

偏最小二乘法同时测定邻、间、对硝基苯酚

李 华, 张雅雄, 张四纯, 田 敏

(西北大学 分析科学研究所, 陕西 西安 710069)

摘要: 将偏最小二乘法(PLS)用于紫外可见光度分析, 同时测定邻、间、对硝基苯酚 3 组分同分异构体的混合物, 并考察了波长对计算精度的影响, 偏最小二乘法与卡尔曼滤波法相比, 具有快速、准确和适应性广等特点。

关键词: 化学计算学; 硝基苯酚; 紫外-可见分光光度法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-274X(2001)03-0220-03

在光度分析领域, 借助化学计量学进行多组分的同时测定, 是颇受人们关注的研究工作^[1-6]。同分异构体由于具有相似的结构, 在多数情况下, 其紫外-可见光谱严重重叠, 影响其测定。偏最小二乘法(PLS)通过对标准混合物的测量, 利用数学模型, 借助于矩阵的正交分解途径, 将浓度矩阵与量测矩阵分解为一列正交与行正交阵之积, 具有较强的数据解析功能, 可避免矩阵求逆困难, 消除组分间的作用^[7-9]。偏最小二乘法用于吸收峰完全重叠的邻、间、对硝基苯酚 3 组分分析, 结果表明, 方法准确可靠, 操作简便, 为结构类似、又具有光度响应的同分异构体的分析提供了一种方法和手段。

1 方法原理

偏最小二乘法通过对已知标准混合物的测量, 利用数学模型, 借助矩阵正交分解途径, 将具有 m 个组分的 n 个试样的浓度矩阵 C 和 n 个试样在 p 个波长处的吸光度矩阵 A 分解为一列正交阵与行正交阵之积

$$\begin{aligned} C &= F_c L_c + E_c, \\ A &= F_A L_A + E_A, \\ F &= F_A V + E_D. \end{aligned}$$

式中: F_c 和 F_A 分别是具有正交列向量的特征浓度和特征吸收矩阵, L_c 和 L_A 分别是具有正交行向量的浓度载荷和吸光度载荷矩阵, V 是拟合 F_c 和 F_A 的系数

矩阵, E_D 是误差矩阵通过已知试样的吸光度 a_0 , 即可求出未知物的浓度

$$C = a_0 (F_c' A)' V L_c.$$

式中 F_c , L_c 和 A 从标准样品校正集求得。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

UV-250 型紫外可见分光光度计(日本岛津), AST-486/60 型计算机。邻硝基苯酚, 间硝基苯酚, 对硝基苯酚, 氢氧化钠, 甲醇均为分析纯。

移取 4.8 mL 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液于 100 mL 容量瓶中, 并用体积分数为 2% 的甲醇溶液定容, 此为参比溶液。

2.2 实验方法

取一定量的邻硝基苯酚、间硝基苯酚和对硝基苯酚于 250 mL 容量瓶, 加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液 30 mL 和少量体积分数为 2% 甲醇溶液后, 并用 2% 甲醇溶液定容, 在 200~500 nm 波长范围内(间隔 2 nm)扫描, 得各组分及混合物的吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 紫外吸收光谱

分别取适量各组标准溶液, 用 2% 甲醇溶液稀释至刻度, 以参比溶液为参比; 按实验方法绘制

收稿日期: 2000-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20075021); 陕西省教委重点科研计划资助项目(99JK006)

作者简介: 李 华(1962-), 男, 陕西商州人, 西北大学教授, 从事化学计量学和过程分析化学研究。

200~500 nm 吸收光谱图,以 2 nm 间隔自动采集测定波长及吸光度数据(图 1)。

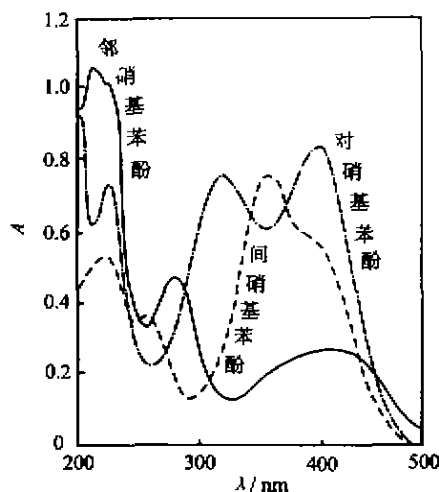


图 1 硝基苯酚的紫外可见吸收光谱

Fig. 1 The UV absorption spectrum of nitrophenol mixtures

3.2 校正集浓度和误差表示

基于体系 3 组分的各自线性范围及混合体系浓度的变化范围,分别选择邻、间和对硝基苯酚的质量浓度为 3, 5, 5 $\mu\text{g/mL}$; 5, 15, 10 $\mu\text{g/mL}$; 10, 5, 15

$\mu\text{g/mL}$; 10, 10, 10 $\mu\text{g/mL}$; 15, 3, 5 $\mu\text{g/mL}$ 的 5 组混合标样作校正集。

对于多组分分析,用单个样品的结果误差不能完全表示结果的好坏。为此,定义均方根偏差为判别整体结果准确度的标准。

$$S = \left[\frac{\sum (C - C_s)^2}{N} \right]^{1/2}$$

式中: C 为计算浓度, C_s 为加入浓度, N 为样品个数, 具有最小均方根偏差 S 的计算方法为最佳。

3.3 波长范围对计算结果的影响

对所研究的 3 组分体系,各吸收光谱几乎完全重叠,本文选取两种不同波长 320~460 nm 和 240~340 nm 范围进行计算,结果见表 1。从最小均方根偏差可以看出,第一种波长范围计算结果明显优于第二种波长范围,这是因为第一种波长范围 3 组分吸收光谱的重叠程度要比第二种波长范围小,其吸收光谱的变化较为平缓,能减小仪器波长选择造成的吸光度测量误差,使测定结果更为准确。因此,应尽量选取各组分重叠程度较小又能反映其变化规律的波段进行计算。

表 1 用偏小二乘法在 320~460 nm (240~340 nm) 测定合成样

Tab. 1 The calculated results of synthetic by PLS method 320~460 nm (240~340 nm)

序 号	硝基苯酚加入量/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$			硝基苯酚计算值/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$					
	邻	间	对	邻	间	对	邻	间	对
1	15.00	15.00	15.00	15.49	(17.36)	14.41	(14.37)	14.87	(10.97)
2	20.00	5.00	5.00	20.68	(20.53)	5.36	(5.51)	5.35	(4.78)
3	5.00	20.00	10.00	5.85	(6.80)	18.85	(17.66)	9.59	(8.65)
4	5.00	5.00	10.00	4.65	(4.31)	5.82	(6.48)	9.79	(9.20)
5	5.00	10.00	15.00	4.70	(5.87)	10.08	(10.42)	14.75	(12.74)
6	10.00	10.00	5.00	9.85	(10.32)	10.38	(9.99)	4.75	(4.97)
7	10.00	5.00	10.00	9.82	(9.53)	5.57	(6.37)	10.05	(7.93)
8	15.00	5.00	10.00	13.89	(15.54)	5.37	(5.35)	10.29	(10.29)
9	15.00	10.00	5.00	16.00	(16.88)	10.49	(10.16)	4.72	(4.14)
10	5.00	10.00	20.00	6.05	(6.45)	10.00	(10.61)	19.35	(16.42)
11	10.00	10.00	10.00	10.90	(10.98)	9.49	(9.48)	10.00	(9.38)
12	10.00	15.00	5.00	11.45	(11.87)	14.35	(13.05)	4.68	(5.78)
平均回收率/%				105.10	(110.79)	102.73	(105.99)	98.45	(98.45)
S 值				0.76	(1.32)	0.58	(1.18)	0.31	(1.93)

3.4 与卡尔曼滤波法比较

320~460 nm 波段范围内卡尔曼滤波分光光度法计算结果列于表 2 中,从表中值可以看出,偏小二乘法的误差明显比卡尔曼滤波分光光度法小。这是因为,当多个组分混合时,它们之间可能会产生相

互作用,使其性质和各组分单独存在时不一样,而偏小二乘法的校准试样,恰好反映了各组分相互作用的情况。因此,对于组分间相互干扰严重,各组分吸收峰完全重叠的情况,偏小二乘法计算结果明显优于卡尔曼滤波法,表明其具有更广泛的适应性。

表 2 用卡尔曼滤波法所得合成样品分析结果(320~460 nm)

Tab. 2 The calculated results of synthetic by Kalman filtering method(320~460 nm)

序 号	硝基苯酚加入量(计算值)/ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$					
	邻		间		对	
1	15.00	(14.62)	15.00	(15.51)	15.00	(14.73)
2	20.00	(18.45)	5.00	(4.72)	5.00	(5.25)
3	5.00	(5.65)	20.00	(19.83)	10.00	(9.95)
4	5.00	(4.02)	5.00	(4.96)	10.00	(10.04)
5	5.00	(4.80)	10.00	(10.02)	15.00	(15.26)
6	10.00	(7.25)	10.00	(9.19)	5.00	(5.64)
7	10.00	(8.37)	5.00	(4.78)	10.00	(10.21)
8	15.00	(14.08)	5.00	(4.89)	10.00	(10.10)
9	15.00	(13.22)	10.00	(9.71)	5.00	(5.24)
10	5.00	(3.76)	10.00	(12.13)	20.00	(17.52)
11	10.00	(10.63)	10.00	(10.10)	10.00	(9.78)
平均回收率/%	90.98		100.10		100.79	
S 值	1.36		0.69		0.79	

中,不仅分析结果准确,而且过程简单,运算快速,是解决实际生产问题,实现联机自动分析的一种有利的工具。

4 结 论

偏最小二乘法在多组分混合体系的同时测定

参考文献:

- [1] 王保宁,李占双.分光光度法同时测定两个干扰组分的研究[J].化学学报,1983,43(8):709-714.
- [2] 汤桂娜,孔宏伟,王保宁.比光谱-导数-紫外分光光度法同时测定水中硝酸根和亚硝酸根[J].分析化学,1996,24(3):269-273.
- [3] 李 华,孙心齐.偏最小二乘分光光度法同时测定烟草萃取物中的烟碱和苯[J].分析化学,1992,20(11):1324-1326.
- [4] 李 华,李德亮,叶文玉,等.卡尔曼滤波分光光度法同时测定钢中钛和钼[J].分析化学,1993,21(2):218-220.
- [5] 李 华,孙心齐,杨福来.烟草萃取物中的烟碱和苯紫外导数光谱测定[J].应用化学,1992,9(5):110-112.
- [6] LI Hua, XU Lu, SU Qiang. Quantitative structure-activity relationships for color reagents and their color reactions with ytterbium using regression analysis and computational neural networks[J]. Anal Chim Acta, 1996, 321, 97-103.
- [7] OTTO M, WEGSCHEIDER W. Spectrophotometric multicomponent analysis applied to trace metal determinations[J]. Anal Chem, 1985, 57(1):63-69.
- [8] 李志良,石乐明,李梦龙,等.化学计量学在我国光度分析中的进展[J].分析化学,1990,18(6):588-595.
- [9] 郭纯孝,段忆翔,戴国忠,等.偏最小二乘法用于铽、钍、钷的同时测定[J].高等学校化学学报,1993,14(7):911-913.

(编 辑 杨丙雨)

Simultaneous spectrophotometric determination of nitrophenol isomer mixtures by partial least-squares method

LI Hua, ZHANG Ya-xiong, ZHANG Si-chun, TIAN Min

(Institute of Analytical Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Partial Least-squares (PLS) method is applied to simultaneous determination of *o*-nitrophenol, *m*-nitrophenol and *p*-nitrophenol isomer mixture. The accuracy of calculation is studied by changing the range of wavelength. The results of PLS are more accurate and reliable compared with those of Kalman filtering method.

Key words: chemometrics; nitrophenol; UV-spectrophotometry