

## 近红外反射光谱法测定 PDA 阳离子度的研究

郑怀礼<sup>1</sup>, 张鹏<sup>1</sup>, 陈雨喆<sup>1</sup>, 谭铭卓<sup>2</sup>, 蒋绍阶<sup>1</sup>, 朱传俊<sup>3</sup>, 朱国成<sup>1</sup>, 马江雅<sup>1</sup>, 张照清<sup>1</sup>

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045
2. 江门市慧信净水材料有限公司, 广东 江门 529000
3. 天津化工研究设计院, 天津 300131

**摘要** 以 37 份实验室自制二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物(PDA)为样品, 用沉淀滴定法对 PDA 阳离子度进行测定, 并进行近红外光谱扫描, 分别采用特征峰和全波段作为输入层神经元, 采用 RBF 神经网络的数学转换方法建立近红外反射光谱(NIRS)定标模型, 采用小波分析对光谱进行降噪预处理, 建立 PDA 阳离子度的近红外预测模型, 并将预测值与沉淀滴定法测定值进行比较, 其外部验证决定系数大于 0.90, 预测分布趋势良好, 对预测值与实测值进行 *t* 检验, 结果显示预测值与实测值差异不显著。结果表明, 采用近红外光谱数据建立的定标模型预测 PDA 阳离子度具有较高可行性。

**关键词** PDA; 阳离子度; 近红外光谱; 小波分析; RBF 神经网络

**中图分类号**: X132 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)02-0334-05

### 引言

絮凝法作为目前提高水质处理效率的一种经济、简便的方法备受关注, 其中絮凝剂研究是实现絮凝处理过程优化的重要途径<sup>[1-6]</sup>。有机絮凝剂 PDA 是二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺的共聚物, 是丙烯酰胺与阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵聚合生成的具有五元环或六元环的阳离子聚合物, 具有正电荷密度高、阳离子单元结构稳定、水溶性好等特点。当二甲基二烯丙基氯化铵与丙烯酰胺在发生聚合反应生成 PDA 的过程中, 阳离子单体二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)的竞聚率远远小于丙烯酰胺(AM)单体的竞聚率, 所以合成的 PDA 的实际阳离子度小于理论阳离子度。PDA 作为一种阳离子絮凝剂, 主要是通过吸附架桥作用与电中和作用, 使体系中的微粒脱稳、絮凝而达到去除水体中污染物的目的<sup>[7-9]</sup>。因此, 阳离子度成为衡量 PDA 好坏的一个重要指标。

目前测定阳离子聚丙烯酰胺类物质阳离子度的方法主要有沉淀滴定法、元素分析法、胶体滴定法等。但这些方法比较繁琐, 人为误差较大, 很难快速大量的进行分析。近红外分析法是一种现代分析测试技术, 其操作简单、分析准确、能同时进行多组分分析, 已经快速发展成为一种定性、定量

测定的新方法<sup>[10-12]</sup>。本研究以实验室自制 PDA 为样品, 对其阳离子度采用沉淀滴定法和近红外光谱法进行分析, 并对近红外光谱法预测产物阳离子度结果的准确性进行比较, 为 PDA 阳离子度的测定提供一种快速、准确的分析测试方法。

### 1 实验

选取了 37 个实验室自制 PDA 为分析样本, 所有样品经过研钵研磨, 过 32 目筛。

用沉淀滴定法测定阳离子度, 方法如下:

准确称取 2~3 g 粉末状 PDA 样品, 置于 250 mL 锥形瓶中溶解, 加入 5%  $K_2CrO_4$  指示剂 5 滴, 用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $AgNO_3$  标准溶液滴定至砖红色(边摇边滴), 即为终点。阳离子度(均为摩尔分数)可按下式计算

$$\text{阳离子度} = \frac{cV}{cV + (m - cVM_1)/M_2}$$

式中:  $c$  为  $AgNO_3$  标准溶液的浓度,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $V$  为试样所消耗  $AgNO_3$  溶液的体积, L;  $m$  为试样质量, g;  $M_1$  和  $M_2$  分别为 DMDAAC 和 AM 的分子量。

用美国 Ocean Optics 公司生产的 NIRQuest-512 近红外分析仪进行近红外光谱分析, 光学分辨率 4 nm, 配有 pectraSuite 光谱学平台软件, 波长范围 900~1 700 nm。样品光谱

收稿日期: 2011-05-06, 修订日期: 2011-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51078366), 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-004)资助

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学教授 e-mail: zhl@cqu.edu.cn, ZHL6512@126.com

采样时间选择 48 ms, 平均 8 次, 平滑度设为 3。采样前光谱仪预热 30 min, 扣减暗电流。

光谱数据处理采用 RBF 神经网络。

RBF 神经网络即径向基函数神经网络 (radical basis function), 是一种特殊的三层前向神经网络, 包括输入层、隐层和输出层。径向基函数神经网络是一种高效的前馈式神经网络, 具有其他前向网络所不具有的最佳逼近性能和全局最优特性, 并且结构简单, 训练速度快。同时, 它也是一种可以广泛应用于模式识别、非线性函数逼近等领域的神经网络模型<sup>[13]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品的实验室化学分析结果

表 1 为沉淀滴定法测定样品阳离子度的化学分析值统计结果。

Table 1 Cationic degree determined by precipitation titration

	平均值	最大值	最小值	标准偏差
阳离子度/%	25.5	30.4	22.6	0.015

### 2.2 样品的近红外反射光谱图

在样品中随机抽取 5 个 PDA 样品, 进行近红外反射光谱扫描, 结果如图 1 所示。由图 1 知, 5 个样品在波长为 900~1 700 nm 范围内有显著吸收峰, 且不同的样品在同一波长的吸收峰的峰值差异明显, 说明 PDA 的近红外吸收光谱可以用作其阳离子度的定量分析。

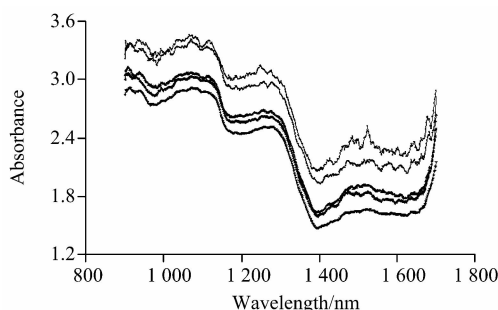


Fig. 1 NIR spectra of PDA

### 2.3 PDA 阳离子度定量分析模型的建立

通过 RBF 神经网络建立 PDA 阳离子度定量分析模型的基础是基于 PDA 近红外光谱数据。为了适应分析模型的建立, PDA 近红外光谱数据优选两种预处理方法: 一是选择特征峰(波长分别为: 972.95, 1 077.00, 1 187.71, 1 283.05, 1 393.79, 1 506.94 和 1 638.32 nm)作为输入层神经元, 输出层采用碱化度(B); 二是选择全波段作为输入层神经元(波长为 998.30~1 406.57 nm), 输出层采用碱化度(B)。全波段能够更好的收集样品信息, 以进行光谱分析, 但是这种分析较特征峰为基础建立的模型分析显得复杂, 因为神经元数的增加会增加计算的复杂程度。通过小波分析对光谱进行降噪预处理可以最大程度减少数据的冗余程度, 这样在一定程度上有利于全波段所建立神经网络模型的预测、分析,

提高预测精度。图 2(a)是选择特征峰作为输入层神经元的 RBF 神经网络的结构示意图, 图 2(b)是选择全波段作为输入层神经元的 RBF 神经网络的结构示意图。其中  $A_{972.95}$ ,  $A_{1077.00}$ ,  $A_{1187.71}$ ,  $A_{1283.05}$ ,  $A_{1393.79}$ ,  $A_{1506.94}$  和  $A_{1638.32}$  为特征峰输入层变量,  $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$  为全波段输入层变量, B(碱化度)为输出神经元。

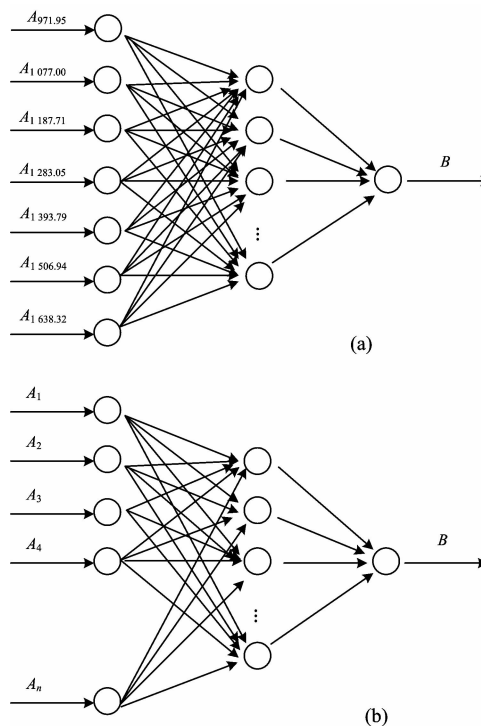


Fig. 2 Schematic diagram of RBF

(a): Peak as the input layer neuron;

(b): Full spectrum segment as the input layer neuron

RBF 神经网络模型的建立采用 Matlab 7.5 运算平台。RBF 模型受到网络分布密度和最大神经元数两种参数的影响较大。当选择特征峰作为输入层神经元时, 网络分布密度为 0.55, 最大神经元数为 15; 当选择全波段作为输入层神经元时, 网络分布密度为 3.5, 最大神经元数为 10。并利用独立的外部验证集样品对模型的预测能力进行检验, 结果见表 2。

Table 2 Modeling results of RBF neural network

	校正集			验证集		
	F	$R_c^2$	STDEV	F	$R_v^2$	STDEV
特征峰	25	0.91	0.015	10	0.99	0.014
全波段	26	0.99	0.014	9	0.95	0.015

注: F 为自由度,  $R_c^2$  为模型校正决定系数,  $R_v^2$  为验证模型决定系数, STDEV 为标准偏差。

结果表明, 选择特征峰作为输入层神经元时, 阳离子度近红外模型校正决定系数  $R_c^2$  为 0.91, 验证模型决定系数  $R_v^2$  为 0.99; 校正集标准偏差为 0.015, 验证模型标准偏差为 0.014。选择全波段作为输入层神经元时, 阳离子度近红

外模型校正决定系数  $R^2$  为 0.99, 验证模型决定系数  $R^2$  为 0.95; 校正集标准偏差为 0.014, 验证模型标准偏差为 0.015。由此可见, 阳离子度的校正决定系数和验证决定系

数均大于 0.90, 标准偏差均较小, 所建立的阳离子度近红外模型可用于定量分析。

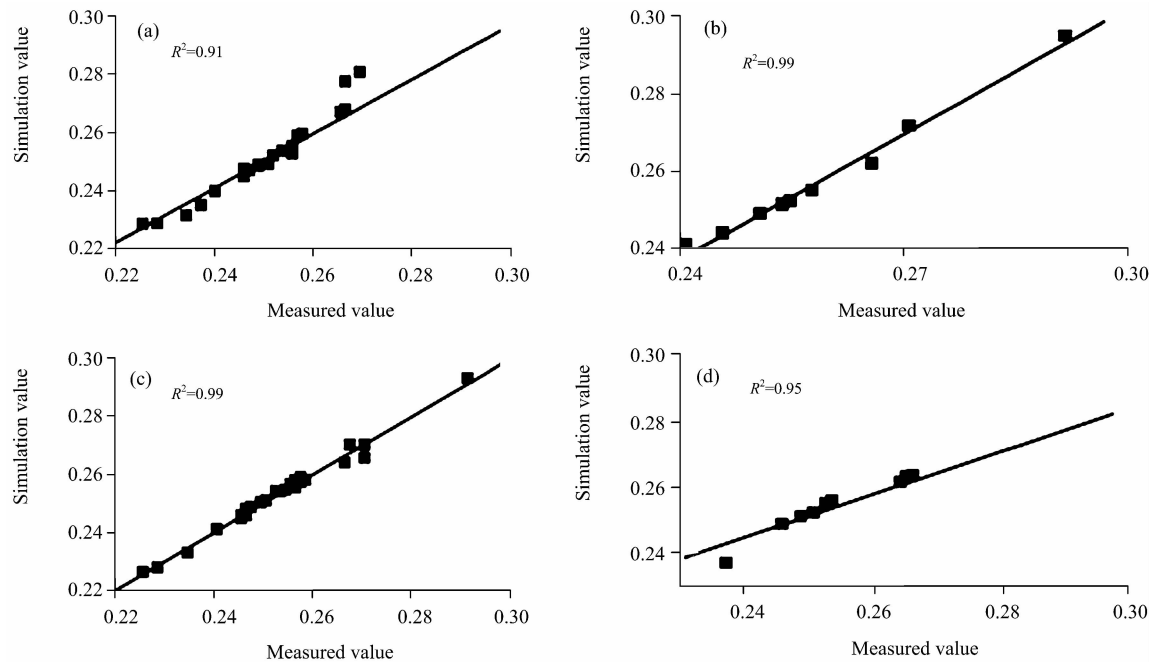


Fig. 3 Scatter plots of measured value versus simulation value for cationic degree

(a): Characteristic peaks of training sample; (b): Characteristic peaks of test sample;  
(c): Entire spectrum segment of training sample; (d): Entire spectrum segment of test sample

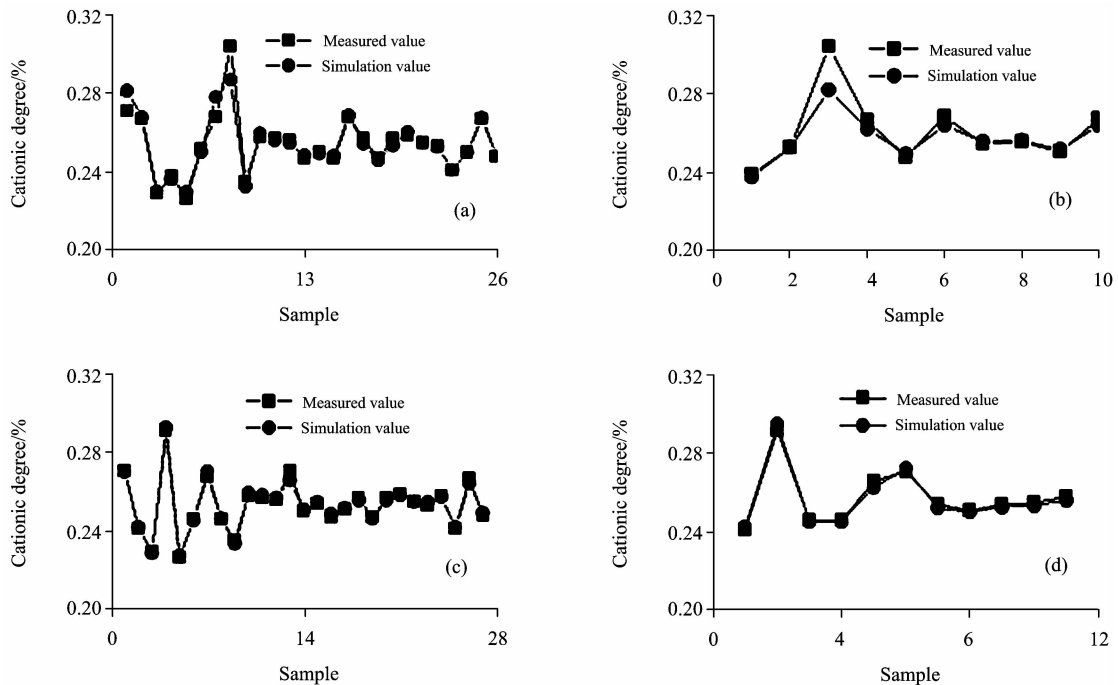


Fig. 4 Trends of measured value and simulation value for cationic degree

(a): Characteristic peaks of training sample; (b): Characteristic peaks of test sample;  
(c): Entire spectrum segment of training sample; (d): Entire spectrum segment of test sample

#### 2.4 PDA 阳离子度的测定效果相关性分析

采用近红外光谱法检测样品阳离子度的大小, 只要外部

验证决定系数大于 0.90 就可以认为预测模型较好。本研究中沉淀滴定法测定值与 NIRS 预测值的相关性结果如图 3 所

示(横坐标为沉淀滴定法测定值,纵坐标为 NIRS 预测值),阳离子度预测值与沉淀滴定法测定值之间具有较好的线性相关性,其外部验证决定系数都大于到 0.90,从模型预测值和实测值的相关性( $R^2$ )和标准偏差(STDEV)可以认定近红外光谱法可以比较精确快速地测定 PDA 的阳离子度,阳离子度的化学测定值与近红外预测值之间的散点图(图 3)与预测趋势图(图 4)也直观说明了两之间相关性良好,说明该方法具有较高的准确性。

**Table 3 Comparison between measured and simulation values of cationic degree**

	测定值 /%	特征峰输入层 模型预测值/%	测定值 /%	全波谱输入层 模型预测值/%
1	24.1	24.3	23.8	23.7
2	29.2	29.5	25.2	25.2
3	24.6	24.5	30.4	28.2
4	24.6	24.5	26.6	26.2
5	26.6	26.3	24.7	24.9
6	27.1	27.2	26.8	26.4
7	25.4	25.2	25.4	25.5
8	25.1	25.0	25.5	25.6
9	25.4	25.3	25.0	25.1
10	25.5	25.3	26.7	26.3
11	25.8	25.6		

## 2.5 模型验证

采用  $t$  检验法对定标模型进行验证,所选样品扫描三次计算其平均值,并与沉淀滴定法测定值进行比较,结果见表 3。选择特征峰作为输入层神经元建立模型时,将测定值与预测值做  $t$  检验,查  $t$  分布表,当显著性水平  $\alpha=0.05$ ,自由度  $f=20$  时,  $t_{0.05,20}=2.086$ ,  $t=0.080 < t_{0.05,20}$ ; 选择全波谱段作为输入层神经元建立模型时,将测定值与预测值做  $t$  检验,查  $t$  分布表,当显著性水平  $\alpha=0.05$ ,自由度  $f=18$  时,  $t_{0.05,18}=2.101$ ,  $t=0.459 < t_{0.05,18}$ , 检验结果表明无论以特征峰作为输入层神经元建立模型还是以全波谱段作为输入层神经元建立模型,其测定结果与沉淀滴定法测定结果无显著性差异,模型具有可行性。

## 3 结 论

以实验室自制 PDA 样品为研究对象,进行近红外光谱扫描。采用 RBF 神经网络的数学转换方法建立近红外反射光谱(NIRS)定标模型,采用小波分析对光谱进行降噪处理,建立 PDA 阳离子度的近红外预测模型,将预测值与沉淀滴定法测定值进行比较,其外部验证决定系数大于 0.90,并进行  $t$  检验,结果显示预测值与实测值差异不显著。研究结果表明,NIRS 可以快速、准确测定 PDA 阳离子度,并且理论上 NIRS 排除了传统测试当中人为因素产生的误差,测试效果优于传统方法。

## References

- [1] Singh A, Singh N P, Singh P, et al. Journal of Polymer Research, 2011, 18: 67.
- [2] Dolphen R, Sakkayawong N, Thiravetyan P, et al. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145: 250.
- [3] Kyzas G Z, Kostoglou M, Lazaridis N K. Chemical Engineering Journal, 2009, 152: 440.
- [4] ZHENG Huai-li, SUN Xiu-ping, HE Qiang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 11(4): 2464.
- [5] ZHENG Huai-li, TANG Xue, SHEN Lie-xiang, et al(郑怀礼,唐雪,沈烈翔,等). Journal of Chongqing University(重庆大学学报), 2010, 33(7): 115.
- [6] FANG Yue-mei(方月梅). Chinese Journal of Environmental Engineering(环境工程学报), 2009, 3(11): 2021.
- [7] ZHAO Song-mei, LIU Kun-yuan(赵松梅,刘昆元). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2005, 32(4): 29.
- [8] Losada R, Wandrey C. Macromolecules, 2009, 42: 3285.
- [9] Barajas J H, Hunkeler D, Wandrey C H. Polymer News, 2004, 29: 239.
- [10] Stobiecka A, Radecka H, Radecki J. Biosensors and Bioelectronics, 2007, 22: 2165.
- [11] Gaitan-Jurado A, Garcta-Molina M, Pena-Rodriguez F, et al. Journal of Near-Infrared Spectroscopy, 2008, 16(4): 421.
- [12] CHEN Quan-sheng, GUO Zhi-ming, ZHAO Jie-wen, et al(陈全胜,郭志明,赵杰文,等). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2009, 28(5): 357.
- [13] ZHENG Huai-li, ZHU Guo-cheng, JIANG Shao-jie, et al. Desalination, 2011, 269: 148.

# Determination of Cationic Degree in PDA with Near Infrared Reflectance Spectroscopy

ZHENG Huai-li<sup>1</sup>, ZHANG Peng<sup>1</sup>, CHEN Yu-zhe<sup>1</sup>, TAN Ming-zhuo<sup>2</sup>, JIANG Shao-jie<sup>1</sup>, ZHU Chuan-jun<sup>3</sup>,  
ZHU Guo-cheng<sup>1</sup>, MA Jiang-ya<sup>1</sup>, ZHANG Zhao-qing<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region Eco-Environment of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. Jiangmen Wealth Water Purifying Agent Co., Ltd., Jiangmen City, Jiangmen 529000, China
3. Tianjin Chemical Research and Design Institute, Tianjin 300131, China

**Abstract** Cationic degree has been investigated as an important factor in polyacrylamide materials. Diallyl dimethyl ammonium chloride and acrylamide (PDA) was grafted by free radical polymerisation of acrylamide monomer (AM) onto the cationic monomer dimethyl diallyl ammonium chloride (DMDAAC). In the present study, near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) was used as a rapid and accurate method to determine the cationic degree in the PDA. In this experiment, the near infrared spectra of 37 PDA samples that were self-prepared in the laboratory from 900.00 to 1700.00 were collected. The characteristic peaks and the entire spectrum segment as the input layer neurons in radial basis function (RBF) were investigated for establishing the mathematical conversion NIRS calibration mode. For reduction of the NIR spectrum noise, the wavelet analysis was used as pre-treatment process. The measured value was determined by using precipitation titration and a comparison between the simulated value and measured value was made. It was found that the external validation determination coefficient was more than 0.9, and the simulation value is in good agreement with the measured value. The statistics analysis showed that there was no significant difference between simulated value and measured value. Therefore, the calibration model (RBF neural network) established in this paper exhibited a remarkable feasibility for predicting the cationic degree of PDA based on the near infrared spectroscopy.

**Keywords** PDA; Cationic degree; Near infrared reflectance spectroscopy; Wavelet analysis; Radical basis function (RBF)

(Received May 6, 2011; accepted Aug. 12, 2011)