

蔡祥, 马瑞峻, 陈瑜, 等. 不同过滤条件对自然水体中有机磷农药吸收光谱与浓度预测模型的影响 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(1): 102-109.
CAI Xiang, MA Ruijun, CHEN Yu, et al. Effects of different filtration conditions on the absorption spectra and concentration prediction models of organophosphorus pesticides in natural water[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(1): 102-109.

不同过滤条件对自然水体中有机磷农药 吸收光谱与浓度预测模型的影响

蔡 祥, 马瑞峻, 陈 瑜, 颜振锋, 黄 丽

(华南农业大学 工程学院, 广东 广州 510642)

摘要:【目的】紫外-可见吸收光谱法检测自然水体中有机磷农药浓度时, 检测精度容易受水体中固体悬浮物引起的浊度干扰, 在检测前需要对含有有机磷农药的自然水体进行预处理(过滤), 本文研究不同过滤条件对自然水体中有机磷农药吸收光谱与浓度预测模型的影响。【方法】选用甲基对硫磷为研究对象, 以池塘水、农田水和河涌水为稀释剂, 配制不同浓度梯度的试验样本, 分别使用 400 目 (40 μm 孔径) 纱布、5 μm 滤膜、0.45 μm 滤膜过滤 3 种自然水体-甲基对硫磷溶液。使用浊度仪检测自然水体过滤前后的浊度; 用搭建的紫外-可见光谱检测系统获取过滤前后的试验样本光谱数据, 结合化学计量学方法, 构建甲基对硫磷农药的定量预测模型。【结果】使用 5 μm 和 0.45 μm 滤膜过滤, 3 种自然水体浊度明显下降。不同过滤条件过滤前后, 无论质量浓度高低甲基对硫磷在 3 种自然水体中均只有 2 个特征峰, 位于 225 和 275 nm 左右。整体上看, 过滤增强了甲基对硫磷溶液浓度与光密度间的线性关系, 过滤后的自然水体-甲基对硫磷溶液光谱模型均有较高的预测精度, 可用于定量分析。本文采用的 3 种过滤条件中 5 μm 滤膜过滤效果最佳, 能够去除浊度干扰, 同时有机磷农药光谱模型具有较高的预测精度。【结论】过滤后的甲基对硫磷农药模型中浊度干扰更少, 更适合实际应用检测。本研究为紫外-可见吸收光谱法现场快速检测自然水体中有机磷农药浓度的预处理方法提供了理论依据。

关键词: 吸收光谱; 有机磷农药; 自然水体; 过滤; 快速检测; 定量预测模型

中图分类号: O657.39

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2022)01-0102-08

Effects of different filtration conditions on the absorption spectra and concentration prediction models of organophosphorus pesticides in natural water

CAI Xiang, MA Ruijun, CHEN Yu, YAN Zhenfeng, HUANG Li

(College of Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: 【Objective】While detecting the concentration of organophosphorus pesticides in natural water by ultraviolet-visible absorption spectroscopy method, the detection accuracy was easily interfered by the turbidity caused by suspended solids in the natural water, therefore the natural water containing organophosphorus pesticides was needed to be pretreated (filtered) before detection. This paper studied the effects of different

收稿日期: 2021-03-22 网络首发时间: 2021-11-25 14:45:40

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20211124.1710.006.html>

作者简介: 蔡 祥, 硕士研究生, 主要从事光谱检测技术研究, E-mail: 729574480@qq.com; 通信作者: 马瑞峻, 教授, 博士, 主要从事智能化农业机械设备开发、传感器技术及光谱检测技术研究, E-mail: maruijun_mrj@163.com

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YDF0800901)

filtration conditions on the absorption spectra and concentration prediction models of organophosphorus pesticides in natural water. 【Method】 Methyl parathion was selected as the research object, meanwhile pond water, farmland water and canal water were used as diluents to prepare experimental samples with different concentration gradients. The study used 400 mesh (40 μm pore size) gauze, 5 μm filter membrane, 0.45 μm filter membrane to filter three kinds of natural water-organophosphorus pesticide solutions respectively, and used the turbidity sensor to detect the turbidity of natural water before and after filtration. The ultraviolet-visible absorption spectroscopy detection system was built to obtain the spectrum data of experimental sample before and after filtration, combining with chemometric methods to construct quantitative prediction models for methyl parathion. 【Result】 The turbidity of three kinds of natural water obviously decreased after filtration by 5 and 0.45 μm filter membranes. Methyl parathion had only two characteristic peaks in three kinds of natural water, which were located at about 225 and 275 nm respectively in samples with all tested mass concentrations before and after filtering by different filtration conditions. On the whole, filtration enhanced the linear relationship between the concentration and optical density of methyl parathion solutions, the filtered natural water-methyl parathion solution spectra models had high prediction accuracy and could be used for quantitative analysis. Among three filtration conditions used in this study, the 5 μm filter membrane had the best filtration effect, which could remove the turbidity disturbance and the organophosphorus pesticides spectra model had high prediction accuracy. 【Conclusion】 The filtered models of methyl parathion have less turbidity interference and are more suitable for practical application detection. This study provides a theoretical basis for pretreatment of rapid detection of organophosphorus pesticide concentration in natural water by ultraviolet-visible absorption spectroscopy.

Key words: Absorption spectroscopy; Organophosphorus pesticide; Natural water; Filter; Rapid detection; Quantitative prediction model

有机磷农药发展至今已有 70 多年历史, 在各国农业发展中均起到了重要的防治病虫害作用, 具有高效、快速、广谱杀虫、经济和残效期短的特点^[1]。随着人口数量的不断增加, 对农产品的需求也逐渐增加, 人们在农产品生产的过程中会加大农药的使用量来保证农产品的供应量; 而喷洒的有机磷农药大部分会残留在土壤或漂浮在空气中, 通过降雨、沉降和径流的冲刷流入地下水、河流、湖泊和海洋, 从而危及生态环境、生态系统和人类健康^[2]。

检测水体中有机磷农药最常用的方法有色谱法和生物传感器法。其中色谱法检测灵敏度高, 定量分析准确, 但预处理过程 (提取、纯化、浓缩等步骤) 繁琐, 检测成本高, 检测时间长^[3]; 生物传感器法前处理要求低、经济、快速, 但重复性差、回收率低、较难进行定量分析^[4]。

光谱法因其可以快速无损检测且无二次污染的特点, 近年来广泛应用于水质参数检测、食品检测、生物医疗等领域^[5-8]。使用光谱法检测自然水体中硝酸盐氮、化学需氧量和生化需氧量等化合物

时, 通常对水体进行预沉淀和过滤处理^[9-11]。目前采用光谱法检测水体中有机磷农药大多停留在实验室阶段^[12-15], 对现场快速检测自然水体中有机磷农药的研究鲜有报道。自然水体中含有黏土、泥沙和藻类等大量的悬浮颗粒物, 采用光谱法检测自然水体中有机磷农药时, 不同自然水体中引起浊度的固体悬浮物与光相互作用会产生光的折射、散射等现象, 会降低光谱的信噪比, 极大地影响光谱法的检测精度^[16]。因此在光谱检测前需要对自然水体中的有机磷农药溶液做预处理 (过滤)。

本文以甲基对硫磷农药为研究对象, 通过比较分析甲基对硫磷溶液在不同过滤条件、不同溶液背景下的光谱图和浓度预测模型, 探究不同过滤条件对自然水体中有机磷农药吸收光谱与浓度预测模型的影响。

1 材料与方法

1.1 自然水体采样信息

本文选择了池塘水 (取自华南农业大学西湖, 23°9'47.394 0"N、113°20'27.876 3"E, 2020 年 12 月 1 日

采样)、农田水 (取自华南农业大学农事训练中心, 23°9'56.106 0"N、113°21'57.848 4"E, 2020 年 12 月 15 日采样)、河涌水 (取自车陂涌华南农业大学段, 23°9'49.669 2"N、113°21'46.918 8"E, 2020 年 12 月 18 日采样)3 种典型水体用作试验用水。每次采集 8 000 mL 表层 (0~50 cm) 水样, 采集的水样做好标记后, 带回实验室进行后续检测和试验。

1.2 试验仪器和材料

试验搭建的紫外-可见吸收光谱采集系统包括美国 Ocean Optics 海洋光学公司的 Maya2000Pro 光谱仪 (检测范围: 175~1 100 nm, 信噪比: 450:1, 内置探测器: Hamamatsu S10420, 分辨率: 1.1 nm); DT-MINI-2-GS 氙-钨卤灯组合光源以及可调光程的比色皿支架。使用与光谱仪配套的 BiaoQi SpecSuite 软件采集光谱数据, 打开软件后设置积分时间为 9 ms, 平滑度为 2, 每个样本扫描 20 次, 取平均值为最终光谱。试验过程中, 甲基对硫磷试验比色皿光程为 50 mm, 选定光谱测量范围为 200.4~760.3 nm, 共 1 234 个波长点。

过滤纱布材质为尼龙, 滤膜材质为聚四氟乙烯, 使用 RMD-Z6 浊度传感器 (瑞蒙德公司, 上海) 检测 3 种自然水体过滤前后的浊度。

1.3 试验样本和试验内容

甲基对硫磷农药的试验样本配制过程如下: 用 1/10 000 电子天平称取 98%(w) 有机磷农药标准品 (0.040 8±0.000 2) g 置 100 mL 烧杯中, 用 50 mL 甲醇超声溶解, 然后转移至试剂瓶中, 准确量取 350 mL 甲醇, 并转移至试剂瓶, 摇匀, 配制成 100 mg/L 的有机磷农药标准液。使用 3 种自然水体和纯净水作为有机磷农药标准液稀释剂配制试验样本, 每种水体试验样本质量浓度为 0.1~6.0 mg/L (质量浓度梯度为 0.1 mg/L), 合计 60 个试验样本。

对以 3 种自然水体为稀释剂的甲基对硫磷溶液样本进行 4 种不同的处理: 原始状态 (不做过滤处理), 40 μm 纱布、5 μm 滤膜、0.45 μm 滤膜过滤处理, 当过滤得到 1 个 50 mL 样本时, 平均需要的过滤时间分别约为 13、22、28 s。

1.4 数据处理

使用 Savitzky-Golay 卷积平滑一阶导消除自然水体-有机磷农药光谱数据中的噪声和基线漂移^[17]。按 3:1 的比例采用 SPXY (Sample set partitioning based on joint x-y distance) 方法^[18] 从 60 个样本中选取 45 个样本作为校正集样本, 剩下的 15 个样本作为预测集样本。使用主成分分析结合马氏距离 (Principle component analysis-Mahalanobis distance, PCA-MD) 进行异常样本检查^[19]。使用竞争性自适应重加权采样 (Competitive adaptive reweighted sampling, CARS) 进行光谱数据压缩和特征波长筛选^[20]。采用偏最小二乘 (Partial least squares, PLS) 法建立多元回归模型^[21]。本文中的数据处理都基于 The UnscramblerX10.4 和 MATLAB 2020a 软件平台进行。

1.5 模型评价

对 PLS 模型的评价采用决定系数 (Determination coefficient, R^2)、均方根误差 (Root mean square error, RMSE)、剩余预测残差 (Residual predicted deviation, RPD) 和潜变量数量 (Latent variables, LVs)^[22]。其中 R^2 越大, RMSE 越小, 表明模型的精确度越高。一个好的模型应具有合理的 LVs。RPD 反映了模型的分辨能力和稳健性, 当 $RPD \geq 3$, 模型可用于定量分析和实际检测。

2 结果与分析

2.1 过滤前后自然水体浊度

池塘水、农田水和河涌水过滤前后浊度见表 1。由表 1 可知, 使用 40 μm 纱布过滤 3 种自然水体, 对浊度影响不大, 使用 5 μm 和 0.45 μm 滤膜过滤, 3 种水体浊度明显下降, 表明 3 种水体中泥沙和藻类等悬浮物的大小多分布在 5~40 μm 之间。

2.2 3 种自然水体光谱图

3 种自然水体原始光谱图如图 1 所示。3 种自然水体在 220~230 nm 之间有明显吸收峰, 且吸收带在 200~250 nm 之间, 这是由于自然水体中存在硝酸盐等离子以及有机物^[23]。自然水体中固体悬浮

表 1 不同过滤条件下 3 种自然水体浊度
Table 1 Turbidity of three kinds of natural water under different filtration conditions NTU

水体类型 Water type	未过滤 Unfiltered	40 μm 纱布 40 μm gauze	5 μm 滤膜 5 μm filter membrane	0.45 μm 滤膜 0.45 μm filter membrane
池塘水 Pond water	18.34	14.51	2.73	1.57
农田水 Farmland water	23.04	20.13	1.67	0.28
河涌水 Canal water	52.48	39.00	1.03	0.30

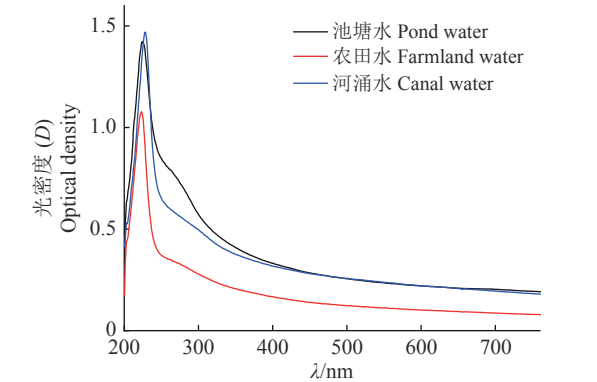


图 1 3 种自然水体原始光谱

Fig. 1 Original spectra of three kinds of natural water

物和杂质的光散射引发的浊度干扰导致光谱曲线整体抬升^[24]。由表 1、图 1 可知,河涌水原始浊度远大于池塘水浊度,但光谱曲线却有相近的基线抬升量;农田水浊度大于池塘水浊度,但基线抬升量却相反。这表明自然水体中不同物质光散射所引起的浊度干扰也是不同的。

2.3 甲基对硫磷溶液光谱图

甲基对硫磷在纯净水中不同质量浓度梯度的吸收光谱如图 2 所示,当甲基对硫磷质量浓度在 0.1~3.0 mg/L 时,纯净水-甲基对硫磷溶液光谱在 204、215 和 275 nm 左右有 3 个特征波峰;当甲基对硫磷质量浓度在 3.1~6.0 mg/L 时,204 nm 左右的第一特

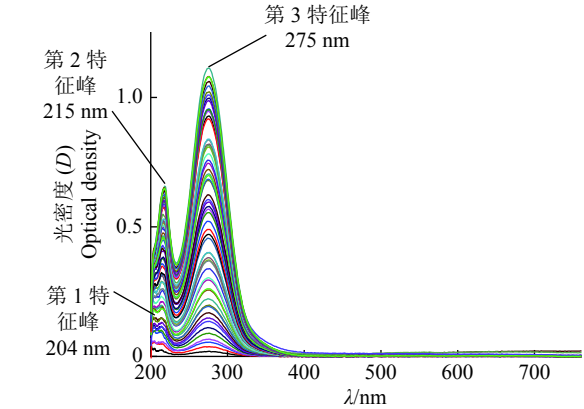


图 2 60 种不同质量浓度 (0.1~6.0 mg·L⁻¹) 纯净水-甲基对硫磷溶液光谱

Fig. 2 Spectra of pure water-methyl parathion solutions with 60 different mass concentrations of 0.1~6.0 mg·L⁻¹

征波峰消失,第二特征峰和第三特征峰位置未发生改变。

池塘水-甲基对硫磷溶液、农田水-甲基对硫磷溶液、河涌水-甲基对硫磷溶液不同质量浓度梯度的原始光谱图以及不同过滤条件下溶液光谱图见图 3~5。无论浓度高低,甲基对硫磷溶液在自然水体中的紫外-可见光谱在 204 nm 处均无特征峰。不同过滤条件处理前后,甲基对硫磷溶液光谱中的 2 个特征波峰位置均分布在 225 和 275 nm 左右。溶液的光密度值均未超过 2.0,整体光谱曲线未出现饱和现象。

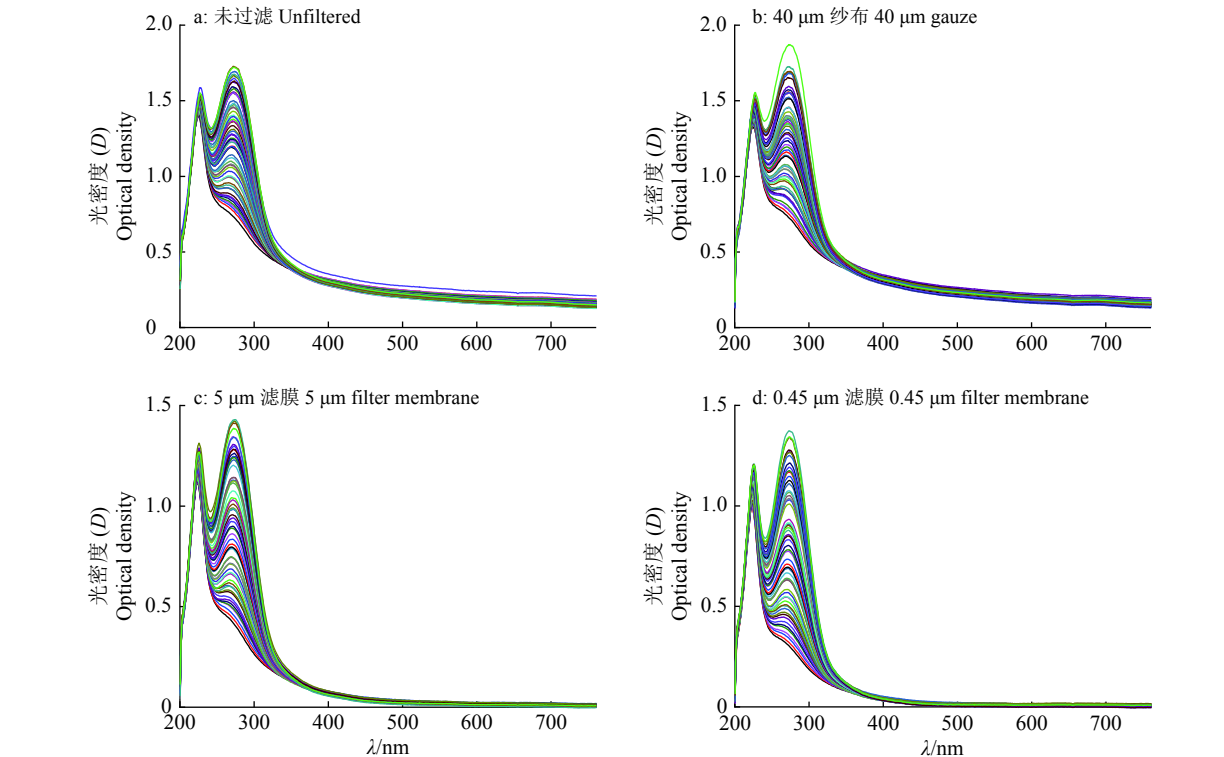


图 3 不同过滤条件下 60 种不同质量浓度 (0.1~6.0 mg·L⁻¹) 池塘水-甲基对硫磷溶液光谱

Fig. 3 Spectra of pond water-methyl parathion solutions with 60 different mass concentrations of 0.1~6.0 mg·L⁻¹ under different filtration conditions

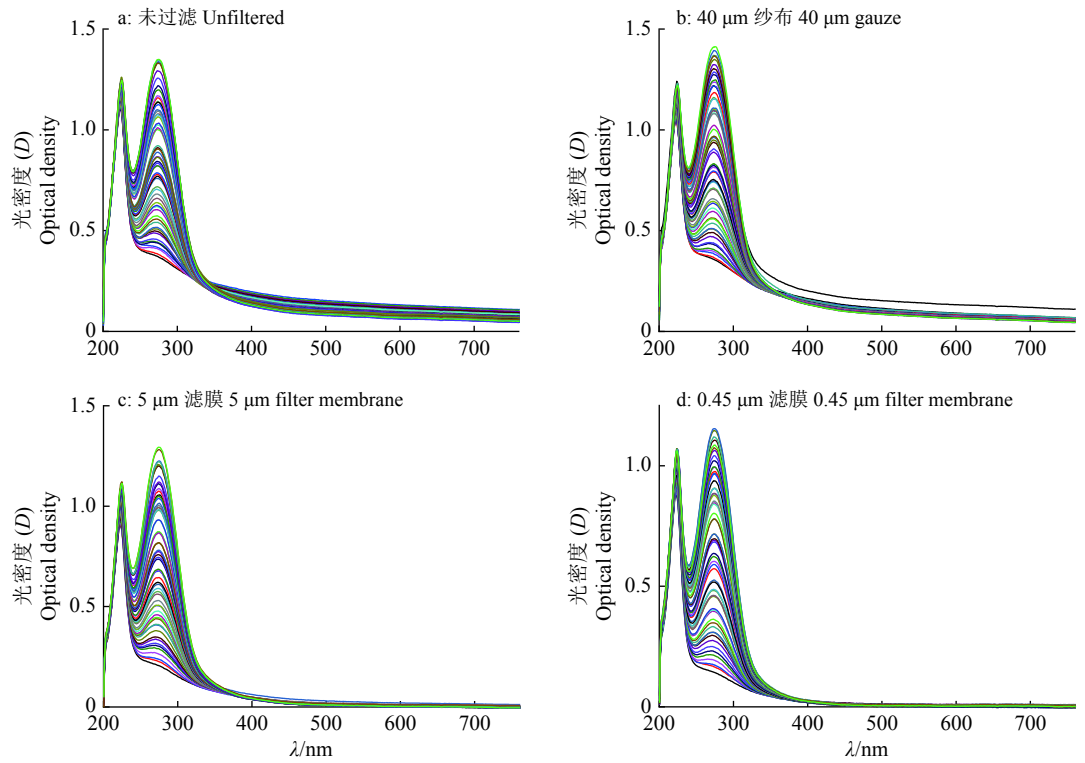


图 4 不同过滤条件下 60 种不同质量浓度 (0.1~6.0 mg·L⁻¹) 农田水-甲基对硫磷溶液光谱

Fig. 4 Spectra of farmland water-methyl parathion solutions with 60 different mass concentrations of 0.1–6.0 mg·L⁻¹ under different filtration conditions

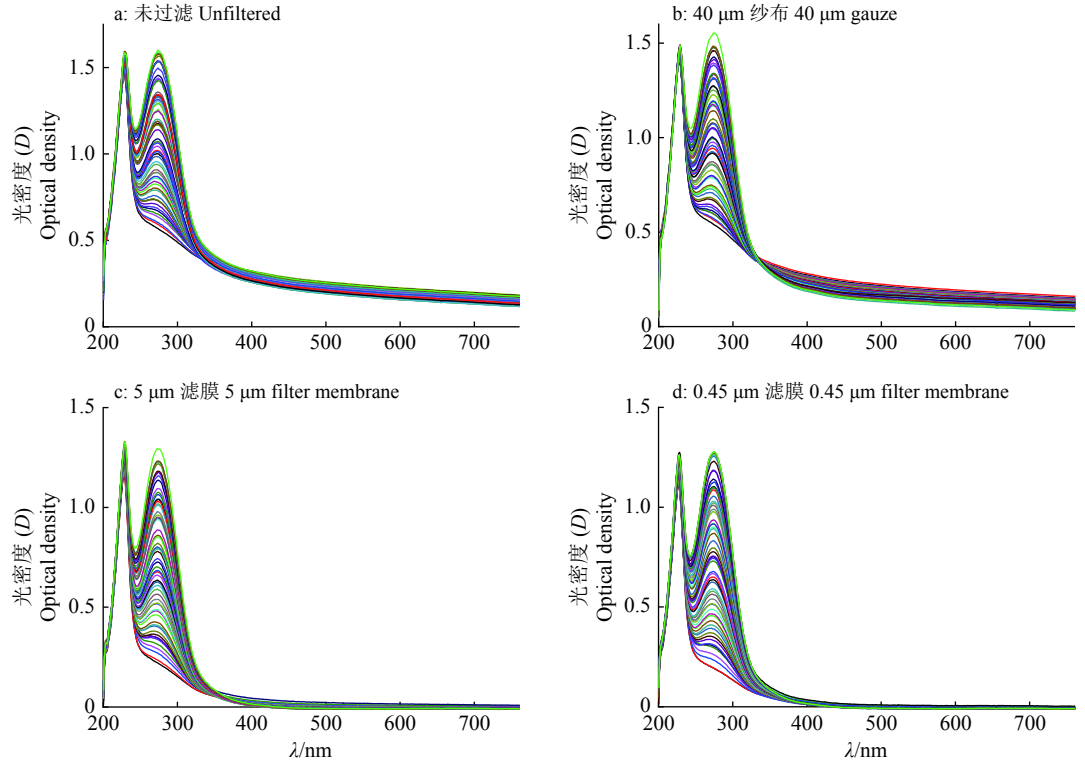


图 5 不同过滤条件下 60 种不同质量浓度 (0.1~6.0 mg·L⁻¹) 河涌水-甲基对硫磷溶液光谱

Fig. 5 Spectra of canal water-methyl parathion solutions with 60 different mass concentrations of 0.1–6.0 mg·L⁻¹ under different filtration conditions

纯净水/自然水体-甲基对硫磷质量溶液在 275 nm 处甲基对硫磷质量浓度与光密度的线性拟合图见图 6。在 3 种自然水体中, 甲基对硫磷质量浓度和光密度仍有较好的线性关系, 符合朗伯-比尔定律, 与在纯净水

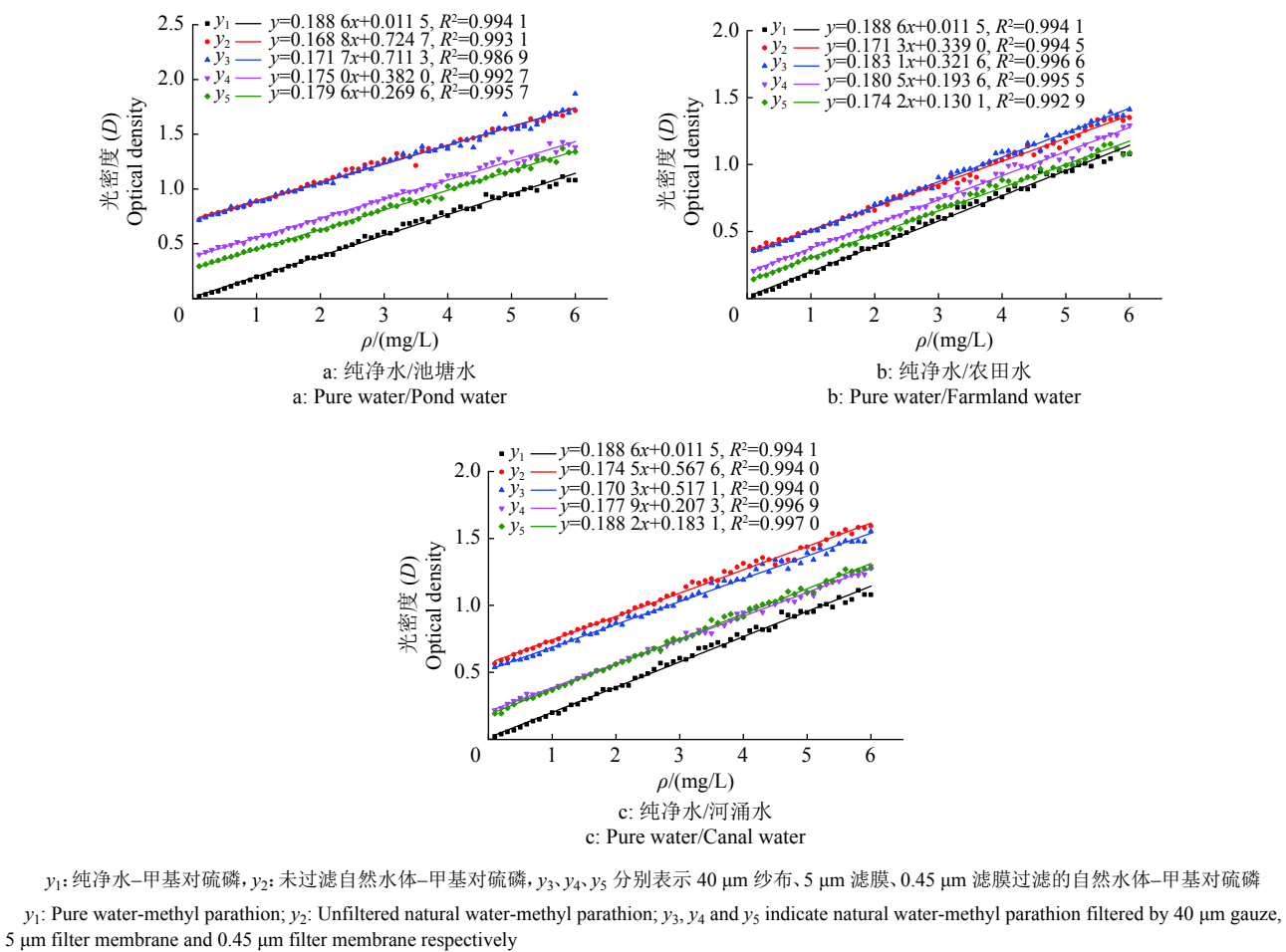


图 6 甲基对硫磷质量浓度与光密度的线性拟合图

Fig. 6 Linear fitting graphs of methyl parathion mass concentration and optical density

中的线性关系能够保持一致。整体上看, 过滤后的自然水体-甲基对硫磷溶液中质量浓度与光密度的线性关系优于未过滤的。图 6b 中, 在高质量浓度段, 未过滤的甲基对硫磷溶液光密度低于纱布过滤后光密度, 其原因是试验过程中未过滤农田水里的泥沙易发生沉淀, 导致测量时光谱基线下降。

结合图 3~6 可知, 通过不同过滤条件过滤之后, 自然水体-甲基对硫磷溶液光谱的基线有不同程度的下降, 其中使用 5 μm 和 0.45 μm 滤膜过滤后整体光谱基线下降最多; 因为 2 种滤膜过滤掉了水体中绝大多数的悬浮物和杂质, 使浊度引起的散射等减少, 溶液透光性增加。光谱基线的下降使光谱整体光密度值降低, 使用小孔径的滤膜过滤使甲基对硫磷溶液过滤后的光谱曲线效果变好, 基本消除了基线的漂移和抬升, 增强了质量浓度与光密度之间的线性关系。

2.4 不同过滤条件下甲基对硫磷-CARS-PLS 预测模型

不同过滤条件下甲基对硫磷-CARS-PLS 模型预测结果见表 2。未过滤前甲基对硫磷溶液在池塘

水、农田水和河涌水中的光谱模型的 RPD 均大于 3, R^2_p 均高于 0.98, 且 RMSEP 最高为 0.144 1、最低为 0.091 4, 表明模型的预测性能均较高。

经过不同过滤条件过滤后的自然水体-甲基对硫磷溶液光谱模型的 RPD 均远大于 3, R^2_p 均大于 0.99, RMSEP 均小于 0.14, 表明经过不同过滤条件过滤后的甲基对硫磷溶液模型均可用来做定量分析且模型预测精度高, 并且过滤增强了甲基对硫磷溶液光谱中质量浓度与光密度的线性关系 (图 6), 从而加强了模型的预测能力。

未过滤和纱布过滤后的自然水体-甲基对硫磷溶液光谱模型具有较好的模型系数, 但光谱中存在大量杂质干扰。使用 5 μm 滤膜过滤的甲基对硫磷溶液光谱模型均优于未过滤的自然水体-甲基对硫磷溶液, 模型具有较高预测能力, 同时模型中的干扰也较少。使用 0.45 μm 滤膜过滤后的甲基对硫磷溶液光谱模型均优于使用 40 μm 纱布过滤后溶液的光谱模型, 且光谱模型基本排除了浊度带来的干扰, 但使用 0.45 μm 滤膜过滤

表 2 不同过滤条件下甲基对硫磷-CARS-PLS 模型预测结果

Table 2 Prediction results of methyl parathion-CARS-PLS model under different filtration conditions

水体类型 Water type	过滤条件 Filter condition	波长变量数 Number of wavelength variable	LVs	校正集		预测集		
				Calibration set		Prediction set		
				R^2_C	RMSE _C	R^2_P	RMSE _P	RPD
池塘水-甲基对硫磷溶液 Pond water-methyl parathion solution	未过滤	12	9	0.995 4	0.106 1	0.993 2	0.144 1	12.582 1
	Unfiltered							
	40 μm 纱布	202	2	0.991 0	0.160 0	0.997 4	0.072 9	20.208 9
	40 μm gauze							
	5 μm 滤膜	112	2	0.992 3	0.155 5	0.993 8	0.083 6	13.098 7
农田水-甲基对硫磷溶液 Farmland water-methyl parathion solution	5 μm filter membrane							
	0.45 μm 滤膜	98	4	0.996 9	0.100 4	0.998 9	0.046 4	31.365 7
	0.45 μm filter membrane							
	未过滤	21	2	0.998 0	0.079 5	0.988 1	0.117 2	9.517 0
	Unfiltered							
河涌水-甲基对硫磷溶液 Canal water-methyl parathion solution	40 μm 纱布	31	5	0.995 5	0.106 9	0.993 7	0.130 2	13.032 3
	40 μm gauze							
	5 μm 滤膜	11	2	0.994 9	0.121 7	0.996 8	0.090 0	18.331 7
	5 μm filter membrane							
	0.45 μm 滤膜	81	4	0.997 3	0.090 9	0.995 2	0.094 2	14.953 2
	0.45 μm filter membrane							
	未过滤	8	5	0.996 1	0.106 5	0.996 7	0.091 4	18.046 7
	Unfiltered							
	40 μm 纱布	51	6	0.996 1	0.102 8	0.994 7	0.125 8	14.196 8
	40 μm gauze							
	5 μm 滤膜	10	2	0.997 6	0.079 6	0.997 3	0.088 3	19.798 7
	5 μm filter membrane							
	0.45 μm 滤膜	33	3	0.997 8	0.079 7	0.995 9	0.105 4	16.201 4
	0.45 μm filter membrane							

操作较复杂且耗时最长。

3 结论

- 1) 3 种自然水体中的悬浮物和藻类的大小多分布在 5~40 μm 之间, 不同水体中的悬浮物产生的浊度对光谱基线抬升的影响也不同。不同过滤条件对浊度有较大影响。
- 2) 无论质量浓度高低, 甲基对硫磷在 3 种自然水体中的光谱图只有 2 个特征峰, 位于 225 和 275 nm 左右。不同过滤条件不会改变甲基对硫磷的特征峰位置, 但会降低溶液光谱曲线的基线。
- 3) 整体上看, 过滤增强了甲基对硫磷质量浓度与光密度间的线性关系。过滤后的自然水体-甲基对硫磷溶液光谱模型均有较高的预测精度, 可用于定量分析。本文采用的 3 种过滤条件中, 5 μm 滤膜过滤效果最佳, 能够去除水体中绝大部分固体悬浮物所引起的浊度干扰, 同时有机磷农药光谱模型也具有较高的预测精度。
- 4) 本文采用物理手段 (不同过滤条件) 滤除自

然水体中的固体悬浮物, 减少水体中浊度对光谱采集的影响, 过滤之后的甲基对硫磷农药模型更适合实际应用检测。该研究为采用紫外-可见吸收光谱法现场快速检测自然水体中有机磷农药浓度的预处理方法提供了理论依据。

参考文献:

[1] 陈建义, 谢林伸, 朱婷婷, 等. 三类水体中 7 种有机磷农药国标测试方法的整合优化[J]. 环境卫生学杂志, 2020, 10(6): 597-601.

[2] 刘仁杰, 赵悦, 王玉华, 等. 有机磷农药残留现状及去除方法的研究进展[J]. 食品工业, 2019, 40(9): 299-302.

[3] 王丽娟. 水环境中有机磷农药对水生动物和人类的影响及其检测[J]. 福建水产, 2015, 37(4): 338-344.

[4] 王冬伟, 刘畅, 周志强, 等. 新型农药残留快速检测技术研究进展[J]. 农药学学报, 2019, 21(Z1): 852-864.

[5] LANGERGRABER G, FLEISCHMANN N, HOFSTADTER F. A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater[J]. [Water Science and Technology](#), 2003, 47(2): 63-71.

[6] WU X, BIAN X, LIN E, et al. Weighted multiscale support vector regression for fast quantification of vegetable oils in edible blend oil by ultraviolet-visible spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342: 128245. doi: 10.1016/j.foodchem.2020.128245.

[7] JIANG Y, LI C, NGUYEN X, et al. Qualification of FTIR spectroscopic method for protein secondary structural analysis[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2011, 100(11): 4631-4641.

[8] 丘家杵, 阮萍, 雍军光, 等. 健康人血红蛋白紫外可见吸收光谱和 FTIR 光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(5): 1425-1430.

[9] 黄鑫, 黄智峰, 陈学萍, 等. 紫外可见光谱快速测定水中硝酸盐氮[J]. *净水技术*, 2017, 36(3): 111-114.

[10] 刘雪梅, 章海亮. 基于 LS-SVM 紫外可见光谱检测水产养殖水体 COD 研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(10): 2804-2807.

[11] 杨琼, 胡蓉, 张书然, 等. 近红外光谱法同时测定废水中化学需氧量和生化需氧量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2010, 46(3): 266-269.

[12] 甄欢仪, 马瑞峻, 陈瑜, 等. 基于 CARS 和 K-S 的马拉硫磷农药浓度吸收光谱预测模型研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(5): 1601-1606.

[13] 马瑞峻, 张亚丽, 陈瑜, 等. 基于特征波段的高光谱技术检测水体中毒死蜱浓度的实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(3): 923-930.

[14] 刘翠玲, 隋淑霞, 吴静珠, 等. 近红外光谱技术检测溶液中毒死蜱含量试验[J]. *农业机械学报*, 2009, 40(1): 129-131.

[15] GU C, XIANG B, XU J. Direct detection of phoxim in water by two-dimensional correlation near-infrared spectroscopy combined with partial least squares discriminant analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 97: 594-599.

[16] 吴德操, 魏彪, 汤戈, 等. 基于 Mie 散射的水体紫外-可见光谱浊度干扰补偿[J]. *光学学报*, 2017, 37(2): 356-363.

[17] 代芬, 车欣欣, 彭斯冉, 等. 近红外漫透射光谱快速无损鉴别家蚕种茧壳内蚕蛹雌雄[J]. *华南农业大学学报*, 2018, 39(2): 103-109.

[18] GALVÃO R K H, ARAUJO M C U, JOSÉ G E, et al. A method for calibration and validation subset partitioning[J]. *Talanta*, 2005, 67(4): 736-740.

[19] 黄英来, 孟诗语, 赵鹏, 等. 近红外光谱的古筝面板用木材等级识别研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(3): 723-729.

[20] LI H, LIANG Y, XU Q, et al. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 648(1): 77-84.

[21] YU K, ZHAO Y, LIU Z, et al. Application of visible and near-infrared hyperspectral imaging for detection of defective features in loquat[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2014, 7(11): 3077-3087.

[22] ALLORY V, CAMBOU A, MOULIN P, et al. Quantification of soil organic carbon stock in urban soils using visible and near infrared reflectance spectroscopy (VNIRS) in situ or in laboratory conditions[J]. *the Science of the Total Environment*, 2019, 686: 764-773.

[23] 陈朋, 严宪泽, 韩洋洋, 等. 基于 PCA 和 BP 神经网络的硝酸盐氮浓度检测方法[J]. *应用光学*, 2020, 41(4): 761-768.

[24] 汤斌, 魏彪, 吴德操, 等. 一种紫外-可见光谱法检测水质 COD 的浊度影响实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3020-3024.

【责任编辑 李庆玲】