从而产生近红外光谱响应，使得近红外光谱分析技术能够间接对微量的重金属离子进行定量分析[12-15]。Du等采用近红外光谱技术在线检测水溶液中微量的铜离子[12]和铅离子[13]，Shao等使用分散吸附结合近红外光谱技术实现多种金属离子的同时测定，如检测了水溶液中微量的汞、铅、镉离子[14]以及铜、钴、镍离子[15]。采用富集技术不仅降低了近红外光谱的检测限，还实现了不具有近红外光谱活性的重金属离子的间接分析。

便携式近红外仪器结构紧凑、携带方便，适合于现场检测，然而由于其分辨率较低等因素，使得它在对目标物的定量分析方面受到一定的限制。为了探索其定量分析的可行性，本研究使用便携式近红外光谱仪结合富集技术同时定量

**收稿日期：** 2015-12-03，**修订日期：** 2016-04-19

**基金项目：** 国家自然科学基金项目(21475068)资助

**作者简介：** 张伊挺，南开大学化学学院分析科学研究中心硕士研究生 e-mail：142857@mail.nankai.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail：xshao@nankai.edu.cn

检测水中的两种重金属离子。实验结果表明，结合化学计量学方法和富集技术，便携式近红外光谱仪器也能够快速定量分析水中的重金属离子，在很大程度上提高了检测效率。

# 1　实验部分

### 1.1　仪器与试剂

MicroNIRTM 1700 光谱仪(美国 JDS Uniphase 公司)，镀金的漫反射体作为参考暗电流和背景；ICP-9000(N+M)电感耦合等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo Jarrell-Ash 公司)；WE-3 恒温水浴振荡器(天津欧诺仪器有限公司)；SHB-Ⅲ循环水式多用真空泵(郑州长城仪器公司)；TDL-5-A 型离心机(上海安亭科学仪器厂)。

按照 Shang 等报道的方法制备胺基改性聚合淀粉[16]。硝酸镍[$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]、硝酸镉[$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$]、硝酸铅[$Pb(NO_3)_2$]、硝酸铬[$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]和硝酸铜[$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$]等均为分析纯试剂，购自天津市光复精细化工研究所。

### 1.2　样品制备

称取硝酸镍、硝酸铜、硝酸锌、硝酸镉、硝酸铅、硝酸铬，分别溶解到 500 mL 的容量瓶中，定容，得到镍离子、铜离子、锌离子、镉离子、铅离子、铬离子浓度分别为0.300 3，0.304 1，0.299 7，0.296 6，0.300 1，0.299 0 $g \cdot L^{-1}$的储备液。以镍离子、铜离子为目标组分，锌离子、镉离子、铅离子、铬离子为干扰组分，分别移取不同体积的上述储备液于 100 mL 的容量瓶中，混合并定容，得到 50 个样品溶液，其中镍离子、铜离子的浓度范围分别为 3.0～29.7 和3.0～30.0 $mg \cdot L^{-1}$，各干扰离子的浓度范围均为 3.0～30.0 $mg \cdot L^{-1}$。通过最优化设计，设计每个样品中不同金属离子的浓度，降低六种组分间浓度的相关性。使用稀硝酸调节样品溶液的酸碱度，使样品溶液的 pH 为 6.0。对胺基改性聚合淀粉进行研磨处理，并过筛，保证吸附剂粒度一致。

### 1.3　吸附步骤

将上述含有六种不同金属离子浓度的 50 个混合溶液分别转移到装有 1.0 g 胺基改性聚合淀粉的锥形瓶中进行吸附操作。吸附过程在恒温水浴振荡器(25 ℃)中进行，振荡频率为 150 $r \cdot min^{-1}$，振荡吸附 2 h。吸附完成之后，使用真空泵进行抽滤分离吸附剂和残液，将抽滤后的胺基改性聚合淀粉自然风干，除去残余水分。

### 1.4　光谱测量

室温下，使用 MicroNIRTM 1700 光谱仪采集所有样品的近红外光谱，扫描波长范围为 900～1 700 nm(11 111～5 882 $cm^{-1}$)，波长点间隔为 6.2 nm，共 125 个吸收点。每个样品均重新装样并测量光谱三次，取平均光谱为样品的最终光谱。

# 2　结果与讨论

### 2.1　吸附效果

将 100 mL 镍离子、铜离子浓度分别为 36.7 和 31.2 $mg \cdot L^{-1}$，且含有锌离子、镉离子、铅离子、铬离子作为干扰离子的溶液转移到装有 1.0 g 胺基改性聚合淀粉的锥形瓶中，振荡吸附 2 h 后，离心分离 5 min，然后取上清液并使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪检测溶液中残留的镍离子、铜离子的含量，分别为 0.170 和 0.053 $mg \cdot L^{-1}$。胺基改性聚合淀粉对镍离子和铜离子的吸附率按式(1)计算

$$吸附率 = \frac{c_{original} - c_{residual}}{c_{original}} \times 100\% \tag{1}$$

式中 $c_{original}$为溶液中金属离子的原始浓度，$c_{residual}$为溶液中残留金属离子的浓度。计算得到胺基改性聚合淀粉对溶液中镍离子、铜离子的吸附率分别为 99.5%和 99.8%。通过 ICP 检测发现干扰离子也会被胺基改性聚合淀粉不同程度的吸附，但镍离子和铜离子的吸附率表明溶液中其他金属离子的存在并没有影响胺基改性聚合淀粉对镍离子和铜离子的吸附。

### 2.2　光谱预处理

图 1 为使用 MicroNIRTM 1700 光谱仪扫描样品得到的近红外漫反射光谱图。

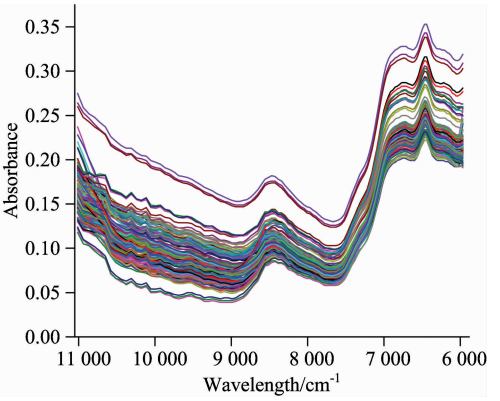


**图 1　样品的近红外光谱**

**Fig. 1　Near-infrared spectra of samples**

从图 1 可以看出原始光谱中存在明显的基线漂移和噪声，并且在 11 111～9 000 $cm^{-1}$之间存在干涉现象，因此在建立模型之前需要对原始光谱进行预处理。常用的光谱预处理方法有连续小波变换(continuous wavelet transform，CWT)、Savitzky-Golay 求导法(SG 求导)、标准正态变量变换(standard normal variate，SNV)和多元散射校正(multiplicative scatter correction，MSC)等。CWT 通过合适的尺度参数和小波基有效地去除信号中的无效信息，保留有效信息，常用于平滑、滤噪、背景扣除和基线校正；SNV 和 MSC 主要用来消除样品颗粒大小、表面散射以及光程变化对近红外漫反射光谱的影响；SG 求导用于求取导数光谱，可有效消除基线和其他背景的干扰，分辨重叠峰，提高分辨率和灵敏度。图 2 为经过 SG 求导之后的光谱，可以看出原始光谱中存在的基线漂移被消除，并且光谱具有相对较高的分辨率。

### 2.3　校正模型的建立

对样品光谱进行主成分分析，选用主成分得分为特征变量进行 Kennard-Stone 分组，得到由 30 个样品组成的校正集和 20 个样品组成的验证集，然后在 11 111～9 000 $cm^{-1}$的光

谱范围内，采用偏最小二乘方法建立定量模型。在建立模型之前，先进行偏最小二乘模型因子数的选择。使用留一交叉验证方法得到交叉验证均方根误差随因子数变化的走势图，然后找到交叉验证均方根误差最低点对应的因子数。以图 1 中经过 Savitzky-Golay 求导之后的光谱为例，对该光谱进行留一交叉验证，得到该光谱的交叉验证均方根误差随因子数变化的趋势图(图 3)。从图中可以看出，交叉验证均方根误差最低点对应的因子数为 8，因此使用 Savitzky-Golay 求导处理样品光谱时，建立定量模型所用的最佳因子数应该为 8。

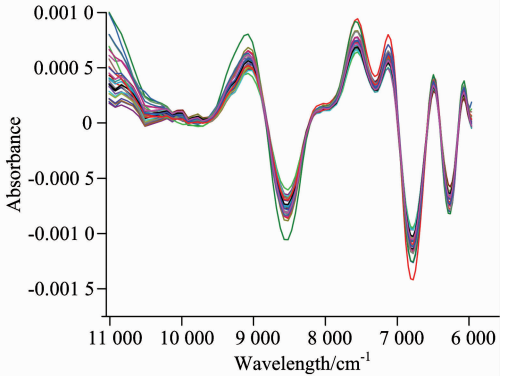


**图 2 卷积求导之后的光谱**

**Fig. 2 Spectra treated by Savitzky-Golay**

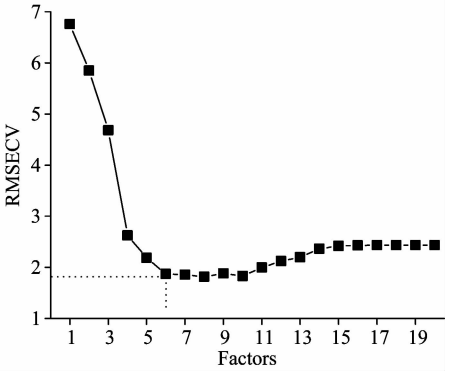


**图 3 交叉验证均方根误差随因子数变化的趋势图**

**Fig. 3 A plot of RMSECV versus factors**

分别对镍离子和铜离子建立定量模型，为筛选出最佳模型，将经过各种预处理方法后所建立的定量模型的相关系数($r$)、交叉验证均方根误差(RMSECV)以及 RPD 值列于表 1 中进行比较。样品参考值与预测浓度值的相关系数以及交叉验证均方根误差用于评价校正模型，通常模型的 RPD 值大于 3.0 说明模型可以用于筛查和过程控制，而大于 5.0 则说明模型可以用于准确的定量分析[17]。由表 1 可知，经过预处理之后所建立的定量模型均得到不同程度的优化。对于镍离子，使用连续小波变换时，模型的相关系数明显优于其他预处理方法，定量模型的交叉验证均方根误差值相对较低，RPD 值为 5.25，这说明该定量模型适用于对镍离子的准确定量分析；对于铜离子，各种预处理方法下的定量模型的相关系数均在 0.96 左右，但多元散射校正结合 Savitzky-Golay 求导的预处理方法对应一个较低的均方根误差值和较高的 RPD 值，所以采用此方法对铜离子进行定量建模。

**表 1 镍离子和铜离子建立 SIMPLS 模型的交叉验证结果**

**Table 1 Calculation results of quantitative models built with SIMPLS methods of $Ni^{2+}$ and $Cu^{2+}$**

| | Preprocessing | Factor | $r$ | RMSECV | RPD |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ | None | 10 | 0.939 1 | 2.90 | 2.86 |
| | SNV | 3 | 0.954 6 | 2.50 | 3.40 |
| | MSC | 3 | 0.954 5 | 2.50 | 3.40 |
| | CWT(haar) | 9 | 0.981 9 | 1.62 | 5.25 |
| | SG(2nd) | 8 | 0.976 6 | 1.81 | 4.69 |
| | MSC-CWT | 3 | 0.955 9 | 2.45 | 3.46 |
| | MSC-SG | 5 | 0.952 9 | 2.55 | 3.34 |
| | SNV-CWT | 3 | 0.956 9 | 2.43 | 3.51 |
| | SNV-SG | 5 | 0.952 9 | 2.55 | 3.34 |
| $Cu^{2+}$ | None | 9 | 0.947 3 | 2.67 | 3.07 |
| | SNV | 8 | 0.952 3 | 2.37 | 3.33 |
| | MSC | 7 | 0.962 0 | 2.12 | 3.72 |
| | CWT(haar) | 9 | 0.961 1 | 2.20 | 3.60 |
| | MSC-CWT | 9 | 0.964 1 | 2.08 | 3.80 |
| | SG(2 nd) | 7 | 0.956 4 | 2.27 | 3.48 |
| | MSC-SG | 6 | 0.965 4 | 2.03 | 3.89 |
| | SNV-CWT | 9 | 0.961 6 | 2.14 | 3.70 |
| | SNV-SG | 6 | 0.963 6 | 2.09 | 3.79 |

## 2.4 模型的验证

为了验证模型的预测效果，使用 20 个外部验证集样品对所建立的定量模型进行检验。在验证实验中，吸附操作、光谱测量条件、建模方法与校正集样品相同。20 个样品中镍离子和铜离子的浓度范围分别为 3.30～29.13 和 3.29～29.60 mg·$L^{-1}$。图 4 为验证集样品中镍离子和铜离子的参考浓度和预测浓度之间的关系图，分别进行线性回归，得到

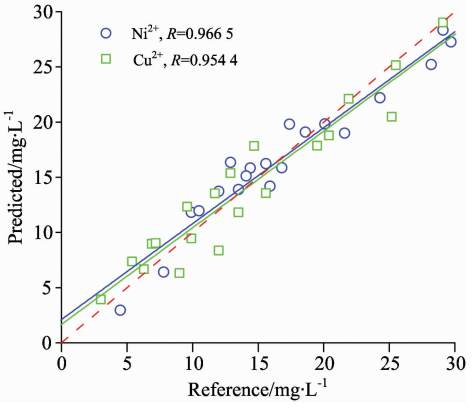


**图 4 镍离子和铜离子验证集样品组分浓度参考值和近红外光谱预测值的关系图，直线通过线性拟合得到，虚线表示对角线**

**Fig. 4 Relationship of predicted concentrations and the reference values of $Ni^{2+}$ and $Cu^{2+}$ in validation set. The straight line is obtained by linear regression, and the dot line shows the diagonal of plot**

镍离子的拟合相关系数为 0.966 5，而铜离子的拟合相关系数为 0.954 4。并且通过计算得到镍离子的预测均方根误差为 1.852 8，铜离子的预测均方根误差为 2.231 6。以上结果表明，建立的镍离子和铜离子的校正集模型对验证集样品的预测效果较好，模型可以用于定量分析。

## 3 结　论

为研究便携式近红外光谱仪对水中微量重金属离子定量分析的可行性，首先通过胺基改性聚合淀粉富集稀溶液中的镍离子和铜离子，然后采用样品的近红外漫反射光谱结合偏最小二乘回归法建立定量模型，之后使用外部验证的方法对回归模型进行准确性的验证。镍离子和铜离子的定量检测范围分别为 3.30～29.13 和 3.29～29.60 mg·$L^{-1}$，样品的预测值与参考值相关系数分别为 0.989 4 和 0.952 4。结合化学计量学方法和富集技术，便携式近红外光谱仪同样能够对多种重金属离子同时定量分析。本方法不但提高了近红外光谱技术的检测灵敏度，而且是一种使用便携式近红外光谱仪对微量金属离子定量分析的有益探索。

## References


[1] Kwon T N, Jeon C. J. Ind. Eng. Chem., 2013, 19: 68.
[2] Tuzen M, Soylak M, Elci L. Anal. Chim. Acta, 2005, 548(1): 101.
[3] Freitas M C, Pacheco A M G, Dionísio I, et al. Nucl. Instrum. Meth. A, 2006, 564: 733.
[4] Cerutti S, Martine L D, Wuilloud R G. Appl. Spectr. Rev., 2005, 40: 71.
[5] Chen G P, Mei Y, Tao W, et al. Anal. Chim. Acta, 2010, 670: 39.
[6] SHAO Xue-guang, NING Yu, LIU Feng-xia, et al(邵学广，宁　宇，刘凤霞，等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2012, 70: 2109.
[7] Moros J, Garrigues M, de la Guardia M. TrAC Trends Anal. Chem., 2010, 29: 578.
[8] Moros J, Garrigues S. TrAC Trends Anal. Chem., 2010, 29: 578.
[9] Macho S, Larrechi M S. Trends Anal. Chem., 2002, 21: 799.
[10] Feng Y C, Zhang X B, Hu C Q. J. Pharm. Biomed. Anal., 2010, 51: 12.
[11] Kooistra L, Wehrens R, Leuven R S E W, et al. Anal. Chim. Acta, 2001, 446: 97.
[12] Chen G P, Mei Y, Tao W, et al. Anal. Chim. Acta, 2010, 670: 39.
[13] Huang Z X, Tao W, Fang J, et al. Chemom. Intell. Lab. Syst., 2009, 98: 195.
[14] Li J H, Zhang Y, Cai W S, et al. Talanta, 2011, 84: 679.
[15] Sheng N, Cai W S, Shao X G. Talanta, 2009, 79: 339.
[16] LIN Mei-ying, SHANG Xiao-qin, LI Shu-yan, et al(林梅莹，尚小琴，李淑妍，等). Chem. Ind. Eng. Pro. (化工进展), 2011, 30: 854.
[17] Forouzangohar M, Cozzolino D, Kookana R S, et al. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 4049.


# Quantitative Analysis of Heave Mental Ion Based on Portable NIR Spectrometer


ZHANG Yi-ting[1], WANG Cui-cui[1], FAN Meng-li[1], CAI Wen-sheng[1], SHAO Xue-guang[1,2*]

1. Research Center for Analytical Sciences, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin Key Laboratory of Biosensing and Molecular Recognition, Tianjin　300071, China
2. College of Chemistry and Environmental Science, Kashgar University, Kashgar　844000, China



**Abstract**　By virtue of the characters of rapid analysis and simple pretreatment, near infrared reflectance spectroscopy technique is widely used in agriculture, medicine, environment, petrochemical and other fields. To satisfy the rapid on-site identification and analysis, portable near-infrared spectrometers have gained more and more attention. Because near infrared reflectance spectroscopy technique also is a green tool for multi-component analysis, the paper aims at investigating the feasibility for simultaneous quantitative analysis of various heavy metal ions in dilute solution using portable near infrared spectrometer. First, amino modified polymerized starch was used as adsorbent to enrich nickel ions and copper ions in diluted solution. Then, the diffuse reflectance spectra of amino modified polymerized starch samples were measured directly by portable near-infrared spectrometer. Furthermore, with the help of spectral preprocessing methods and partial least-squares regression, quantitative models were built from the near infrared diffuse reflectance spectra of amino modified polymerized starch enriched with heavy metal ions and reference concentrations. At last, the stability of the models was proved through cross validation and external validation. The results show that nickel ions and copper ions in diluted solution can be efficiently enriched by amino modified polymerized starch in the

presence of other interfering ions. The adsorption rates for nickel ions and copper ions are 99.5% and 99.8%, respectively. Two robust models can be achieved after spectra processing and partial least squares regression. The spectra processing methods contains Continuous wavelet transform and multiplicative scatter correction combined with Savitzky-Golay. The obtained corresponding correlation coefficients of the two robust models are 0.981 9 and 0.965 4, respectively. Thus, simultaneous quantitative analysis of nickel ions and copper ions in the mixed diluted solution was achieved, and the detectable concentrations of nickel ions and copper ions are both as low as 3.0 mg·$L^{-1}$. The method not only improves the sensitivity of near infrared reflectance spectroscopy technique, but also demonstrates the feasibility for simultaneous quantitative determination of various heavy metal ions by using portable near infrared spectrometer. Moreover, the method may be a useful exploration to further broaden the application of near infrared reflectance spectroscopy technique.

**Keywords** Near-infrared spectrometer; Portable; Chemometric methods; Quantitative analysis; Nickel ions; Copper ions

(Received Dec. 3, 2015; accepted Apr. 19, 2016)

* Corresponding author