近红外光谱在无机微量成分分析中的应用

邵学广* 宁宇 刘凤霞 李积慧 蔡文生

(南开大学化学学院 天津 300071)

摘要 由于近红外光谱的独特优势,在实际复杂样品分析中发挥了重要作用.但由于近红外光谱的信号相对较弱,无机离子在近红外光谱中一般没有响应,因此难以用于微量成分特别是无机微量组分的测定.总结了近红外光谱技术在环境、土壤、植物及生物样品分析中的应用,说明了近红外光谱用于无机微量成分分析的原理.由于近红外光谱技术一般通过多元校正方法进行定性定量分析,利用组分间的相互作用或组分含量之间的相关性可以实现微量组分或无光谱响应组分的定量分析.还总结了富集技术在近红外光谱分析中的应用,利用富集技术可实现稀溶液中金属离子含量的快速测定,并可以改善分析的灵敏度和检测限.

关键词 近红外光谱;微量分析;无机组分;富集;相关性;多元校正

Application of Near-infrared Spectroscopy in Micro Inorganic Analysis

Shao, Xueguang* Ning, Yu Liu, Fengxia Li, Jihui Cai, Wensheng

(College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Near infrared spectroscopy (NIRS) has been widely used in analyzing various real complex samples due to its superiority in fast and non-destructive determination. It is difficult, however, for the technique to analyze the components of micro-content, especially the inorganic components, because NIR spectrum contains only the weak signals of C—H, O—H and N—H, and inorganic components generally generate no response in the spectrum. In this review, the principle and applications of NIRS in analyzing inorganic components in environmental, soil, plant and bio-samples are summarized. The feasibility of applying NIRS in micro-inorganic analysis was proved by various applications of the technique in analyzing lake or river sediments, forest or farmland soils, straw, amaranth, clover, paprika, rice, wheat, meats, and sea foods. Because multivariate calibration technique is generally adopted in NIR spectral analysis, quantitative analysis can be achieved by modeling the spectral responses in which the interactions of the inorganic components and organic contents are included or by using the correlation between the micro and macro components. However, the models must be used with care in such applications because they may fail when the predicted samples are heavily deviated from the calibration ones. Furthermore, applications of preconcentration techniques in NIR analysis are also summarized in this paper. By adsorption of an inorganic analyte onto the surface of a high efficient adsorbent from a dilute solution, the interactions between the analyte and the adsorbent can be directly measured by using NIR diffuse reflectance spectroscopy (NIRDRS), and the relationship between the contents of the analyte and the spectra can be modeled with multivariate calibration techniques. The adsorbents of functionalized resins, thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay, nano-hydroxyapatite, etc. have been studied for detection of micro inorganic ions in dilute solutions such as Hg^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Cr^{3+} . The results of these studies showed that the adsorption can significantly improve the detection limit and fast detection can be achieved by NIRDRS measurements and multivariate calibration.

Keywords near infrared spectroscopy; micro-analysis; inorganic component; preconcentration; correlation; multivariate calibration

1 引言

近红外光谱(NIRS)技术兴起于20世纪50年代,随着分析仪器和化学计量学的发展而得到迅速发展.由于近红外光谱具有透射、反射、透反射等多种灵活的测量模式,因此几乎不需要样品处理,可直接对实际样品进行快速、无损、在位/在线分析.近年来,近红外光谱技术不仅在科学研究工作中发挥了重要作用,而且被广泛

应用于农业、食品、石油化工、环境、医药等生产领域^[1~5].但是,近红外光谱的信息来源于分子振动的倍频和合频,信号弱、谱峰宽且严重重叠,因此它通常用于含有C—H, N—H, O—H等基团的有机物分析,而且分析的灵敏度相对较低.同时,利用传统的一元校正技术难以对近红外光谱进行分析,必须依靠化学计量学多元校正或建模技术实现定性、定量分析^[6~8].

近红外光谱分析的原理可分为三种,即(1)根据被

* E-mail: xshao@nankai.edu.cn

Received August 20, 2012; published August 30, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20835002).

项目受国家自然科学基金(No. 20835002)资助.

测组分的光谱响应进行分析, (2)根据被测组分对其他组分光谱响应的影响进行分析, 以及(3)根据被测组分与样品中某些常量组分之间的相关性进行分析. 尽管经常采用多元校正方法进行分析, 第一种情况与其他光谱分析方法没有本质区别, 基本原理是被测组分含量与光谱响应之间的相关性. 后两种情况又称为“间接分析”, 前者是基于光谱响应的变化与被测组分含量之间的关系, 而后者则是利用了样品本身的性质. 因此, 第三种分析原理在使用中只适合于特定的样品. 对于无机离子的近红外光谱分析, 一般采用的是第二和第三种原理. 尽管 Frost 等^[9,10]报道了矿物中过渡金属离子的近红外吸收, 但一般情况下无机成分很难产生近红外响应, 特别是生物样品或稀溶液样品中的无机成分更难被近红外光谱直接检测^[11,12].

由于近红外光谱一般用于实际复杂样品分析, 化学计量学方法是定性定量分析的关键. 为了保证多元校正模型的准确性和可靠性, 大量文献报道了近红外光谱的信号处理、变量筛选以及定性定量分析方法. 信号处理和变量筛选主要用于散射校正、背景扣除以及有用信息的提取^[13~16], 建模方法研究主要针对光谱的非线性响应、奇异样本的影响等问题, 研究目的是建立稳健、准确、可靠的聚类或定量模型^[17~22].

近年来, 随着近红外光谱技术的不断发展, 在工农业产品分析、生产过程控制、环境评估等研究中得到了广泛应用^[23~25]. 同时, 为了进一步拓展近红外光谱的应用范围, 在微量成分分析, 特别是在无机微量成分分析中的应用得到深入研究^[8~12,26,27]. 本文对近红外光谱分析技术应用于环境沉积物、土壤、植物及生物等天然或自然样品中无机微量成分分析研究进行了总结, 并介绍了利用吸附富集技术提高近红外光谱分析灵敏度的研究进展.

2 环境沉积物与土壤样品中金属离子分析

环境沉积物中的无机离子, 特别是重金属离子的分析对环境与生态评估、污染物的迁移与转化等具有重要意义. 利用原子光谱、质谱、电分析化学等分析技术可以实现金属离子的高灵敏检测. 但是, 这些技术往往需要繁杂的样品处理步骤, 得到组成相对简单的样品后才能进行检测. 近红外漫反射光谱技术几乎不需要样品处理, 结合化学计量学建模技术可实现固体复杂样品的直接分析. Malley 等^[11]最早利用近红外漫反射光谱研究了前寒武纪地盾湖(Precambrian Shield lake)底泥中微量 Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb 和 Cd 等金属离子的测定方法, 借助偏最小二乘回归建模, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni 和 Pb 等 6 种离子均取得了较好的预测效果, 只有 Cd 的定量分析结果较差. 为了深入探讨定量检测的原理, 作者以 Mn, Ni, Cd 为例, 研究了 1100~2500 nm 波长范围内与样品中金属含量相关的光谱波长, 表明金属含量与水、蛋白质、

纤维素和油的光谱特征有直接关系. 作者由此推测金属离子浓度与有机物的存在具有直接关系, 金属离子与沉积物中有机物的相互作用使金属离子得到检测. 由于 Cd 更倾向于与无机配体结合, 另一方面其沉积年限较短, 与有机质未能充分结合, 因此该金属离子无法得到准确测定.

Buydens 等^[28]用可见-近红外(400~2500 nm)反射光谱分析了荷兰莱茵河流域河流漫滩上沉积物中 Cd 和 Zn 的含量, 采用偏最小二乘方法建立光谱与两种金属含量之间的定量模型得到了较好的定量预测结果. 同时, 该小组还研究了这两种金属的含量与沉积物中有机质和粘土含量的关系, 表明二者之间存在高度相关性. Xia 等^[29]利用可见-近红外反射光谱研究了长江底泥中的镉污染, 发现 Cd 在底泥中浓度平均达到 0.70 mg/kg, 远高于土壤背景中的平均浓度 0.16 mg/kg, 表明 Cd 在底泥中被浓缩. 光谱与 Cd 含量的相关系数研究表明, Cd 的浓度与 400~530 及 560~760 nm 区间的一阶导数光谱具有高度的相关, 由此说明有机物、铁氧化物(Fe_2O_3)与 Cd 的浓度具有相关性; Cd 的浓度与一阶导数光谱在 1400, 1900, 2200 nm 处的也具有相关性, 说明 Cd 与粘土矿物中的 Al_2O_3 和粘土含量也具有相关性. 此外, Moros 等^[30]利用近红外漫反射光谱和偏最小二乘建模方法开展了江河口底泥样品的分析, 除 pH、还原电位、碳、氮、氢等参数外, 对样品中微量 Sn, Pb, As, Sb, Cr 的含量进行了分析. 采用 31 个样品建立的偏最小二乘模型对 50 个样品进行了预测, 均取得较好的预测结果.

与环境沉积物中金属离子含量测定相似, 土壤中的金属离子也可以利用近红外光谱技术得到很好的定量预测. Cozzolino 等^[31]对土壤中的多种金属元素含量进行了分析, 结合化学计量学建模技术, 得到了较好的分析结果, 其中 Ca, Mg, Fe 的决定系数(r^2)达 0.90 以上. 同时, 金属元素的含量与土壤中其他成分含量的相关分析表明, Ca 与土壤中粘土的相关系数(R)为 0.80, Mg 与粘土的相关系数为 0.51. 光谱分析还表明, 样品的近红外光谱主要由 N—H, C—H, O—H 官能团的响应构成, 金属元素在光谱图上并无明显的响应. 因此, 微量金属离子的含量与基质中有机物、粘土等常量组分含量之间的相关性是微量金属离子得以定量分析的基础.

Siebielec 等^[32]用近红外和中红外漫反射光谱分析了土壤中的 Cd, Cu, Fe, Ni, Pb 和 Zn 等重金属元素, 在 2.2~90.0 和 1.7~55.7 mg/kg 的范围内对 Fe 和 Ni 均得到了较好的预测结果, 并发现预测结果与土壤中氧化物的含量具有相关性. Chang 等^[33]利用近红外光谱技术分析了 802 个土壤样品的 33 个性质, 其中对 Ca 含量预测效果较好, 决定系数(r^2)可达 0.80. Moros 等^[34]用近红外漫反射光谱分析了土壤中 Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Tl 等金属元素的含量, 其中 Ni 和 As 的预测结果较

好($R>0.90$), 但对 Se 和 Cd 的预测结果较差. 原因可能是 Se 和 Cd 等金属在该土壤中大部分以无机形式存在, 没有对样品的近红外光谱产生影响. Chodak 等^[35]分析了重金属污染的土壤中 Zn 和 Pb 的含量, 但未能取得较好的结果. 作者认为重金属 Zn 和 Pb 在该地区土壤中主要以无机形式存在, 未能与有机物或土壤中的其他组分形成良好的相关性. 这些结果同样表明, 金属元素是通过与有机物或其他成分的结合或含量之间的相关性而得到定量.

上述研究表明, 近红外漫反射光谱技术结合化学计量学方法可以实现环境沉积物与土壤样品中微量金属离子的定量分析. 定量的原理显然是利用了微量金属离子与样品中某些常量组分含量之间的相关性. 定量的实质是样品基质中具有近红外光谱活性的有机物、铁氧化物、粘土等, 金属离子本身并没有近红外光谱响应. 值得注意的是这种相关性来源于样品的特定环境, 当被测样品来源于不同形成环境时, 这种定量关系有可能不再存在, 定量分析的结果将有可能不再可靠.

3 生物和植物样品中的无机成分分析

生物和植物样品中的无机成分与其生长过程和环境具有密切关系, 因此生物和植物样品中的无机成分含量对于评估食品、环境与生态安全等具有重要意义. 传统的分析化学方法, 包括原子光谱、色谱、电泳等, 在生物和植物样品无机成分的测定中发挥了重要作用, 但繁杂的样品处理技术也限制它们的使用. 由于生物和植物样品中的无机成分通常与特定的有机基团结合, 因此, 在近红外光谱分析中无机成分的含量可以通过相关有机成分的光谱响应得到定量检测.

González-Martín 等^[36]用近红外反射光谱和远程光纤反射探头分别对新鲜的伊比利亚品种的猪里脊中的矿物元素 Fe, Zn, Ca, Na, K 进行了定量分析. 实验中采集 42 个新鲜猪里脊样品在 1100~2000 nm 范围的光谱, 使用改进的偏最小二乘(MPLS)回归方法建模, 并分别用标准正态变量(SNV)、多元散射校正(MSC)、一阶导数等技术对光谱进行了预处理. 研究结果表明 Ca 和 Zn 的浓度与光谱在 1510, 2060, 2172~2186 nm 处的吸收相关, Fe 含量与在光谱 1140, 1230 和 1474 nm 处的响应相关. 因为 1470 nm 处对应缩氨酸 N—H 伸缩振动一级倍频吸收, 因而作者推测 Fe 含量与 N—H 键伸缩振动有关. 由于 K 含量常与肉类样品中有机酸含量相关, 同时也与含水量间接相关, 因此作者通过氢键的变化间接实现了 K 含量的定量分析. 为了验证模型的可靠性, 作者还进行了外部验证, 结果表明粉末样品中 Fe, Zn, Ca, Na, K 含量的预测值与参考值的平均偏差分别为 25%, 15%, 18%, 7%和 2%. 该结果说明近红外光谱对 Zn, Na, K 的定量分析结果较好, 但对 Fe 和 Ca 的分析误差仍较大.

Font 等^[37]研究了使用近红外光谱定量克氏小龙虾中无机砷含量的可行性. 使用了从不同时间及检测站采集的 62 个克氏小龙虾样品, 其中部分样品确定受到环境中砷污染. 测定了样品在 400~2500 nm 范围内的可见-近红外光谱测定, 然后使用改进的最小二乘回归对光谱建模, 并采用了二阶导数、标准正态变量等进行了光谱预处理. 在 1100~2500 nm 波段里, 砷含量与水及蛋白质含量正相关($r_{1936\text{ nm}}=0.62$, $r_{2054\text{ nm}}=0.48$), 与 C—H 的合频($r_{2308\text{ nm}}=-0.52$, $r_{2348\text{ nm}}=-0.53$)负相关, 与 CH₃ 的一倍频高度负相关($r_{1684\text{ nm}}=-0.71$). 参考其他研究, 作者认为无机砷的含量与克氏小龙虾中的水和蛋白质含量有关. 定量分析结果表明校正标准偏差(SEC)为 0.19 μg/g, 决定系数(r^2)为 0.93. 因此, 作者认为改进的最小二乘方法结合可见-近红外光谱可以检测克氏小龙虾体内砷的含量, 该方法可以满足快速准确检测水产品中低浓度砷的要求.

近红外和中红外透射光谱被用于伊利奶粉中的微量 Fe 和 Zn 的定量分析^[38]. Wu 等选用伊利乳业的 7 种共 409 个奶粉样品, 其中 Fe 含量为 4~25 mg/100 g, Zn 含量为 3.9~9.2 mg/100 g. 实验采集了样本在 4000~6666 cm⁻¹ 区间的近红外透射光谱, 建立了光谱与奶粉中微量 Fe, Zn 的定量关系, 考察了 PLS 模型和最小二乘-支持向量机(LS-SVM)模型的建模效果. 实验还通过无信息变量消除(UVE)及无信息变量消除-连续投影算法(UVE-SPA)进行了变量选择. 对于 Fe 含量, 通过 UVE-SPA 从 2756 个波数中选出 18 个用于定量, 其中 4256 cm⁻¹ 为 HC=CHCH₂ 基团中 CH₂ 的不对称伸缩振动及弯曲振动的合频, 4398 cm⁻¹ 可被归为淀粉 O—H 和 C—C 伸缩振动的合频, 6616 cm⁻¹ 被归为蛋白质 N—H 倍频吸收. 对于 Zn 含量的测定, 通过 UVE-SPA 选出了 17 个波数, 其中 4383 cm⁻¹ 是 CH₃ 的伸缩和弯曲振动的合频, 4741 cm⁻¹ 是 CONH₂, CONHR 的 NH 弯曲振动和二级胺振动的合频. 由于 Fe 和 Zn 浓度较低以及近红外光谱噪声较大, 中红外透射光谱的建模结果优于近红外, 中红外光谱建模的决定系数可达到 0.9 以上, 而近红外光谱的定量模型只能达到 0.6 左右.

Moros 等^[39]考察了近红外漫反射光谱对红辣椒粉末中微量 As 和 Pb 进行定量的可行性. 实验采集了 33 个红辣椒粉末样品在 714~2000 nm 范围内测定了近红外光谱, 并建立了 PLS 模型对样品中 μg/kg 级别的 As 和 Pb 进行定量分析. 波段选择结果表明, As 和 Pb 的建模光谱区域分别为 1120~2067 和 1106~1971 nm, 其中 1432 nm 对应 O—H 的二级倍频, 1726 nm 对应脂肪类的 C—H 伸缩振动一级倍频, 2058 nm 对应氨基的 N—H 伸缩振动, 这意味着辣椒粉中 As 和 Pb 与样本中有机物含量相关. 该实验中, As 和 Pb 的决定系数分别为 0.87 和 0.99, 相对偏差均为 23%. 因此作者认为通过近红外光谱技术可实现对植物样本中 ppb 级 As 和 Pb 快速简便检测.

为了探索近红外光谱分析稻草中无机元素的可行性,文献[40]从中国 24 个省份共采集 222 个秸秆样品,并检测了样品中 K, Na, Ca, Mg, Fe 等无机元素的含量.对样品的光谱采样范围为 1100~2500 nm,建模方法分别为 PLS 和 MPLS,预处理方法为 SNV, MSC 等.分析结果表明光谱在 1820 和 2270 nm 处的吸收分别与 K 和 Mg 相关, Ca 的含量与蛋白质在 2180 nm 处的吸收相关.由于植物中 K, Ca, Mg 离子广泛存于细胞壁、蛋白质和叶绿素中,无机元素能够与有近红外信号响应的有机物结合,使得这三种元素均能较好的定量分析结果.定量结果表明 K, Ca 和 Mg 的决定系数分别达到 0.85, 0.80 和 0.82, 预测标准偏差(SEP)分别为 2.35, 0.47 和 0.27 mg/g. 不能与植物中有机物广泛结合的 Na 和 Fe, 预测结果相对稍差, 决定系数分别为 0.70 和 0.73.

近红外光谱和多元校正技术结合还被用于预测木本植物中 Ca 的含量^[26]. 文献[26]中采集了 183 个木本植物叶片粉末样品并扫描了样品在 1100~2500 nm 区间的近红外光谱, 通过波长选择分别选出 12 个波长点用于定量分析. 结果表明, 所选波长位于 1900 nm 附近, 这一区域含有水和有机物的光谱信息. 因此作者认为由于 Ca 和有机物的结合, 使其能被准确定量, 定量结果的 R^2 达到 0.95. 根据文中的研究结果, 作者认为使用近红外光谱可实现多种树木中 Ca 含量的快速检测.

Font 等^[41]报道了使用可见-近红外光谱(波长范围 400~2500 nm)分析稻米中的 As 含量. 尽管定量结果的 R^2 在 0.8 左右, 作者认为该模型能有效地区别高中低含量的样品. 另一方面, 模型中与 As 含量高相关的波段 2200~2254 nm 属于淀粉的响应区域, 2052 nm 归属于蛋白质的响应波长, 因此可认为近红外光谱定量是通过 As 与稻米中淀粉和蛋白质的结合. 作者还报道了使用可见-近红外光谱分析葡萄苋菜中的 As 含量^[42], 实验中共采集 74 个冻干粉末样品 400~2500 nm 区域的光谱, 其中 As 含量为 0.29~26.18 mg/kg. 与 As 含量高相关的波段位于 2308 和 2348 nm 附近, 属于淀粉中 CH 的振动, 另外两个高相关波长 1956 和 2236 nm 属于氨基酸中 N—H 的合频. 这些现象同样表明 As 与淀粉和蛋白质的结合是保证定量分析可行性的基础.

近红外漫反射光谱对紫花苜蓿和白三叶草中 N, Ca, K, P, Mg 和 S 等元素含量的定量分析可行性也得到验证^[43]. 该文献的结果同样表明, 无机元素与植物中的有机物结合或螯合作用是被准确定量的基础, 其中 Ca, N, K 在两种样品中均有较好预测结果. Cozzolino 等^[44]报道了使用近红外漫反射光谱定量分析红葡萄匀浆中多种微量元素含量, 对 Mg, S 和 Ca 的决定系数分别达到 0.84, 0.88 和 0.75. 定量的机理也认为是无机元素与植物浆液中有机小分子、螯合剂、色素等的结合, 获得了相应的光谱响应. 相关的其他文献也表明白三叶草中 Ca, K, P, Mg, S 等多种元素^[45], 烟草中 K, Cl^[46,47]等元素也

可以通过与基质中有机物的结合作用而得到准确定量.

上述研究表明, 生物和植物样品中的无机离子可以通过近红外光谱技术进行定量分析. 定量分析的基础是无机元素与样品中蛋白质、氨基酸、淀粉、有机小分子等的相互作用, 或者无机元素的含量与某些常量组分含量之间的高度相关性. 这种优势首先取决于样品本身的特征, 当样品的性质发生较大变动时, 定量分析效果可能会下降. 同时多元校正(建模)技术也是保证定量分析可行性的关键, 因为多元校正可以充分利用光谱响应与被测物含量之间的相关性, 无论这种相关性来源于被测物本身还是被测物与样品中其他组分的相互作用.

4 富集技术的应用

采用富集技术将微量被分析物浓缩是降低分析方法检测限的有效手段. 为了解决近红外光谱定量分析中灵敏度低和检测限高的问题, 很多研究工作报道了富集技术的应用, 即将被测物浓缩至固体吸附剂的表面, 利用近红外漫反射光谱技术进行测量, 然后再使用化学计量学建模技术开展定性、定量分析. 由于被测物在吸附过程中与吸附剂之间具有物理或化学的相互作用, 因此这种方法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无机离子的间接分析.

富集手段与近红外光谱结合首先用于微量有机组分分析, Pimentel 等^[48,49]提出了一种有效分析水中痕量苯系物的方法, 并利用吸附富集与近红外光谱结合对一系列低含量的有机物进行了测定^[50~53]. 在我们的工作中, 采用树脂吸附结合近红外光谱对溶液中微量金属离子的含量进行了分析^[12]. 采用 42 个不同浓度的 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 混合标准溶液建立了漫反射光谱的定量模型, 并采用 12 个废水样品对模型进行了检验. 标准溶液中 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的浓度范围分别为 1.00~32.97, 1.98~37.07 和 1.00~36.02 mg/L, 废水样品中三种离子的浓度范围分别为 8.05~30.04, 9.24~34.22 和 6.53~34.58 mg/L. 利用螯合树脂 D401 结合水中的 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 从而使微量金属离子被富集. 富集后的金属离子无需洗脱处理, 直接用于近红外漫反射光谱测量, 采样波数范围为 4000~10000 cm^{-1} . 采用偏最小二乘回归方法建立了校正模型, 外部验证结果表明, 三种离子的相关系数分别为 0.9708, 0.9581 和 0.9735, 检测限分别达 1.00, 1.98 和 1.00 $\mu\text{g/mL}$. 该方法使水溶液中微量 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 得到准确定量, 并有效地降低了近红外光谱用于无机离子定量分析的检测限. 利用阴离子交换树脂 D301R 吸附废水中的铬(VI), 然后直接进行近红外漫反射光谱检测, 定量分析的相关系数可达到 0.98 以上^[54].

为了提高吸附效率, 分别合成了新的吸附材料用于水溶液中的微量重金属离子的富集. 结果表明, 巯基修饰的镁-页硅酸盐可以同时吸附水溶液中的 Hg^{2+} , Pb^{2+}

和 Cd^{2+} [55]。采用 38 个浓度不同的汞(2.680~50.91 mg/L)、铅(3.942~49.27 mg/L)、镉(3.942~49.27 mg/L) 离子混合溶液, 用 0.20 g 巯基修饰的镁-页硅酸盐吸附, 富集干燥后所得样品直接进行近红外(4000~10000 cm^{-1})漫反射光谱测量并建立校正模型, 外部验证结果表明, 三种离子的决定系数分别为 0.9197, 0.9599 和 0.9861。巯基聚倍半硅氧烷微球可以高效富集水溶液中的微量 Hg^{2+} 和 Ag^{+} [56]。借助化学计量学方法, 可以准确测定水溶液中浓度分别为 0.16~1.8 和 0.15~1.70 mg/L 的 Hg^{2+} 和 Ag^{+} 。纳米羟基磷灰石作为一种高效的吸附剂可用于富集水溶液中的 Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 和 Cr^{3+} 等金属离子 [57]。采用浓度范围分别为 2.57~51.48, 2.53~50.60, 2.58~51.24, 2.29~45.70 和 2.25~45.02 mg/L 的 56 个五种金属离子混合溶液, 用 1 g 纳米羟基磷灰石吸附, 富集干燥后的样品直接进行近红外(4000~10000 cm^{-1})漫反射光谱测量并建立偏最小二乘回归模型, 结果表明, Cu^{2+} , Cr^{3+} 和五种金属离子的总量可以准确预测, 三者的决定系数(R^2)分别为 0.9924, 0.9869 和 0.9273。然而, 铅、锌、镉离子不能得到满意的定量结果, 这可能是因为五种金属离子与纳米羟基磷灰石的作用机理不同, 铅、锌、镉离子与纳米羟基磷灰石之间的非特异性吸附, 导致了三种金属离子的定量预测结果较差。

杜一平等 [58] 利用在线富集手段结合近红外光谱技术分析了水溶液中的微量 Pb^{2+} 。采用螯合树脂 D401 作为柱填料, 样品循环通过柱子, 铅离子与螯合树脂中的 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 基团发生螯合作用, 使溶液中的铅离子浓缩到螯合树脂上, 然后用近红外漫反射光谱直接检测, 最低检测限达到了 0.2384 mg/L。作者还考察了一种基于甲基丙烯酸甘油酯的新材料对水溶液中微量 Cu^{2+} 进行在线富集和分析 [59]。铜离子与材料中的 $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 基团螯合, 使水溶液中的铜离子富集到材料上, 然后用近红外漫反射光谱进行检测。结果表明, 检测限能达到 ppb 级。

富集手段的引入为近红外光谱用于溶液中无机微量成分分析提供了一种可能性, 不仅可以提高分析速度, 而且大幅度改善了测量的灵敏度。定量分析的原理显然是一种“间接分析”, 即被分析的无机离子与吸附剂之间的相互作用可在近红外光谱中得到反映, 使本来没有近红外光谱响应的无机离子可以通过多元校正模型得到准确预测。利用这种“间接分析”的原理, 微量的有机组分也同样可以被测量, 因此近红外光谱用于微量成分分析仍需进一步的深入研究, 近红外光谱在微量分析中将有望发挥更加广泛和重要的作用。

5 总结与展望

近红外光谱, 特别是近红外漫反射光谱技术, 具有快速、无损、无需样品处理等优点, 但是光谱的解释性很差, 并且检测的灵敏度低、检测限较高。化学计量学

为近红外光谱的定性、定量分析提供了有效方法。结合多元校正建模技术可以实现环境、土壤、植物及生物样品中微量无机成分的定量分析。尽管这些无机成分本身并没有近红外光谱响应, 但当被测成分与样品基质中具有近红外光谱活性的组分具有相互作用或含量之间具有相关性时, 多元校正模型可以很好地体现光谱与被测物之间的定量关系。富集手段与近红外光谱结合不仅扩大了近红外光谱分析的应用领域, 同时也提高了近红外技术的灵敏度, 降低了检测限。作为一种快速、无损、绿色环保的检测手段, 近红外光谱分析技术在环境、土壤、植物及生物等实际复杂样品的直接分析中的应用已得到较为广泛的研究, 相关的分析方法已得以建立并初步得到验证。随着近红外光谱应用技术的进一步研究, 深入了解定量分析的内在机理并引入新的校正原理和方法, 近红外光谱分析技术将在实际复杂样品的直接分析中发挥越来越重要的作用。

作者简介

邵学广, 博士, 教授, 博士生导师。1992 年获中国科技大学中日联合培养博士学位后留校工作, 2005 年调入南开大学工作。主要研究方向为化学信息学, 研究内容包括复杂体系分析中的化学计量学方法及其在“高通量”分析中的应用研究、优化算法及其在团簇优化中的应用研究。开展了化学计量学新方法研究, 建立了小波变换和免疫算法用于复杂信号解析和在线处理的新方法; 开展了实际复杂体系的近红外光谱分析方法研究, 建立了一系列用于近红外光谱信号处理和建模的化学计量学方法。已培养硕士、博士研究生 30 余名。发表 SCI 论文 200 余篇, 编著、翻译或合作出版学术著作 5 部。2002 年获教育部第三届高校青年教师奖, 2003 年获国家自然科学基金委杰出青年基金。

References

- [1] Du, C.-W.; Zhou, J.-M. *Environ. Chem. Lett.* **2009**, 7, 97.
- [2] Huang, H.-B.; Yu, H.-Y.; Xu, H.-R. *J. Food Eng.* **2008**, 87, 303.
- [3] Fernandes, H. L.; Raimundo Jr, I. M.; Pasquini, C.; Rohwedder, J. J. *R. Talanta* **2008**, 75, 804.
- [4] Kooistra, L.; Wanders, J.; Epema, G. F.; Leuven, R. S. E. W.; Wehrens, R.; Buydens, L. M. C. *Anal. Chim. Acta* **2003**, 484, 189.
- [5] Feng, Y.-C.; Zhang, X.-B.; Hu, C.-Q. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2010**, 51, 12.
- [6] Yan, Y.-L.; Zhao, L.-L.; Han, D.-H.; Yang, S.-M. *Foundation and Application of Near-Infrared Spectroscopy Analysis* China Light Industry Press, Beijing, **2005**. (严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 杨曙明, 近红外光谱分析基础与应用, 中国轻工业出版社, 北京, **2005**.)
- [7] Lu, W.-Z.; Yuan, H.-F.; Xu, G.-T. *Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology*, 2nd ed., China Petrochemical Press, Beijing, **2007**. (陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 现代近红外光谱分析技术(第二版), 中国石化出版社, 北京, **2007**.)
- [8] Moros, J.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2010**, 29, 578.
- [9] Frost, R. L.; Palmer, S. J.; Reddy, B. J. *Vib. Spectrosc.* **2007**, 44,

- 154.
- [10] Frost, R. L.; Reddy, B. J.; Palmer, S. J. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1747.
- [11] Malley, D. F.; Williams, P. C. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 3461.
- [12] Sheng, N.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Talanta* **2009**, *79*, 339.
- [13] Rinnan, A.; van den Berg, F.; Engelsens, S. B. *TrAC, Trends Anal. Chem.* **2009**, *28*, 1201.
- [14] Chen, D.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *598*, 19.
- [15] Cai, W.-S.; Li, Y.-K.; Shao, X.-G. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2008**, *90*, 188.
- [16] Xu, H.; Liu, Z.-C.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2009**, *97*, 189.
- [17] Hubert, M.; Rousseeuw, P. J.; Branden, K. V. *Technometrics* **2005**, *47*, 64.
- [18] Shao, X.-G.; Chen, D.; Xu, H.; Liu, Z.-C.; Cai, W.-S. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1328.
- [19] Chen, D.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Vib. Spectrosc.* **2008**, *47*, 113.
- [20] Liu, Z.-C.; Ma, X.; Wen, Y.-D.; Wang, Y.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Sci. China, Chem.* **2009**, *52*, 1021.
- [21] Daszykowski, M.; Kaczmarek, K.; Stanimirova, I.; Heyden, Y. V.; Walczak, B. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2007**, *87*, 95.
- [22] Bian, X.-H.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G.; Chen, D.; Grant, E. R. *Analyst* **2010**, *135*, 2841.
- [23] Roggo, Y.; Jent, N.; Edmond, A.; Chalus, P.; Ulmschneider, M. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2005**, *61*, 100.
- [24] Vigni, M. L.; Durantea, C.; Foca, G.; Marchetti, A.; Ulrici, A.; Cocchi, M. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *642*, 69.
- [25] Galvez-Sola, L.; Moral, R.; Perez-Murcia, M. D.; Perez-Espinosa, A.; Bustamante, M. A.; Martinez-Sabater, E.; Paredes, C. *Sci. Total Environ.* **2010**, *408*, 1414.
- [26] Petisco, C.; García-Criado, B.; Vázquez de Aldana, B. R.; Zabalgozcoa, I.; Mediavilla, S.; García-Ciudad, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, *382*, 458.
- [27] Perbandt, D.; Reulein, J.; Richter, F.; Stülpnagel, R.; Wachendorf, M. *Bioenerg. Res.* **2010**, *3*, 194.
- [28] Kooistra, L.; Wehrens, R.; Leuven, R. S. E. W.; Buydens, L. M. C. *Anal. Chim. Acta* **2001**, *446*, 97.
- [29] Xia, X.-Q.; Mao, Y.-Q.; Ji, J.-F.; Ma, H.-R.; Chen, J.; Liao, Q.-L. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 3449.
- [30] Moros, J.; Barciela-Alonso, M. C.; Pazos-Capeáns, P.; Bermejo-Barrera, P.; Peña-Vázquez, E.; Garrigues, S.; Guardia, D. L. M. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *624*, 113.
- [31] Cozzolino, D.; Morón, A. J. *Agric. Sci.* **2003**, *140*, 65.
- [32] Siebielec, G.; McCarty, G. W.; Stuczynski, T. I.; Reeves III, J. B. *J. Environ. Qual.* **2004**, *33*, 2056.
- [33] Chang, C.-W.; Laird, D. A.; Mausbach, M. J.; Hurburgh, C. R. Jr. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, *65*, 480.
- [34] Moros, J.; Martínez-Sánchez, M. J.; Pérez-Sirvent, C.; Garrigues, S.; de la Guardia, M. *Talanta* **2009**, *78*, 388.
- [35] Chodak, M.; Niklinska, M.; Beese, F. *Biol. Fertil. Soils* **2007**, *44*, 171.
- [36] González-Martín, I.; González-Pérez, C.; Hernández-Méndez, J.; Alvarez-García, N. *Anal. Chim. Acta* **2002**, *468*, 293.
- [37] Font, R.; Del Río-Celestino, M.; Veíez, D.; De Haro-Bailón, A.; Montoro, R. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *76*, 3893.
- [38] Wu, D.; He, Y.; Shi, J.-H.; Feng, S.-J. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 1697.
- [39] Moros, J.; Llorca, I.; Cervera, M. L.; Pastor, A.; Garrigues, S.; de la Garrigues, M. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *613*, 196.
- [40] Huang, C.-J.; Han, L.-J.; Yang, Z.-L.; Liu, X. *Fuel* **2009**, *88*, 163.
- [41] Font, R.; Vélez, D.; Del Río-Celestino, M.; de Haro-Bailón, A.; Montoro, R. *Microchim. Acta* **2005**, *151*, 231.
- [42] Font, R.; Del Río, M.; Vélez, D.; Montoro, R.; De Haro, A. *Sci. Total Environ.* **2004**, *327*, 93.
- [43] Morón, A.; Cozzolino, D. J. *Agric. Sci.* **2002**, *139*, 413.
- [44] Cozzolino, D.; Cynkar, W.; Shah, N.; Smith, P. *Comput. Electron. Agr.* **2011**, *77*, 81.
- [45] Halgerson, J. L.; Sheaffer, C. C.; Martin, N. P.; Peterson, P. R.; Weston, S. J. *Agron. J.* **2004**, *96*, 344.
- [46] Wang, G.-Q.; Wang, F.; Shao, X.-G. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2004**, *24*, 1540. (王国庆, 王芳, 邵学广, 光谱学与光谱分析, **2004**, *24*, 1540.)
- [47] Wu, R.-H.; Shao, X.-G. *Spectrosc. Spect. Anal.* **2006**, *26*, 617. (吴荣晖, 邵学广, 光谱学与光谱分析, **2006**, *26*, 617.)
- [48] Albuquerque, J. S.; Pimentel, M. F.; Silva, V. L.; Raimundo, I. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *77*, 72.
- [49] Lima, K. M. G.; Raimundo, I. M.; Pimentel, M. F. *Sens. Actuators, B* **2007**, *125*, 229.
- [50] Wei, X.-M.; Huang, Z.-X.; Zhang, W.; Du, Y.-P. *Anal. Sci.* **2007**, *23*, 853.
- [51] Hao, Y.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Spectrochim. Acta, Part A* **2009**, *72*, 115.
- [52] Du, Y.-P.; Wei, X.-M.; Xie, H.-P.; Huang, Z.-X.; Fang, J.-J. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 469.
- [53] Zhang, Y.; Hao, Y.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Anal. Methods* **2011**, *3*, 703.
- [54] Shao, X.-G.; Sheng, N.; Cai, W.-S. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 2009.
- [55] Li, J.-H.; Zhang, Y.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Talanta* **2011**, *84*, 679.
- [56] Ning, Y.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 673. (宁宇, 蔡文生, 邵学广, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 673.)
- [57] Ning, Y.; Li, J.-H.; Cai, W.-S.; Shao, X.-G. *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *96*, 289.
- [58] Huang, Z.-X.; Tao, W.; Fang, J.-J.; Wei, X.-M.; Du, Y.-P. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2009**, *98*, 195.
- [59] Chen, G.-P.; Mei, Y.; Tao, W.; Zhang, C.; Tang, H.-R.; Iqbal, J.; Du, Y.-P. *Anal. Chim. Acta* **2010**, *670*, 39.

(Zhao, C.)