

利用近红外光谱法对烟叶氮钾含量的快速测定

郭 贺, 金兰淑, 林国林

(沈阳 农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161)

摘要: 探讨了近红外光谱法无损快速测定烟叶氮钾含量的可行性, 利用傅里叶变换近红外光谱仪测定建模集(104 个)和检验集(40 个)烟叶样品的近红外光谱, 采用偏最小二乘法(PLS)把测得的烟叶光谱值与常规化学分析法测得的全氮和全钾数值拟合建立定标模型, 经分析得出: 预测模型分析氮的相关系数(R)为 0.951, 预测标准差(RMSEP)0.301; 钾的相关系数(R)为 0.928, 预测标准差(RMSEP)为 0.278。近红外法测定结果与常规方法已有较好的相关性, 能为今后快速诊断烟叶的营养状况提供新技术。

关键词: 近红外光谱; 烟叶; 氮含量; 钾含量

中图分类号: S572 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)04-0103-02

Rapid Determination of Nitrogen and Potassium Contents in Tobacco Leaves by Near Infrared Reflectance Spectroscopy

GUO-He, JIN Lan-shu, LIN Guo-lin

(College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Liaoning 110161)

Abstract: NIRS technique was applied to measurement of total Nitrogen(TN) and total Potassium(TK) contents in tobacco leaves. The TN and TK contents of 104 tobacco leaves calibration samples and 40 prediction samples were measured by conventional analysis methods and NIRS method, which were combined to establish the calibration model by PLSR method. The calibrations for TN and TK contents were highly accurate with coefficients of determination of 0.951 and 0.928 for prediction and root mean standard errors of prediction(RMSEP) of 0.301 and 0.278 respectively. The results showed that technique could be applied for diagnoses of N and K nutrient in tobacco cultivation.

Key words: NIRS; Tobacco leaves; Total Nitrogen; Total Potassium

氮钾营养对于烟叶的生长、发育以及产量、品质均具有极为关键的作用。氮、钾作为大量营养元素, 不但会对作物的产量、品质产生重要的影响, 而且以各种方式直接或间接地影响植物的抗病性^[1-4]。其中氮是影响烤烟生长发育及烟叶质量的最重要的矿质元素。希尔教授在中国烟草学会第三次会员代表大会上的报告指出, 影响烟叶质量的主要因素是土壤、光照、温度和湿度。从化学成分的角度看烟叶质量, 有两点值得考虑: 第一是烟叶中氮化物和碳水化合物相对平衡, 第二是氮化物的含量及其组成。

钾素是植物生长中重要的大量营养元素之一, 素有品质元素之称, 在烤烟生产中具有举足轻重的作用。烟叶含钾量的高低, 直接影响烟叶的香气质、香气量和

阴燃持火力, 并与烟草制品的安全性有关, 是影响烟叶品质的重要因素, 也是衡量烟叶质量的重要指标。美国津巴布韦的烟叶含钾量多在 4%~6%, 而我国的烟叶含钾量较低, 烟叶含钾量很少超过 2%。

烟草化学分析在烟草育种及烟叶配方中起着相当重要的作用。但是常规分析方法存在测定繁琐、分析时间长、破坏样品等缺点, 与此相反近红外光谱分析法则具有操作简便、分析成本低、样品不被破坏和多组分同时测定等优点。本研究目的是利用近红外技术快速测定活体烟叶的氮钾营养, 以便于快速诊断烟叶的营养状况和品质, 针对性地及时追肥。

1 材料与方法

1.1 烟叶样品

2007 年 9 月在辽宁省铁岭市八棵树不同烟叶种植地, 采上、中、下部鲜烟叶 184 份, 杀青烘干以后研磨成粉末, 过 0.25 mm 筛子作为化学分析用样品。

收稿日期: 2008-02-26
第一作者简介: 郭贺(1982-), 女, 辽宁省人, 硕士, 主要从事植物营养和农产品安全研究。Tel: 13516030706; E-mail: guohe_1202@163.com。

1.2 化学分析方法

全氮含量的测定采用半微量蒸馏定氮法,全钾含量的测定用火焰光度计法。

1.3 近红外光谱测定

仪器与测定条件:德国 Bruker 公司 MPA 傅立叶变换近红外光谱仪,采样附件为内径 10 cm,采样窗口 2 cm 的镀金漫反射积分球,直径 9 cm 的石英样品杯及配套的样品旋转器,谱区采集范围为12 000~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 8 cm^{-1} ,扫描次数为 64 次。

1.4 分析软件与回归方法

利用布鲁克(Bruker)公司制作的 OPUS 软件,经过光谱预处理后使用偏最小二乘法(PLSR)建立模型。

2 结果与分析

2.1 烟叶近红外模型的建立与优化

为了提高近红外预测模型的精确性,先把 144 个烟叶样品分建模集样品(calibration set)和预测集样品(prediction set),使用 104 个建模集样品建立全氮和全钾的模型,再用剩余 40 个预测集样品来预测。建立模型时,利用 OPUS 软件中 QUANT-2 近红外定量分析中的内置功能对测得的近红外光谱做平滑和求导等必要的光谱处理,消除光谱的平移和偏转,减小环境噪声的干扰,提高信噪比,并选择合适的谱区范围和维数,与化学分析数据拟合,建立烟叶中氮钾近红外定标模型。通过对选定光谱波长范围和光谱预处理方法的组合,从各种组合建立的定标模型中选择相关系数(R)最大、标准偏差(RMSECV)和预测误差(SEP)最小的模型,即 PLS 算法所提取的光谱信息与分析组分的相关性越好,得到的模型越好^[5],最后建立的最佳近红外数学模型其主要参数如表 1 所示(在模型优化过程中 N 剔除 10 个浓度异常值,K 剔除 3 个浓度异常值)。

表 1 最佳近红外数学模型的主要参数

化学成分	全氮(TN)	全钾(TK)
建模集样品(Calibration set)	104	104
预测集样品(Prediction set)	40	40
含量范围(Range)/%	2.236~6.972	1.246~5.925
谱区范围/ cm^{-1}	6102~4246.7	7502.2~4246.7
主成分数(Rank)	8	11
相关系数(R)	0.958	0.892
内部交叉验证均		
方差(RMSECV)/%	0.237	0.399

由表 1 可知,N 的相关系数(R)达到 0.958,内部交叉验证均方差为 0.237,K 的相关系数(0.892)低于氮的结果,而且均方差(0.399)比氮高;从近红外预测值与实测值之间的散点图(图 1 和图 2)可见,氮模型预测值和实测值之间呈显著的线性相关,

说明 N 的模型较好,K 所建模型的精度还有待提高。

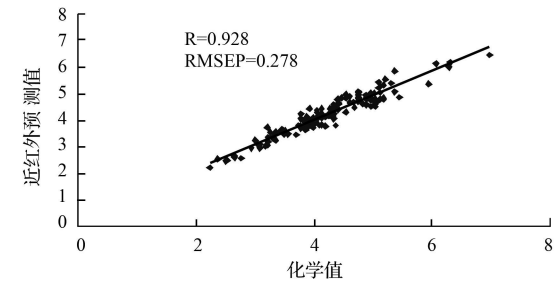


图 1 内部交叉验证法建立全氮含量定标模型的近红外测定值与化学值之间的相关散点图

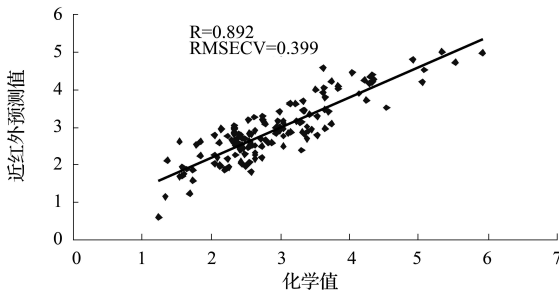


图 2 内部交叉验证法建立全钾含量定标模型的近红外测定值与化学值之间的相关散点图

2.2 烟叶中氮、钾含量数学模型的检验

采用建模前预留的未参与建模的验证样品共 40 份,用建好的模型对验证样品进行预测,来检验 NIRS 预测模型的优劣,并将化学测定值与预测值进行结果比较,烟叶中氮含量范围为 2.68%~5.62%,平均相对误差 6.05%;钾含量范围为 1.35%~4.19%,平均相对误差 8.75%。从结果

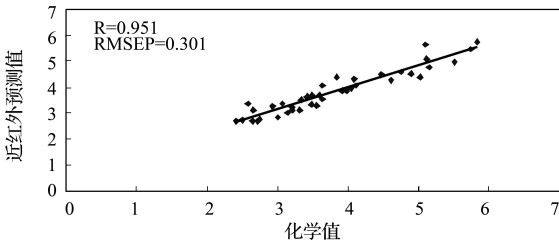


图 3 利用近红外定标模型测定全氮含量的预测值与化学值之间的相关散点图

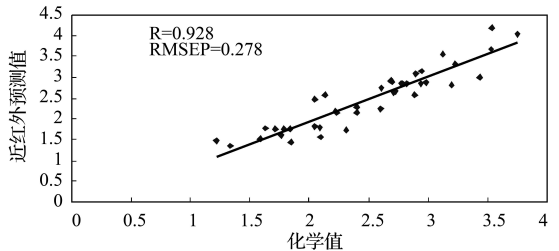


图 4 利用近红外定标模型测定全钾含量的预测值与化学值之间的相关散点图

看,NIRS 法与化学法之间的相对误差均小于 10%,

应用 ICP-MS 测定水稻及植株中硅含量的方法研究

陈国友

(农业部谷物及制品质量监督检验测试中心(哈尔滨), 哈尔滨 150086)

摘要:着重研究水稻及其植株中硅测定的样品前处理方法和利用 ICP-MS 测定 Si 含量时的仪器条件。创新“碱熔融法”样品前处理方法,探索 ICP-MS 法测定 Si 的仪器条件。通过加标回收率和国家标准物质的分析试验验证方法的准确性和可靠性,标准曲线的线性范围在 $0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回归方程的相关系数达 0.9969。方法的检出限小于 $0.032 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 试样加标回收率在 $84.2\% \sim 104.3\%$, 精密度的小于 3.42% ; 国家标准物质杨树叶(GBW07604)和茶叶(GBW07605)的测定值均在标准值允许范围内;研究的方法具有快速、准确、灵敏度高及方法稳定的特点。适用于批量植物样品中 Si 的测定。

关键词: ICP-MS; 水稻; 硅含量; 测定方法

中图分类号: S511 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)04-0105-03

Study on Determination Method of Si in Rice and Its Plant by ICP-MS

CHEN Guo-you

(Inspection and Testing Center for Quality of Cereals and Their Products(Harbin), Ministry of Agriculture of P. R. of China, Harbin 150086)

Abstract: A determination method for Si in Rice and its plant was studied in this paper. Digested the rice and its plant sample by high pressure airtight microwave digestion facility and determined Si elements by Inductive Coupled Plasma Mass Spectrum(ICP-MS), by which improved the pretreatment and instrument condition. Linearity scope of standard curves in range of $0 \sim 50.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, related coefficients above 0.9969, detection limit below $0.032 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, add-call-back rate in range of $84.2\% \sim 104.3\%$ and precision below 3.42% were obtained in the test. Measurement value of poplar leaf(National standard sample GSW07604) and tea leaf(National standard sample GBW 07605) used to validate the method could meet the request in standard method. The method could be used for element determination of plants in batch for its fast, accurate, high sensitive and synchronization determination.

Key words: ICP-MS; rice; Si content; determination method

硅是水稻作物一种有益元素,在其体内主要是以二氧化硅形式存在,是水稻生命活动中大量需要的主元素^[1],对水稻高产、稳产、抗病、抗虫、抗倒性等

等方面都具有重要的生理作用。

参考文献:

[1] Gething P A. 主要作物的推荐施钾技术[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1993: 9-10.
[2] 张福锁. 植物营养生态生理学和遗传学[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993: 150-151.
[3] 胡笃敬, 董任瑞, 葛旦之. 植物钾营养的理论与实践[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993: 202-203.
[4] R D 芒森. 农业中的钾[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 389-390.
[5] 马翔, 王毅, 温亚东, 等. FT-NIR 光谱仪测定烟草化学成分不同谱区范围对数学模型影响的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(4): 444-446.

表明近红外法检验烟叶中全氮和全钾含量的数学模型有一定的实用价值,但钾的相对误差比全氮相比比较大一些,近红外测定精度有待于提高。

3 结论

本实验建立了运用近红外光谱法测定烟叶中氮钾含量的数学模型。从所建模型的检验来看,近红外预测值与实测值的平均相对误差均低于 10%,说明所建模型相对较好,已具有一定的实用性,可以应用近红外光谱法快速测定烟叶中氮钾的含量,但由于利用常规方法(包括消解定量)测定全钾含量的精确度比测定全氮方法精确度低,所以建立的定标模型的精度不如全氮的定标模型,因此预测误差也较