



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101140226 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 03

(21) 申请号 200710017124. 0

G06F 17/00(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 09. 04

审查员 王树玲

(73) 专利权人 山东中烟工业公司

地址 250013 山东省济南市历下区解放路  
30 号

专利权人 济南金宏利实业有限公司

(72) 发明人 蔡绍松 董海平 陈雷 邹振民  
胡延奇 贾玉国 陈建军 王放  
阮晓明

(74) 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所有  
限公司 37221

代理人 李健康

(51) Int. Cl.

G01N 21/35(2006. 01)

G01N 21/27(2006. 01)

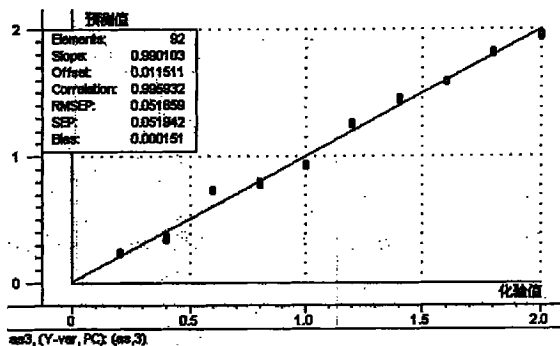
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 6 页

(54) 发明名称

一种利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测  
香料中砷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用 AOTF 近红外光谱仪  
检测香料中砷的方法,包括 :A. 根据被测香料溶  
液的实际情况按照一定的砷浓度含量梯度配制校  
正样品集 ;B. 利用 AOTF 近红外光谱仪采集校正  
样品集样品的近红外光谱数据 ;C. 根据近红外光  
谱数据与砷含量的对应相关联数据建立定量校正  
模型 ;D. 采集待测香料样品的近红外光谱数据 ;  
E. 依据上述所建立的校正模型对待测香料样品  
中的砷进行定量分析,判定出待测香料样品中砷  
的含量等步骤。本发明具有不需要样品的预处理,  
检测速度快 ( 秒级速度 ), 不消耗试剂、无污染绿  
色环保分析、准确度高等优点。



1. 一种利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法,包括以下步骤:

A. 根据被测香料丙二醇溶液的实际情况按照一定的砷浓度含量梯度配制校正样品集;

B. 利用声光可调滤光器近红外光谱仪采集校正样品集样品的近红外光谱数据;

C. 根据近红外光谱数据与砷含量的对应相关联数据建立定量校正模型;

D. 采集待测香料丙二二醇溶液样品的近红外光谱数据;

E. 依据上述所建立的校正模型对待测香料样品中的砷进行定量分析,判定出待测香料样品中砷的含量;

其中:步骤 A 所述被测香料丙二醇溶液的实际情况是:实际使用的香料丙二醇溶液中砷含量的浓度分布情况;步骤 B 或 D 所述近红外光谱数据采集以透射的测样方式进行,每一张光谱均为 1 ~ 500 次扫描的平均结果,波长范围是 780nm ~ 2500nm,波长增量为 0.3 ~ 20nm;步骤 C 所述定量校正模型的建立方法是:将采集的近红外光谱数据经过一阶微分处理的 5 ~ 13 中的奇数点平滑,导入分析软件,并将光谱数据与砷含量的数据一一对应,采用偏最小二乘回归法,完全交互验证建立而成;所述的香料是食品或烟草用香料。

2. 根据权利要求 1 所述的利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法,其特征在于:步骤 B 或 D 所述近红外光谱数据采集,使用 Brimrose 公司 Luminar 5030 型近红外光谱仪加装的液体测量专用探头。

3. 根据权利要求 1 所述的利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法,其特征在于:步骤 B 或 D 所述光谱采集时,每一张光谱均为 80 ~ 200 次扫描的平均结果,波长范围是 1100nm ~ 2300nm,波长增量为 1 ~ 10nm。

4. 根据权利要求 3 所述的利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法,其特征在于:步骤 B 或 D 所述光谱采集时,每一张光谱均为 100 次扫描的平均结果,波长范围是 1100nm ~ 2300nm,波长增量为 2nm。

## 一种利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种砷的检测方法,具体地说涉及一种利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法。

### 背景技术

[0002] 砷是环境中的自然元素,但也是一种剧毒物质并威胁着人类健康。最常见的砷化物为三氧化二砷,俗称砒霜、白砒等,农业上用的粗制品呈微红色,俗称红砒,其它的砷化物有砷酸盐和亚砷酸盐等。砷已经被明确认定为是剧毒物质,并被确认为是肺癌和皮肤癌的罪魁祸首之一。凡是可溶于水或稀酸的砷化物皆系剧毒物质,混入食品中可对人体造成危害。砷化物进入人体后,排泄缓慢,主要是与酶蛋白的巯基结合而蓄积于组织中,使酶失去活性,出现各种营养障碍和不适症状。急性砷中毒患者喉部有烧灼感,继而出现剧烈腹痛,上吐下泻等症状,重者丧失知觉,麻痹而死。三氧化二砷的中毒量为 0.005 ~ 0.05g,致死量为 0.1 ~ 0.3g。

[0003] 食品添加剂特别是香精中的砷含量的限制往往被忽视,随着国家对食品中砷限量标准的修订,香精中砷含量的检测也越来越被重视。

[0004] 香料中砷含量的测定方法,国家标准方法为 GB8450-87:二乙氨基二硫代甲酸银比色法。其原理为:在碘化钾和氯化亚锡存在下,将样液中的高价砷还原为三价砷,三价砷与锌粒和酸产生的新生态氢作用,生成砷化氢气体,经乙酸铅棉花除去硫化氢干扰后,将溶于三乙醇胺-三氯甲烷中或吡啶中的二乙氨基二硫代甲酸银溶液吸收并作用,生成紫红色络合物,与标准比较定量。在这整个分析过程中,要用到多达 13 种化学试剂,且包括硝酸、硫酸、盐酸、氢氧化钠等强酸强碱,操作稍有不慎就会造成实验事故,严重影响化验操作人员的身体健康。而且操作过程比较烦琐,技术性较强,非技术人员很难掌握。在实际分析上该指标的检测也只是要求每半年才检测一次。因此,建立快速检测香精中的砷含量的方法成为当务之急。

[0005] 声光可调滤光器近红外检测技术具有方法简单,迅速高效的特点。传统的近红外观点认为,近红外光谱技术只能检测有机物的成分含量,且对痕量物质无法检测。但是随着分光技术的提高和光谱仪的升级,采用最新一代分光技术的声光可调滤光器近红外光谱仪其信噪比与采用前几代分光技术的仪器相比要高很多,因此仪器的检测范围也得到了相应扩展。通过申请人实验发现,声光可调滤光器近红外光谱仪能够有效的检测出香料中痕量砷的含量。经检索,相关的利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法的研究和专利未见有报道。

### 发明内容

[0006] 针对上述现有技术的不足,本发明要解决的问题是提供一种不需要样品预处理,检测速度快(秒级速度),不消耗试剂,无污染,准确度高的利用声光可调滤光器近红外光

谱仪检测香料中砷的方法。

[0007] 本发明所述的利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法,包括以下步骤:

[0008] A. 根据被测香料丙二醇溶液的实际情况按照一定的砷浓度含量梯度配制校正样品集;

[0009] B. 利用声光可调滤光器近红外光谱仪采集校正样品集样品的近红外光谱数据;

[0010] C. 根据近红外光谱数据与砷含量的对应相关联数据建立定量校正模型;

[0011] D. 采集待测香料丙二醇溶液样品的近红外光谱数据;

[0012] E. 依据上述所建立的校正模型对待测香料样品中的砷进行定量分析,判定出待测香料样品中砷的含量;

[0013] 其中:步骤 A 所述被测香料丙二醇溶液的实际情况是:实际使用的香料丙二醇溶液中砷含量的浓度分布情况;所述校正样品集是指用来建立模型的样品既能涵盖化学分析所能承受的范围,又能充分代表原来样品的全部背景信息的样品。步骤 B 或 D 所述近红外光谱数据采集以透射的测样方式进行,每一张光谱均为 1~500 次扫描的平均结果,波长范围是 780nm~2500nm,波长增量为 0.3~20nm;步骤 C 所述定量校正模型的建立方法是:将采集的近红外光谱数据经过一阶微分处理的 5~13 中的奇数点平滑,导入分析软件,并将光谱数据与砷含量的数据一一对应,采用偏最小二乘回归法,完全交互验证建立而成;所述的香料是食品或烟草用香料。

[0014] 上述步骤 B 或 D 所述近红外光谱数据采集,优选使用 Brimrose 公司 Luminar 5030 型近红外光谱仪加装的液体测量专用探头。

[0015] 上述步骤 B 或 D 所述光谱采集时,每一张光谱均优选为 80~200 次扫描的平均结果,波长范围优选 1100nm~2300nm,波长增量优选为 1~10nm。

[0016] 其中:步骤 B 或 D 所述光谱采集时,每一张光谱均最优选为 100 次扫描的平均结果,波长范围是 1100nm~2300nm,波长增量最优选为 2nm。

[0017] 上述利用声光可调滤光器近红外光谱仪检测香料中砷的方法中:所述分析软件优选采用挪威 CAMO 公司 The Unscrambler 分析软件。

[0018] 本发明所涉及的硬件设备和软件和数学处理方式均为现有常规技术,涉及的具体操作均可以依据通用方法实施。

[0019] 本发明利用声光可调滤光器近红外分析技术,根据有机物官能团对近红外光产生特征吸收的原理,通过分析样品的近红外光谱数据,运用偏最小二乘回归法(PLS1)建立定量分析模型,实现了对待测香料样品中砷的快速定量检测。

[0020] 本发明方法的突出效果是:该检测方法完全不需要消耗任何的化学试剂,只需检测样品的近红外光谱即可在几秒钟内得到精度很高的定量分析结果,而且不破坏被检测的样品不需要对样品进行预处理,是一种绿色环保的分析技术。另外,声光可调滤光器近红外光谱仪体积小,便于携带,可方便地进行现场检测,大大提高了工作效率。

[0021] 本发明利用声光可调滤光器近红外检测技术来分析香料中的砷含量,方法简单,迅速高效,与国家标准检测方法相比,采用声光可调滤光器近红外技术检测砷含量的方法绿色环保,不消耗任何的试剂,不破坏样品,是一种快速高效的检测方法。

## 附图说明

- [0022] 图 1. 1 号香料的吸收光谱图  
 [0023] 图 2. 2 号香料的吸收光谱图  
 [0024] 图 3. 3 号香料的吸收光谱图  
 [0025] 图 4. 1 号香料的一阶微分光谱图  
 [0026] 图 5. 2 号香料的一阶微分光谱图  
 [0027] 图 6. 3 号香料的一阶微分光谱图  
 [0028] 图 7. The Unscrambler 软件中样品的光谱数据与 As 的含量数据对应  
 [0029] 图 8. 1 号香料 As 的 PLS1 回归模型  
 [0030] 图 9. 2 号香料 As 的 PLS1 回归模型  
 [0031] 图 10. 3 号香料 As 的 PLS1 回归模型  
 [0032] 图 11. 预测值做为一级数据后 1 号香料 As 的模型

## 具体实施方式

[0033] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0034] 仪器条件和样品处理：

[0035] 仪器：美国 BRIMROSE 公司产的 Luminar 5030 型便携式声光可调滤光器技术近红外光谱仪，主要部件包括：光学部分、控制部分、电源适配器、光纤探头、笔记本电脑。仪器波长范围为 1100nm 到 2300nm，2nm 的波长增量，扫描次数为 100，采用 InGaAs 检测器，测试光程 15mm。挪威 CAMO 公司 The Unscrambler 分析软件。

[0036] 样品：选择市售 3 个厂家不同用途的香料样品，编号分别为 1、2、3 号，所有样品均为丙二醇溶液香料。1 号样品数量为 210ml，为表香香料；2 号样品数量 200ml，为醇香香料；3 号样品数量 230ml，为底料香料。三个样品均用丙二醇稀释至 300ml。1 号、2 号样品颜色较浅，没有粘性；3 号样品比较粘稠，颜色很深。

[0037] 利用声光可调滤光器近红外光谱仪对所选不同香料中痕量砷 (As) 进行测量。

[0038] 按照表 1 的配比将 As 用三个香料样品各 25ml 定容，配制得到表 1 所示最终溶液中 As 的含量。

[0039] 表 1、As 香料样品的配制表

[0040]

1 号香料		1 号香料 25mL 定容									
编号		101	102	103	104	105	106	107	108	109	110
As	配制浓度 (ppm)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
2 号香料		2 号香料 25mL 定容									
编号		201	202	203	204	205	206	207	208	209	210
As	配制浓度 (ppm)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
3 号香料		3 号香料 25mL 定容									
编号		301	302	303	304	305	306	307	308	309	310
As	配制浓度 (ppm)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0

[0041] 测量方式：

[0042] 本次实验用声光可调滤光器近红外光谱仪分别扫描用 3 个不同厂家的香料配制的 As 的香料样品共计 30 个,每个厂家 10 个样品。As 的浓度范围为 0.2ppm ~ 2.0ppm,每隔 0.2ppm 配制一个样品。使用 Brimrose 公司 Luminar 5030 型近红外光谱仪加装液体测量专用探头,通过透射的方式采集液体样品的光谱数据。

[0043] 光谱采集方式为将探头伸到盛放液体的试管中,液体要充满探头的缺口部分,晃动探头,将气泡消除,然后进行测量。每一张光谱都是 100 次扫描的平均结果,波长范围从 1100nm 到 2300nm,波长增量为 2nm。每个样品均连续扫描十次,得到十张光谱图。

[0044] 将所有样品的光谱数据经过一阶微分处理(9 点平滑),导入 The Unscrambler 分析软件,将每个样品的光谱数据与 As 的含量数据一一对应,然后利用 PLS1(偏最少二乘法)进行计算创建定量分析模型(见图 8 ~ 图 10)。

[0045] 从图 8 至图 10 可以看出:As 有很好的相关性,相关系数在 0.97 以上。1 号香料所配置的 As 溶液不够准确,每个数据点的离散程度较大,相关系数相对较低。2 号、3 号香料配置的 As 溶液准确度较高,都有很高的相关系数,数据点的离散程度很小,但有个别的浓度配制不够准确。

[0046] 预测:

[0047] 本次实验共建立了 3 个模型,分别是 1 号香料的 As 模型;2 号香料的 As 模型;3 号香料的 As 模型。因为每个样品扫描了 10 次,得到 10 张光谱,将每个样品的 10 张光谱平均为 1 个光谱,那么得到所有样品的 30 个光谱。利用以上 3 个模型分别对 1、2、3 号香料的 10 个样品光谱进行预测,得到 As 含量的预测值,预测值与参考值的偏差结果见表 2。

[0048] 为了验证模型的测试准确性和重复性,试验中对 3 号香料共 10 个样品,随机抽出编号为 303、307、310 三个样品进行预测,每个样品测量 3 次,调用 3 号香料的 As 模型进行预测,得到很好的预测结果和很好的重复性,见表 3。

[0049] 表 2、调用 3 个模型对所有 As 样品的预测结果

[0050]

样品编号	预测值	参考值	绝对偏差
1 号香料		As	0.13
101	0.13	0.2	0.07
102	0.37	0.4	0.03
103	0.63	0.6	0.03
104	0.95	0.8	0.15
105	1.03	1.0	0.03
106	1.62	1.2	0.42
107	1.02	1.4	0.38
108	1.64	1.6	0.04
109	1.66	1.8	0.14
110	1.99	2.0	0.01
2 号香料		As	0.08
201	0.24	0.2	0.04
202	0.53	0.4	0.13
203	0.53	0.6	0.07
204	0.77	0.8	0.03
205	1.02	1.0	0.02
206	1.23	1.2	0.03
207	1.17	1.4	0.23
208	1.44	1.6	0.16
209	1.88	1.8	0.08
210	2.06	2.0	0.06
3 号香料		As	0.05
301	0.24	0.2	0.04
302	0.36	0.4	0.05
303	0.74	0.6	0.14
304	0.78	0.8	0.02
305	0.93	1.0	0.07
306	1.25	1.2	0.05
307	1.45	1.4	0.05
308	1.59	1.6	0.01
309	1.82	1.8	0.02
310	1.95	2.0	0.05

[0051]

[0052] 表 3、3 号香料 3 个样品的预测结果

Sample	As		
	预测值	参考值	绝对偏差
303	1.425	1.4	0.025
303	1.438	1.4	0.038
303	1.429	1.4	0.029
sd	0.007		
av	1.43		0.03
cv	0.47		
307	0.747	0.6	0.147
307	0.747	0.6	0.147
307	0.742	0.6	0.142
sd	0.003		
av	0.75		0.15
cv	0.39		
310	1.968	2.0	0.032
310	1.964	2.0	0.036
310	1.968	2.0	0.032
sd	0.002		
av	1.97		0.03
cv	0.12		

[0053] 分析：

[0055] 从表 2 可以看出：3 号香料中的 As 含量的预测结果最好，提供的参考值与预测值最为接近，2 号香料的预测结果次之，1 号香料稍差。分析原因，可能是 1 号香料配制的浓度不够准确，即提供建立模型用的一级数据不够准确，一级数据准确了可能建立一个好的模型，但数据不准确肯定不能建立一个好的模型。从图 8 也可以看出：由于数据的不够准确，每个数据处点的离散程度很大。虽然模型有很好的相关系数，但预测的准确度较差。

[0056] 为了说明 1 号香料所提供的一级数据不够准确，本发明通过下面的方法进行验证。近红外的光谱分析是通过采用多元校正方法建立近红外光谱与被测性质之间的定量关系，这种关系的确立建立在统计回归和误差理论的基础上。近红外光谱分析模型是回归的结果，其预测结果在统计意义上更接近于“真值”。根据以上的理论基础，我们可以将表 2 中 As 的近红外预测值作为“真值”，与样品的光谱对应，重新建立 As 的验证模型，并对 1 号香料的 10 个样品进行预测，结果见表 4、表 5。

[0057] 通过表 4 可以看出：验证模型的相关系数比原模型好很多。表 5 的预测结果的比较，也可以看出，验证模型的预测平均偏差比原模型的预测平均偏差要小很多。从而证明了 1 号香料中所提供的一级数据是不够准确的。

[0058] 表 4：前后模型相关系数比较

[0059]



相关系数	原模型	验证模型
As	0.9739	0.9949

[0060] 表 5 :前后模型 As 预测结果比较

样品编号	预测值	参考值	绝对偏差	预测值	参考值	绝对偏差
1 号香料 As	原模型预测结果			调整后模型预测结果		
101	0.13	0.2	0.07	0.10	0.13	0.03
102	0.37	0.4	0.03	0.37	0.37	0.00
103	0.63	0.6	0.03	0.64	0.63	0.01
104	0.95	0.8	0.15	0.97	0.95	0.02
105	1.03	1	0.03	1.18	1.03	0.15
106	1.62	1.2	0.42	1.65	1.62	0.03
107	1.02	1.4	0.38	1.00	1.02	0.02
108	1.64	1.6	0.04	1.61	1.64	0.03
109	1.66	1.8	0.14	1.62	1.66	0.04
110	1.99	2	0.01	1.93	1.99	0.06
		av	0.13		av	0.04

[0062] 结论：

[0063] 经过选择不同生产厂家多个香料的实验结果说明,利用声光可调滤光器近红外光谱仪器可以对香料中 ppm 级别的痕量 As 进行有效的检测。虽然实验的过程是通过在香料的溶液中配制 As 得到一定梯度的 As 含量的香料溶液,但与实际的香料已无太大的差别,因此,可以断定在实际的香料测试中,本发明可以有效地检测到 ppm 级别浓度的 As 含量。

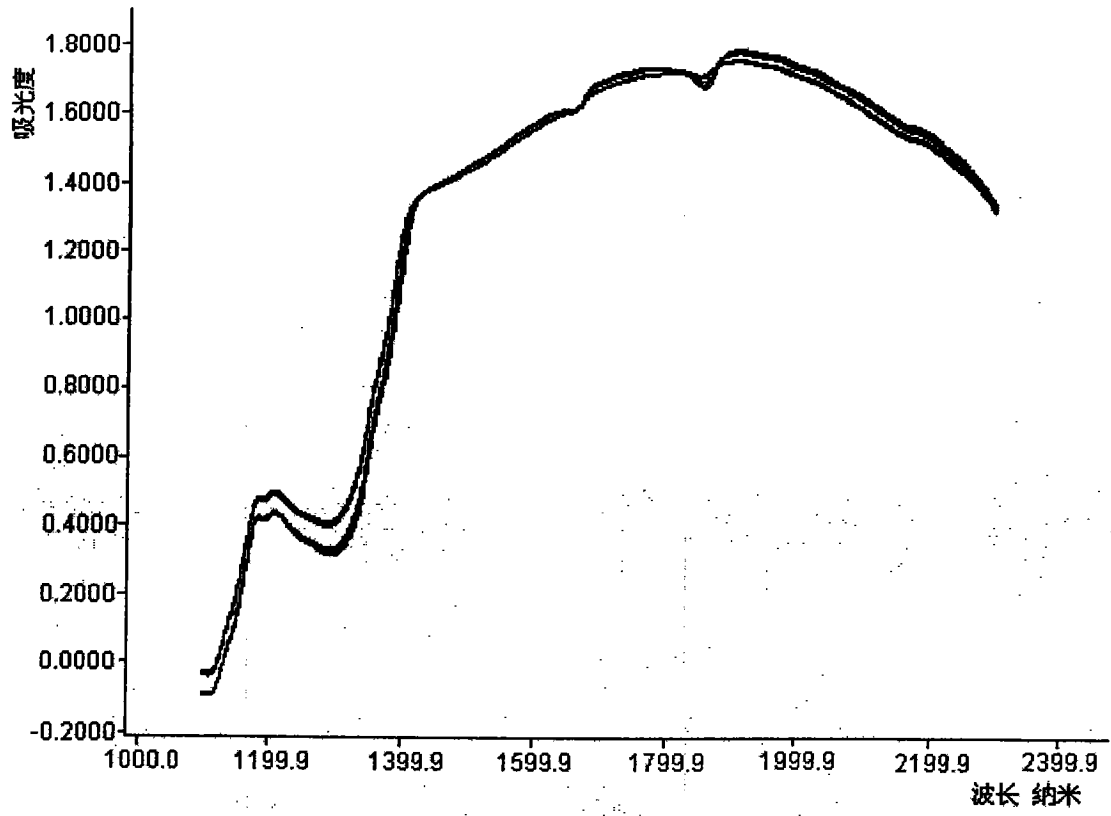


图 1

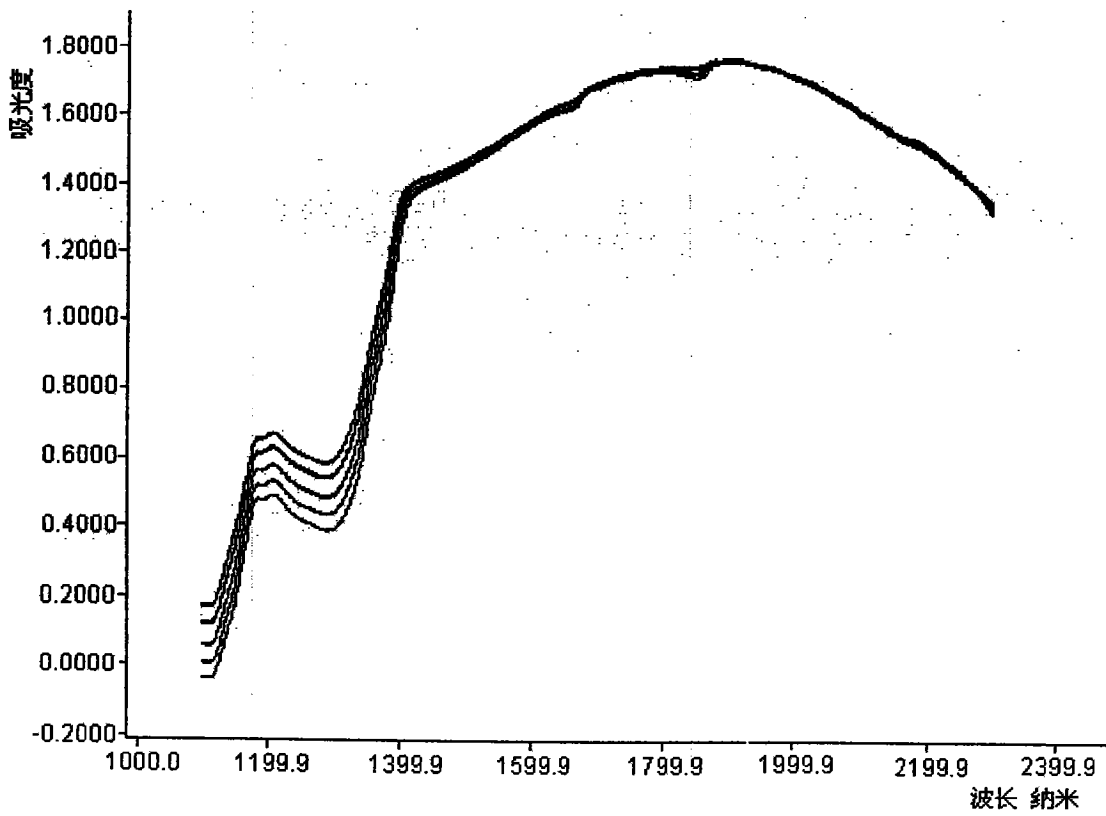


图 2

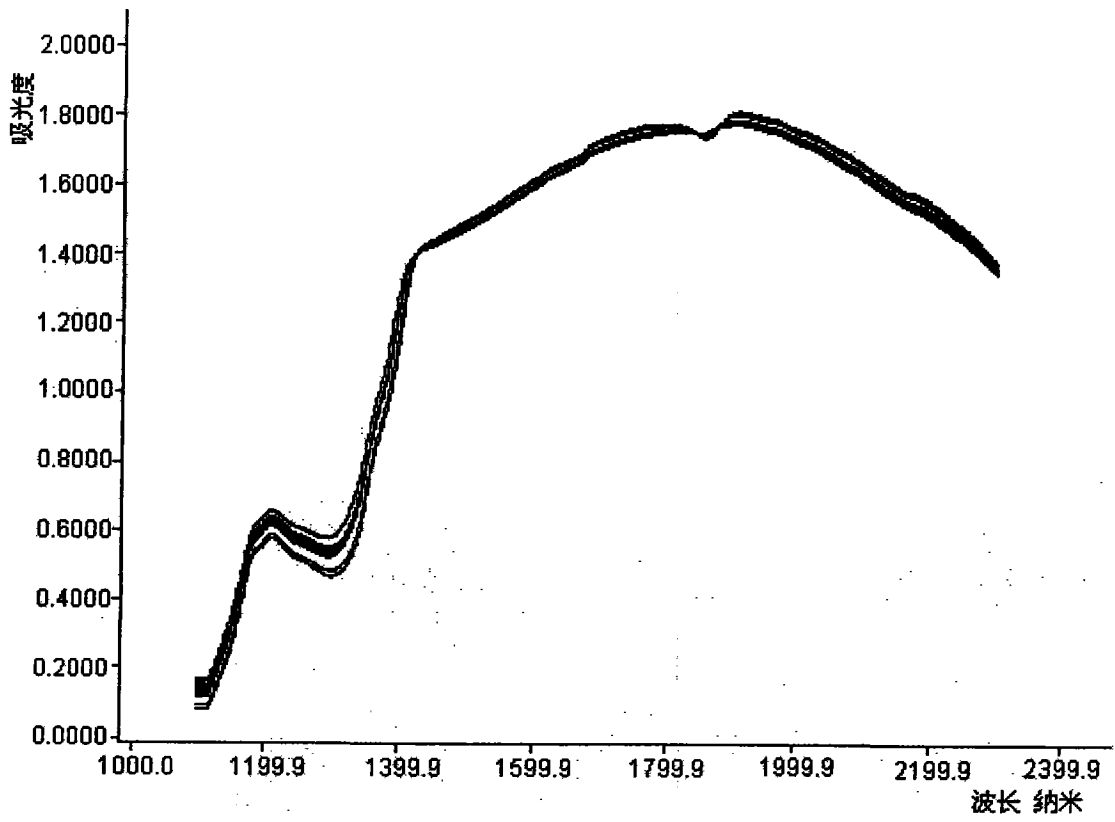


图 3

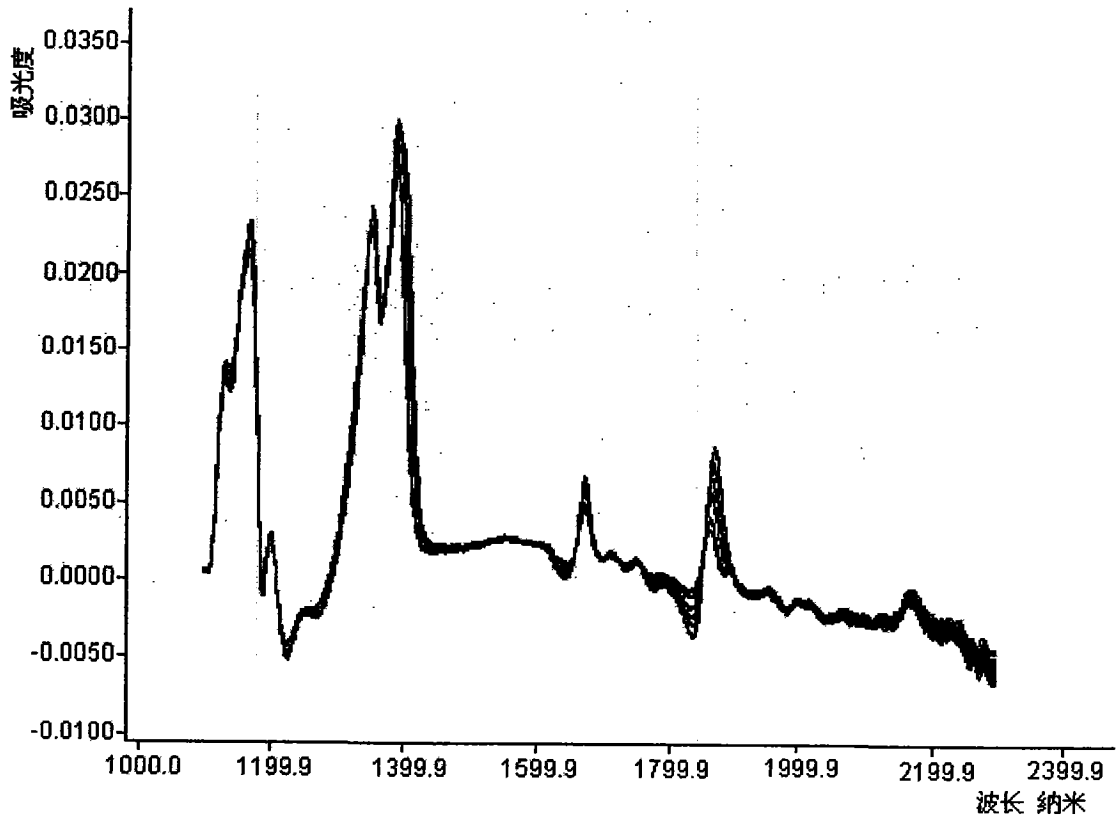


图 4

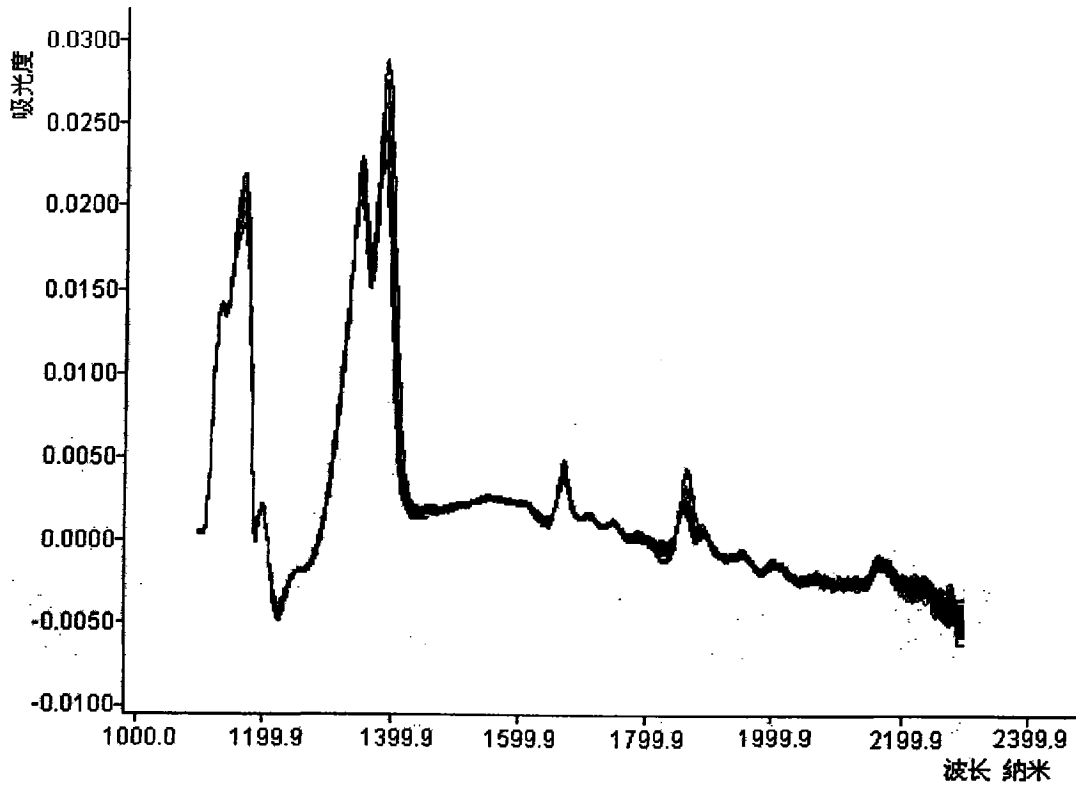


图 5

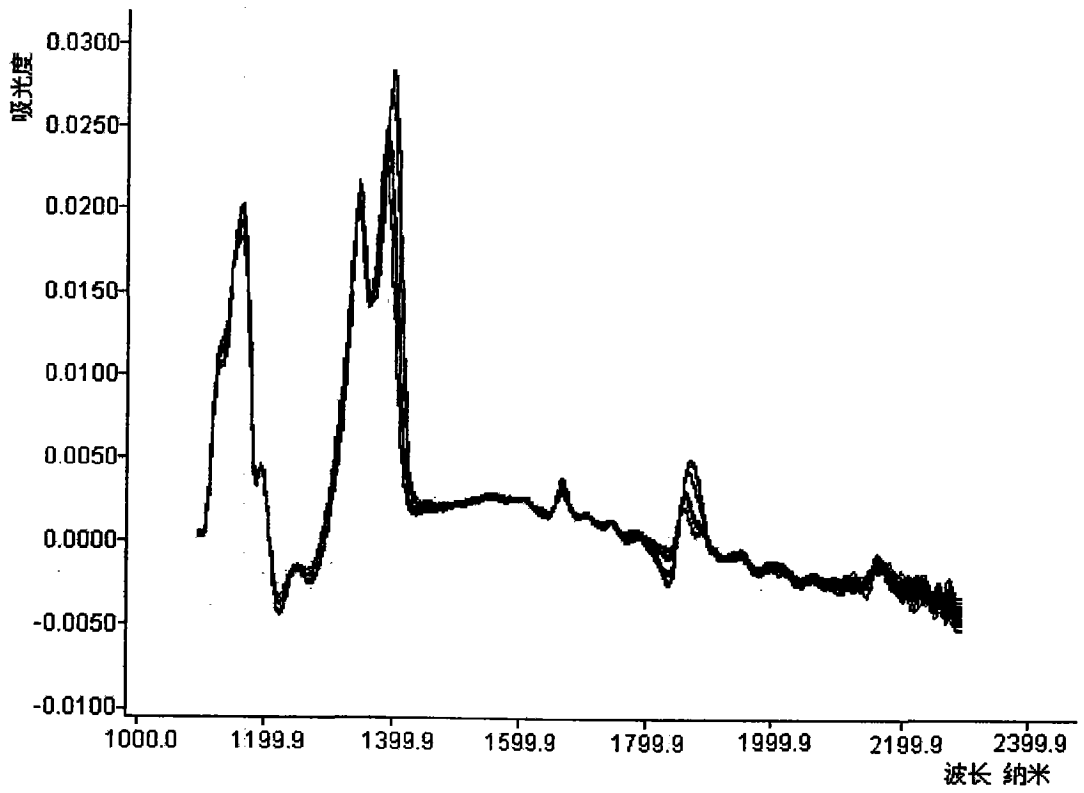


图 6

		as	1100.0	1102.0	1104.0	1106.0
		1	3	4	5	6
101	1	0.2000	4.2588e?4	4.2588e?4	4.2588e?4	4.2588e?4
101	2	0.2000	4.1915e?4	4.1915e?4	4.1915e?4	4.1915e?4
101	3	0.2000	4.3236e?4	4.3236e?4	4.3236e?4	4.3236e?4
101	4	0.2000	3.7031e?4	3.7031e?4	3.7031e?4	3.7031e?4
101	5	0.2000	4.8148e?4	4.8148e?4	4.8148e?4	4.8148e?4
101	6	0.2000	4.6786e?4	4.6786e?4	4.6786e?4	4.6786e?4
101	7	0.2000	3.5756e?4	3.5756e?4	3.5756e?4	3.5756e?4
101	8	0.2000	3.9735e?4	3.9735e?4	3.9735e?4	3.9735e?4
101	9	0.2000	4.3884e?4	4.3884e?4	4.3884e?4	4.3884e?4
101	10	0.2000	3.7779e?4	3.7779e?4	3.7779e?4	3.7779e?4
102	11	0.4000	4.7737e?4	4.7737e?4	4.7737e?4	4.7737e?4
102	12	0.4000	4.0589e?4	4.0589e?4	4.0589e?4	4.0589e?4
102	13	0.4000	4.7961e?4	4.7961e?4	4.7961e?4	4.7961e?4
102	14	0.4000	4.8875e?4	4.8875e?4	4.8875e?4	4.8875e?4
102	15	0.4000	5.0599e?4	5.0599e?4	5.0599e?4	5.0599e?4
102	16	0.4000	4.9139e?4	4.9139e?4	4.9139e?4	4.9139e?4
102	17	0.4000	4.7177e?4	4.7177e?4	4.7177e?4	4.7177e?4
102	18	0.4000	4.9477e?4	4.9477e?4	4.9477e?4	4.9477e?4
102	19	0.4000	4.6871e?4	4.6871e?4	4.6871e?4	4.6871e?4
102	20	0.4000	4.9553e?4	4.9553e?4	4.9553e?4	4.9553e?4

图 7

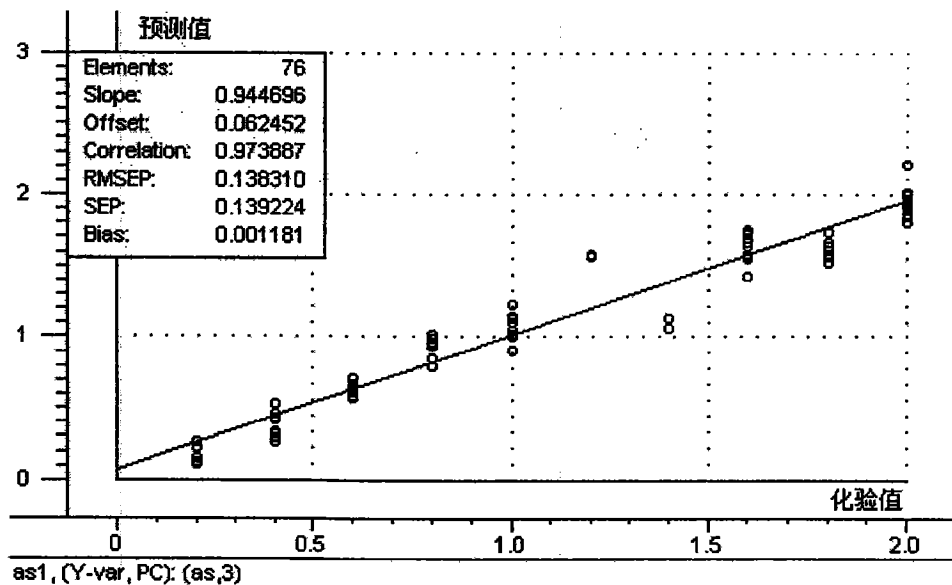


图 8

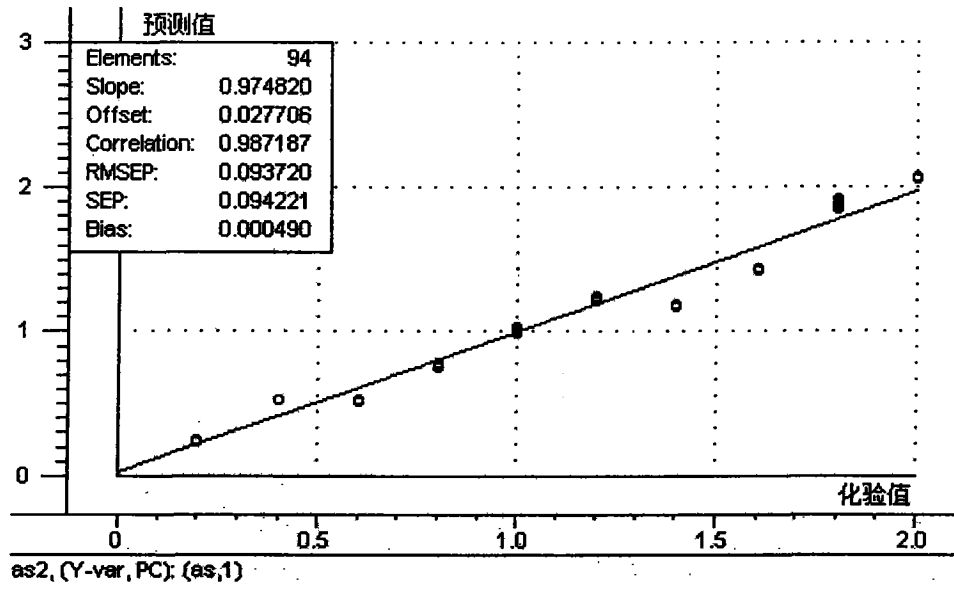


图 9

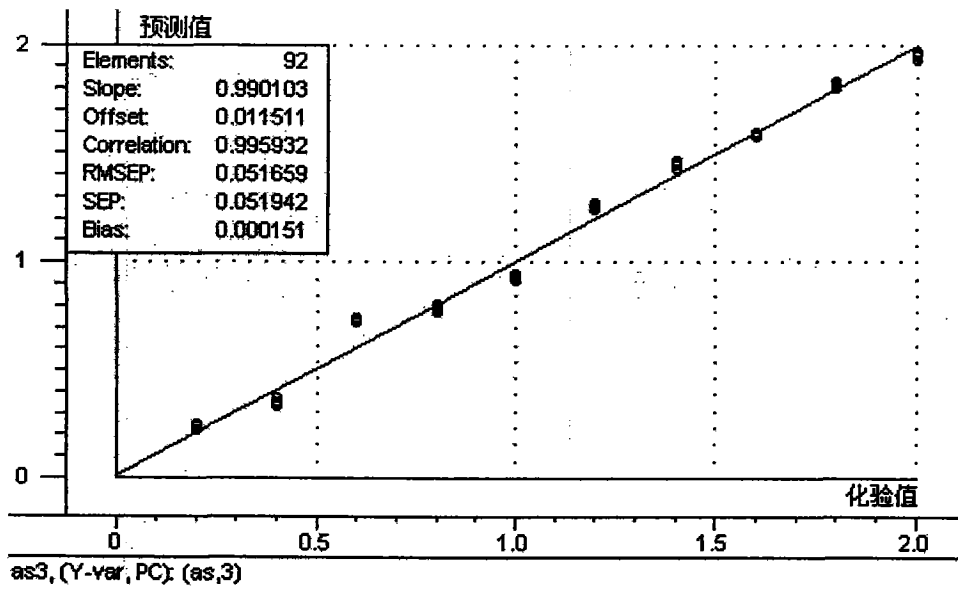


图 10

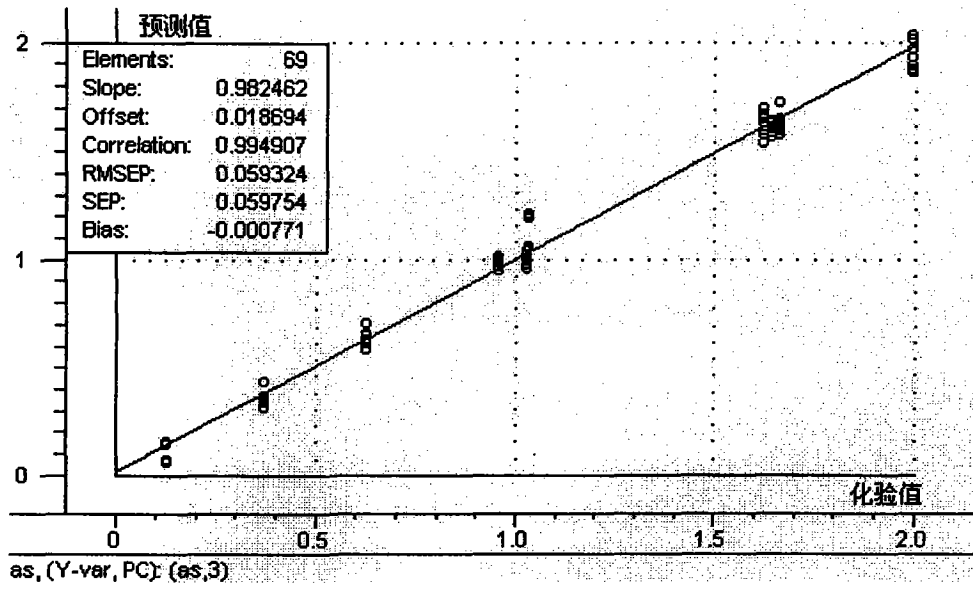


图 11