

# 近红外光谱法快速检测金银花中水分的含量

白雁<sup>1</sup>, 李珊<sup>1</sup>, 张威<sup>2</sup>, 陈志红<sup>1\*</sup> (1.河南中医学院, 郑州 450008; 2.郑州市卫生学校, 郑州 450005)

**摘要:** 目的 应用近红外光谱法和数据分析软件, 对金银花中水分含量进行快速测定。方法 利用甲苯法测定样品中水分的含量, 运用偏最小二乘(PLS)法建立其含量与 NIR 光谱之间的多元校正模型, 对未知样品进行含量预测。结果 建立的水分校正模型相关系数( $R^2$ )、估计误差均方根(RMSEE)、相对分析误差(RPD)分别为 0.933, 0.18%, 3.86。经外部验证, 校正模型的预测均方差(RMSEP)、平均回收率分别为 0.216, 98.9%。结论 此方法具有快速简便、准确无损的特点, 可应用于金银花中水分含量的快速检测。

**关键词:** 近红外光谱技术; 偏最小二乘法; 金银花; 水分; 快速测定

中图分类号: R917.101

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2011)11-1024-04

## Rapid Determination of Moisture in Honeysuckle by Near-infrared Spectroscopy

BAI Yan<sup>1</sup>, LI Shan<sup>1</sup>, ZHANG Wei<sup>2</sup>, CHEN Zhihong<sup>1\*</sup> (1.Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China; 2.Zhengzhou Health School, Zhengzhou 450005, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To determine moisture in honeysuckle rapidly by near-infrared spectroscopy and data analysis software. **METHODS** Toluene method was used as a reference method to determine the content of moisture in honeysuckle. Multivariate calibration model based on PLS algorithm was developed to correlate the spectra and the corresponding values determined by the reference method. **RESULTS** The correlation coefficients ( $R^2$ ), the root-mean-square error of estimated(RMSEE) and the RPD of the calibration model for moisture were 0.933, 0.18% and 3.86, respectively; the root-mean-square error of prediction(RMSEP) and the average rate of recovery were 0.216 and 98.9%. **CONCLUSION** The method is fast and convenient. The correction model could be used to predict moisture in honeysuckle rapidly.

**KEY WORDS:** near infrared spectrum; partial least square; honeysuckle; moisture; rapid determination

金银花为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb 的干燥花蕾或带初开的花, 药用历史悠久, 具有显著的抗病毒作用<sup>[1]</sup>。水分是金银花药材质量控制的成分之一, 水分含量太高, 必然会引起药材的霉变, 不利于储存, 所以对中药成分中水分的控制就显得格外重要。目前就金银花的水分研究并未见报道, 传统的水分测定方法为甲苯法, 此法虽然准确, 但是耗时长, 对药物有破坏, 而且因需要大量的有机试剂甲苯而污染环境并对操作人员造成伤害。

近红外光谱波数范围在 4 000~12 000  $\text{cm}^{-1}$ ,

有机化合物在该区有吸收。其特点是吸收较弱, 样品不需稀释就可测量, 易于实现简便快速的非破坏分析, 近年来在中药及其制剂领域的应用日益增多<sup>[2-3]</sup>。但其谱带较宽, 组分间谱带重叠严重, 给直接分析带来困难<sup>[4]</sup>。化学计量学可有效地解决这个问题。偏最小二乘法(partial least square, PLS)是目前化学计量学中最有效的分析方法之一。本实验采用近红外光谱技术结合化学计量学方法建立了测定金银花中水分含量的定量分析模型, 具有较高的预测精度, 为金银花中水分控制提供了一种新方法。

基金项目: 河南省重大公益科研项目(081100912500); 河南省杰出人才项目(084200510017)

作者简介: 白雁, 女, 教授, 博士  
Tel: 13526601286 E-mail: ls8600@163.com

Tel: (0371)65962967

E-mail:white\_yan@hotmail.com

\*通信作者: 陈志红, 女, 高级实验师

## 1 材料与方法

### 1.1 药品与试剂

样品为2010年6月—2010年7月期间采购于河南、湖南、山东、四川金银花干品共81份,由河南中医学院中药鉴定教研室主任陈随清教授鉴定为忍冬科植物忍冬 *Lonicera japonica* Thunb 的干燥花蕾或带初开的花。甲苯为分析纯。

### 1.2 仪器

近红外光谱仪(德国 BRUKER 公司的 MPA 型傅立叶变换近红外光谱仪,配有 PbS 和 InGaAs 检测器); FA2004A 型天平(上海天平仪器厂); 甲苯法水分测量装置。

### 1.3 甲苯法测定水分含量

采用中国药典 2010 年版一部附录 IX H 水分测定法中第二法“甲苯法”对金银花进行水分测定。

取各金银花粉样品 15 g,精密称定,装入水分测定仪的圆底烧瓶中,加甲苯 200 mL,加入沸石,待水分完全馏出,将冷凝管内部先用甲苯冲洗,再将管壁上附着的水滴推下,继续蒸馏 5 min,放冷至室温,如有水粘附在水分测定管的管壁上,可用蘸甲苯的铜丝推下,放置。检读水量,并计算各金银花样品中的含水量(%),每个样品的测定结果为 2 次测定平均值。

### 1.4 金银花的 NIR 光谱采集

将81份不同产地的金银花干燥样品粉碎,过80目筛,制成粉末样品,每份样品取约6 g,混合均匀后放入石英样品杯中,摊平,然后以空气为参比,扣除背景,采集光谱图。采样方式:积分球漫反射;采集区间:4 000~12 000  $\text{cm}^{-1}$ ;分辨率 8  $\text{cm}^{-1}$ ;扫描次数32次;温度(25±2)°C;相对湿度 50%~60%。每个样品进行近红外扫描3次,取平均值作为样品的NIR光谱。

### 1.5 PLS定量分析模型的建立

将金银花样品水分含量值和近红外光谱输入 BrukerOPUS6.5定量分析软件,进行数据处理,采用化学计量学中的PLS建立定量校正模型,软件随机选取81个样品中的65个样品组成校正样品集,其余16个作为验证集建立模型。所建模型用相关系数( $R^2$ ),估计误差均方根(RMSEE)来评价, $R^2$ 越接近于1、RMSEE越小,表明模型结构越合理。根据相对分析误差(RPD)值对模型进行更为详细

的评价,相对分析误差(RPD)如果大于3,说明定标效果良好,建立的定标模型可以用于实际检测;如果 $2.5 < \text{RPD} < 3$ ,说明利用NIRS对该成分进行定量分析是可行的,但预测精度有待于进一步提高;如果 $\text{RPD} < 2.5$ ,则说明所建模型不适合实际应用<sup>[5]</sup>。其预测能力可通过预测均方差(RMSEP)作为衡量指标,RMSEP越小,表明模型的预测性能和推广能力越强。

## 2 结果与分析

### 2.1 金银花中水分含量测定

采用甲苯法测定了 81 份金银花中水分的含量,用于建立水分含量预测模型的金银花中水分的含量范围为 5.81%~8.86%,符合一定的梯度分布及建模要求。

### 2.2 金银花的 NIR 光谱图

金银花的 NIR 光谱图见图 1。

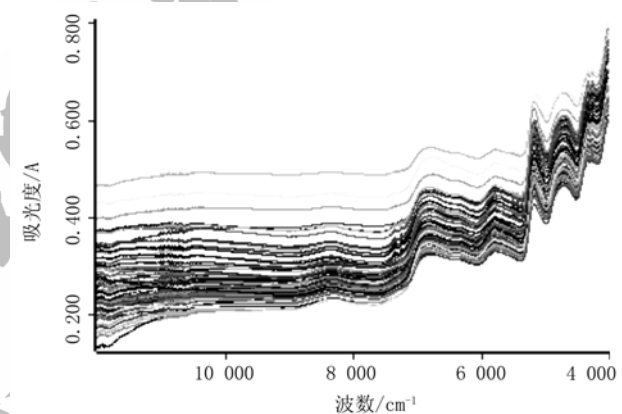


图 1 81 份样品的近红外光谱图

Fig 1 NIR transreflectance spectra of 81 samples

### 2.3 校正集和预测集的选择

从 81 份金银花样品中选择 65 个作为校正集,其余 16 个作为验证集,要保证验证集的含量范围在校正集的含量范围之内,见表 1。

表 1 校正集和验证集中水分含量分布

Tab 1 Calibration and validation of concentrated water content distribution/%

样品集	样品数	最小值/%	最大值/%	平均值/%	标准差
校正集	65	5.81	8.86	6.72	0.64
验证集	16	5.84	8.74	7.03	0.84

### 2.4 光谱预处理方法的选择

采用二阶导数预处理后的光谱所建立的 PLS 定量分析模型的  $R^2$  与 RPD 分别为 0.933、3.86,均为所建模型中最高,RMSEE 为 0.18,为所建模

型中最低,说明模型的内部稳健性、拟合度和预测能力均相对较好,结果见表2。因此选定二阶导数为预处理方法。二阶导数用于在一个很宽的背景中明显但很小的特征峰,使峰变陡,有效地消除了样品由于颜色差别引起的基线飘移、强化了谱带特征、克服了谱带重叠。

表2 不同预处理方法对模型性能的影响

Tab 2 The effect of model performance by different preprocessing methods

光谱预处理方法	R <sup>2</sup>	RMSEE/%	RPD
Constant(无)	0.862	0.246	2.69
标准归一化(SNV)+一阶导数	0.871	0.243	2.78
多元散射校正(MSC)+一阶导数	0.871	0.243	2.78
一阶导数	0.809	0.283	2.29
二阶导数	0.933	0.180	3.86

## 2.5 光谱范围的选择

建立模型时选择的光谱波段区间,要包含待测组分的最大信息量,同时尽可能的降低噪音干扰,以改善所建模型的性能,获得最佳的预测效果。近红外光谱由倍频峰和合频峰组成,没有锐峰和基线分离的峰,相互重叠严重,不易区分<sup>[6]</sup>。但经过二阶导数处理后,其吸收峰会变得尖锐,可以使有效信息谱段更加明显,见图2。由二阶导数光谱图看出 9 426.5~4 242.7 cm<sup>-1</sup>包含最多谱峰同时噪声最少,再以 R<sup>2</sup>, RMSEE, RPD 取值最优为标准,缩小范围以寻找最优区间,发现样品在 7 501.9~4 246.6 cm<sup>-1</sup>处信息丰富,出现较高的吸收峰,而 R<sup>2</sup>, RMSEE, RPD 均取值最优,因此,确定 7 501.9~4 246.6 cm<sup>-1</sup>为最佳建模区间,见表3。

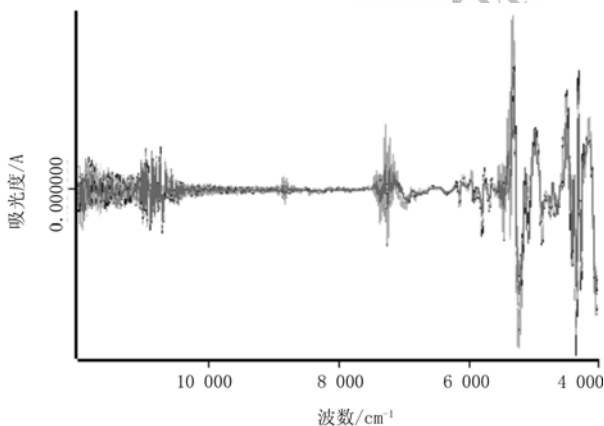


图2 金银花 NIR 二阶导数光谱图

Fig 2 NIR transreflectance spectra of Honeysuckle

表3 不同建模区间对模型性能的影响

Tab 3 The effect of different regions on model performance

建模区间/cm <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	RMSEE/%	RPD
9426.5~4242.7	0.882	0.232	2.91
5804.8~4242.7	0.906	0.210	3.27
7501.9~4246.6	0.933	0.180	3.86

## 2.6 维数的选择

维数(又称主成分数)的选择直接关系到 PLS 定量分析模型的实际预测能力。维数过少,会导致建模信息不全;维数过多会导致模型过拟合,这均会降低模型预测能力<sup>[7]</sup>。本试验选用不同维数建模,考察其对模型的影响,见图3至图5,当所建模型 R<sup>2</sup>, RMSEE, RPD 取值最优时,所选的维数最适。由图3至图5均可以看出水分定量分析的最适主因子数为10。

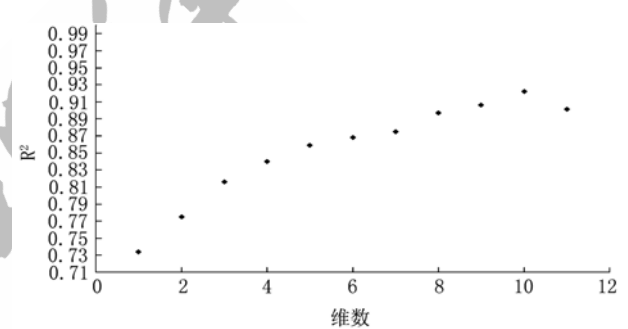


图3 R<sup>2</sup>与维数关系图

Fig 3 Correlation diagram between R<sup>2</sup> and dimension

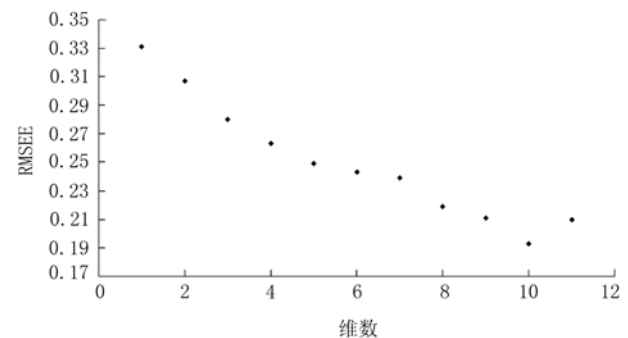


图4 RMSEE与维数关系图

Fig 4 Correlation diagram between RMSEE and dimension

## 2.7 模型的建立与验证

采用以上确定的最优条件,即 NIR 光谱经过二阶导数处理后,在 7 501.9~4 246.6 cm<sup>-1</sup>,选择前 10 个主成分建立最优校正模型,该模型

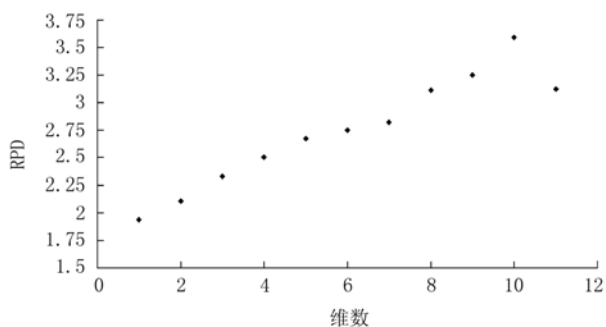


图5 RPD与维数关系图

Fig 5 Correlation diagram between RPD and dimension

$R^2=0.933$  ,  $RMSEE=0.18\%$  ,  $RPD=3.86$  ,  $RMSEP=0.216$ , 见图6。以验证集样品的NIR预测值与甲苯法分析值的比值作为预测回收率, 所得平均回收率为98.85%, 见表4。由此可见, 建立的模型基本能满足快速检测的需求。

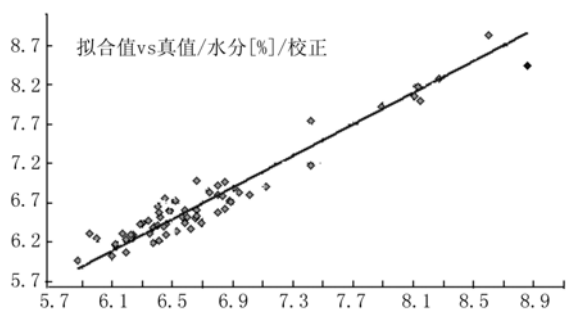


图6 金银花中水分定量校正模型

Fig 6 The quantitative correction model of Honeysuckle water

### 3 讨论

传统方法对金银花的水分控制需要采用甲苯法, 提取一次需要几个小时, 而本实验研究建立的新方法, 只需对样本采集一次光谱数据, 输入建立的定量模型即可得到分析结果, 几分钟内即可完成, 整个操作过程既可在实验室进行, 也可在流通领域现场测定, 不仅为金银花的现场快速质量控制提供了一种新方法, 而且为中药质量的快速分析提供了一种新的研究思路。此研究采用近红外光谱技术结合化学计量学方法建立了金银花中水分的定量分析校正模型, 通过外部验证集样品验证, 预测值与分析值的测定结果趋于一致,

基本可满足快速检测的需求。

表4 验证集样品水分含量的NIR预测

Tab 4 NIR prediction of moisture content from test samples

序号	分析值	预测值	绝对偏差	平均回收率/%	RMSEP
1	6.4	5.87	-0.53		
2	6.58	6.44	-0.14		
3	6.22	6.50	0.28		
4	7.11	7.02	-0.09		
5	6.95	7.14	0.19		
6	6.76	6.63	-0.13		
7	5.84	5.78	-0.06		
8	6.67	6.29	-0.38	98.9	0.216
9	7.46	7.25	-0.21		
10	6.31	6.25	-0.06		
11	6.04	5.98	-0.06		
12	8.10	8.34	0.24		
13	8.74	8.60	-0.14		
14	8.20	8.17	-0.03		
15	7.78	7.62	-0.16		
16	7.33	7.37	0.04		

### REFERENCES

- [1] BI Y F, TIAN Y, PEI S S, et al. Secoiridoid glycosides from Flos Lonicerae [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2008, 39(1): 18-21.
- [2] YANG N L, CHENG Y Y, WU Y J. A new method for fast and nondestructive analysis of saponins in Panax Notoginseng Herb by near infrared spectroscopy [J]. Acta Chim Sin(化学学报), 2003, 61(3): 393-398.
- [3] QIN F, YANG H H, LÜ L A, et al. Application of near infrared spectra coupled with LLE-PLS modeling to extraction process of Anshen Bunao syrup [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2008, 30(10): 1465.
- [4] LU W Z, YUAN H F, XU G T. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology(现代近红外光谱分析技术) [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000: 10.
- [5] HUA R, HAN J G, QI X, et al. Research on predicting the nutrition value of pelletized alfalfa by near infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectrosc Spectral Anal(光谱学与光谱分析), 2008, 28(12): 2826-2829.
- [6] LIU J X. Practical Near-infrared Spectrum Technology(实用近红外光谱技术)[M]. Beijing: Science Press, 2007: 2.
- [7] LU W Z. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology(现代近红外光谱分析技术) [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 44.

收稿日期: 2011-04-25