

短波近红外光谱法同时定量分析水溶液中葡萄糖、果糖和蔗糖

饶震红¹, 李民赞², 吉海彦^{2*}

1. 中国农业大学理学院, 北京 100094

2. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083

摘要 用通用紫外-可见分光光度计的短波近红外光谱区域(800~1 100 nm), 测量了葡萄糖、果糖和蔗糖混合水溶液的近红外光谱, 并用偏最小二乘法建立了同时定量分析水溶液中葡萄糖、果糖和蔗糖的模型。用正交设计法配制了25个校正集样品和9个预测集样品, 通过对校正集样品的建模和对预测集样品的检验, 结果良好。对浓度范围分别在12.23~61.14 mg·mL⁻¹, 12.50~62.50 mg·mL⁻¹, 12.09~60.44 mg·mL⁻¹的葡萄糖、果糖和蔗糖水溶液, 校正集的相对标准偏差分别为1.43%, 4.51%和1.59%, 预测集的相对标准偏差分别为3.40%, 3.73%和2.80%。该方法对同时定量分析多组分体系, 具有简便、快速价廉、易于推广应用等优点。

主题词 短波近红外光谱; 偏最小二乘法; 葡萄糖; 果糖; 蔗糖

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)04-0633-03

引言

糖在提供生命过程所需能量、控制和调节细胞的分裂和生长、增强人体的免疫功能等方面具有重要的作用。糖的含量一般采用高压液相色谱法来测定, 其所需的时间较长, 费用也较高^[1]。随着近红外技术和化学计量学的发展, 可对复杂体系不经分离, 而直接建立各组分的定量分析模型, 具有简便快捷、节省费用等优点^[2, 3]。近红外是指波长范围在800~2 500 nm的光谱区域, 在此区域内, 主要是含氢集团C—H, N—H, O—H的伸缩振动的倍频及合频吸收, 因此可分析糖类物质。但分子在近红外区的倍频及合频的吸收弱、谱带复杂、重叠严重, 因此常测量物质在多个波长点或全谱区的吸光度, 采用逐步回归分析、偏最小二乘法等化学计量学方法来建立各组分的定量分析模型^[4]。在近红外光谱分析中, 通常将波长范围在800~1 100 nm区域叫做短波近红外区, 此区域的近红外光主要用作对液体或整粒农作物籽粒等样品的透射或漫透射分析^[5]; 而将波长范围在1 100~2 500 nm的区域叫做长波近红外区, 此区域主要用作对粉末样品的漫反射光谱分析。史月华等使用Bruker公司的Vector 22/N型傅里叶变换近红外光谱仪, 用傅里叶变换近红外光谱法同时定量分析水溶液中乙醇、果糖和葡萄糖^[6]。目前, 许多类型的紫外-可见光谱仪, 其波长均可扩展到800~

1 100 nm, 因此可用常见的色散型紫外-可见光谱仪的短波近红外光谱区域, 来定量测定水溶液中葡萄糖、果糖和蔗糖等成分的含量。而国产的此种仪器的价格相对又较低, 易于普及推广应用, 此方面的研究尚未见报道。本文采用国产的紫外-可见分光光度计, 在800~1 100 nm的短波近红外区域, 扫描葡萄糖、果糖和蔗糖水溶液的透射光谱, 采用偏最小二乘法建立了各组分的定量分析模型, 取得较满意的结果。对同时定量分析多组分体系, 该方法具有简便、快速价廉、易于推广应用等优点。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

TU-1800SPC紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司); 3 cm玻璃样品池; 电子天平(精确到0.1 mg)。葡萄糖、果糖和蔗糖均为分析纯, 三种成分按所需浓度用去离子水配制成混合体系的水溶液。

1.2 实验方法

混合溶液配制: 首先配制葡萄糖、果糖和蔗糖溶液各100 mL, 然后按照正交设计法配制三种溶液的混合液样品34个, 每个混合液样品定容到10 mL。葡萄糖、果糖和蔗糖的浓度范围分别为12.23~61.14 mg·mL⁻¹, 12.50~62.50 mg·mL⁻¹, 12.09~60.44 mg·mL⁻¹。其中校正集样品按3

收稿日期: 2004-12-28, 修订日期: 2005-05-10

基金项目: 国家自然科学基金(30370812)和国家高技术研究发展计划("863"计划)(2002AA248051-2)资助项目

作者简介: 饶震红, 女, 1968年生, 中国农业大学理学院实验师 * 通讯联系人

因素 5 水平配制 25 个样品, 预测集按 3 因素 3 水平配制 9 个样品。

光谱测定及建立定量分析模型: 使用 3 cm 样品池, 用去离子水为空白, 在波长 800~1 100 nm 的短波近红外区域, 波长间隔 2 nm, 扫描不同浓度混合样品的近红外光谱, 用偏最小二乘法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 三组分体系(葡萄糖、果糖和蔗糖)的近红外光谱图

三组分体系(葡萄糖、果糖和蔗糖)的近红外光谱见图 1。

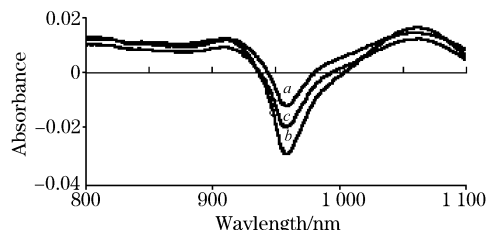


Fig. 1 The NIR spectra of glucose, fructose and sucrose of difference concentration in water

Concentration: a: Glucose: 12.23 mg · mL⁻¹,

fructose: 37.50 mg · mL⁻¹, sucrose: 36.26 mg · mL⁻¹;

b: Glucose: 36.68 mg · mL⁻¹,

fructose: 50.00 mg · mL⁻¹, sucrose: 12.09 mg · mL⁻¹;

c: Glucose: 61.14 mg · mL⁻¹,

fructose: 12.50 mg · mL⁻¹, sucrose: 60.44 mg · mL⁻¹

2.2 用偏最小二乘法建立定量分析的校正模型

对校正集中的 25 个混合样品, 用偏最小二乘法分别建立葡萄糖、果糖和蔗糖的定量分析的模型。建模的统计结果

Table 1 Results of calibration models of glucose, fructose and sucrose in calibration set (mg · mL⁻¹)

成分	相关系数	标准偏差	相对标准偏差/%
葡萄糖	0.999 6	0.52	1.43
果糖	0.995 5	1.69	4.51
蔗	0.999 5	0.58	1.59

如表 1 所示, 校正集中葡萄糖、果糖和蔗糖含量预测值与实际值的相关图分别见图 2、图 3 和图 4。

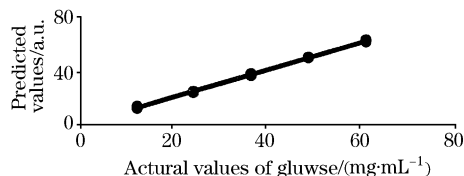


Fig. 2 The correlation plot of predicted values and actual values of glucose in calibration set

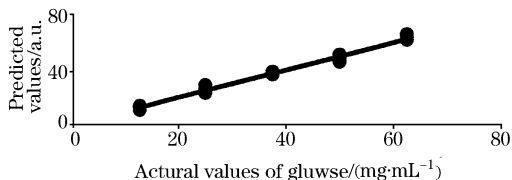


Fig. 3 The correlation plot of predicted values and actual values of fructose in calibration set

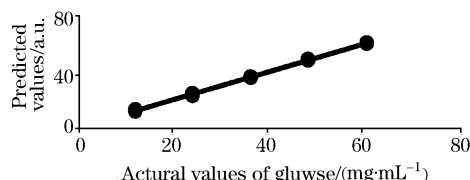


Fig. 4 The correlation plot of predicted values and actual values of sucrose in calibration set

2.3 用预测集样品对校正模型的检验

用校正集中建立的葡萄糖、果糖和蔗糖的定量分析模型, 分别对预测集中的 9 个样品进行定量分析, 得到的预测统计结果如表 2 所示。预测集中 9 个样品的真实值、预测值及相对误差如表 3 所示。

Table 2 Predicted results of glucose, fructose and sucrose in prediction set (mg · mL⁻¹)

成分	相关系数	标准偏差	相对标准偏差/%
葡萄糖	0.997 2	1.25	3.40
果糖	0.996 5	1.40	3.73
蔗糖	0.997 8	1.01	2.80

Table 3 The predicted results of 9 samples in prediction set (mg · mL⁻¹)

序号	葡萄糖			果糖			蔗糖		
	真实值	预测值	相对误差/%	真实值	预测值	相对误差/%	真实值	预测值	相对误差/%
1	18.34	18.38	-0.22	18.75	17.47	6.83	18.13	18.95	-4.52
2	18.34	17.87	2.56	37.50	35.02	6.61	36.26	34.64	4.47
3	18.34	18.31	0.16	56.25	54.84	2.51	54.39	54.73	-0.63
4	36.68	35.86	2.24	18.75	18.29	2.45	36.26	36.11	0.41
5	36.68	36.42	0.71	37.50	39.56	-5.49	54.39	53.31	1.99
6	36.68	34.43	6.13	56.25	57.03	-1.39	18.13	17.21	5.07
7	55.02	56.84	-3.31	18.75	17.80	5.07	54.39	52.18	4.06
8	55.02	54.74	0.51	37.50	38.25	-2.00	18.13	17.25	4.85
9	55.02	57.56	-4.62	56.25	57.47	-2.17	36.26	36.98	-1.99

3 结 论

在紫外-可见分光光度计的短波近红外光谱区域,使用近红外光谱和偏最小二乘法,同时定量分析水溶液中葡萄糖、果糖和蔗糖的含量,得到校正集中的相关系数分别为:

0.999 6, 0.995 5, 0.999 5, 相对标准偏差分别为 1.43%, 4.51%, 1.59%; 预测集的相关系数分别为: 0.997 2, 0.996 5, 0.997 8, 相对标准偏差分别为 3.40%, 3.73%, 2.80%。该方法在同时定量分析多组分体系时,具有分析结果准确、简便、快速价廉、易于推广使用等优点。

参 考 文 献

- [1] Clement A, Yong D, Brechet C. J. Liq. Chromatogr., 1992, 15(5): 805.
- [2] Donald A Burns, Emil W Ciurczak. Handbook of Near-Infrared Analysis. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.
- [3] WANG Duo-jia, ZHOU Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al(王多加, 周向阳, 金同铭, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 447.
- [4] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, LI Jun-hui, et al(严衍禄, 赵龙莲, 李军会, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(6): 777.
- [5] WEN Min, JI Hai-yan(闻明, 吉海彦). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(10): 1276.
- [6] SHI Yue-hua, LU Yong, ZHANG Rong, et al(史月华, 陆勇, 张荣, 等). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2001, 29(10): 1213.

Simultaneous Determination of Glucose, Fructose and Sucrose in Aqueous Solution by Short-Wavelength Near Infrared Spectroscopy

RAO Zhen-hong¹, LI Min-zan², JI Hai-yan^{2*}

1. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China

2. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract The calibration model for simultaneous determination of glucose, fructose and sucrose in aqueous solution was built by partial least squares and short-wavelength near infrared spectroscopy(800-1 100 nm). Twenty five samples in calibration set and 9 samples in prediction set were designed by orthogonal design. Building models from calibration set and validation for prediction set obtained the better results. For concentrations of glucose, fructose and sucrose in the ranges of 12.23-61.14 mg · mL⁻¹, 12.50-62.50 mg · mL⁻¹ and 12.09-60.44 mg · mL⁻¹, the relative standard deviations in the calibration set are 1.43%, 4.51% and 1.59% respectively, and the relative standard deviations in the prediction set are 3.40%, 3.73% and 2.80% respectively. The advantages of the method are simple and effective, with low cost for the simultaneous determination of multi-component system. It may be applied in practice easily.

Keywords Short-wavelength near infrared spectroscopy; Partial least square method; Glucose; Fructose; Sucrose

(Received Dec. 28, 2004; accepted May 10, 2005)

* Corresponding author