

LM-BP 神经网络应用于光度法同时测定 邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚三组分

开小明¹, 沈玉华², 张谷鑫¹, 谢安建²

1. 安庆师范学院化学系, 安徽 安庆 246011
2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039

摘要 应用神经网络原理, 以 Levenberg-marquardt back propagation(LM-BP)算法, 对光谱严重重叠的邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚 3 组分进行同时测定。挑选 283.5, 279.5, 276.5 nm 处 3 波长为 3 种苯二酚的测量波长, 按正交设计表 $L_{25}(5^6)$ 配置 25 组标准混合溶液, 对 3 种苯二酚进行训练, 平均平方误差 (MSE) 达到最小值 0.083 114 3; 同时预测了模拟混合样本中的邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚含量, 3 种苯二酚异构体在低浓度时误差稍大, 绝大部分分析结果相对误差小于 5%, 特别是对吸收光谱严重重叠的邻苯二酚、间苯二酚有令人满意的分析结果。

主题词 神经网络; LM-BP 算法; 多组分同时测定; 分光光度法; 邻苯二酚; 间苯二酚; 对苯二酚
中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)12-2070-03

酚类化合物是一类重要的化工原料, 同时也是一类广泛存在、毒性较大的有机物。由于酚类的致毒机理、环境行为有所不同, 人们需要测定不同酚的具体含量以代替总量测定^[1]。邻苯二酚(pyrocatechol, CAT)、间苯二酚(resorcinol, RES)、对苯二酚(hydroquinone, HYD)是苯二酚的 3 种位置异构体, 由于这 3 种酚为同分异构体, 其官能团的化学及物理性质十分相似, 其在紫外区域的最大吸收波长相近, 给定量分析带来困难, 因而难以用常规的化学或物理方法分离及同时定量测定。目前常用的分析方法一般是先用色谱法将它们分离, 然后再进行测定, 关于这方面研究也有一些报道^[2, 3]。

通过各种数学处理方法, 用光度法测定酚类已引起人们广泛的兴趣^[4-8]。神经网络法在分析化学中的应用日益受到分析工作者的重视, 是多元校正和分辨较好的方法之一, 其中的误差反传多层前向网络(BP-ANN)具有很强的非线性建模能力^[9]。本研究应用神经网络原理, 通过 Levenberg-marquardt back propagation(LM-BP)算法对光谱严重重叠的邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚 3 组分进行同时测定。在 240~320 nm 的范围内, 挑选 3 个波长处的吸光度值作为网络特征参数, 并通过正交设计安排样本训练。预测模拟混合样本中 3 种苯二酚异构体的含量, 均获得令人满意的

结果。

1 神经网络构造

采用 3 层 LM-BP 神经网络, 网络有 3 个输入, 分别对应 3 个选定波长的吸光度, 含一个隐含层, 神经元数为 3, 传输函数为线性 Purelin, 输出层含 3 个神经元, 分别对应 3 个苯二酚的含量, 传输函数为线性 Purelin。神经网络构造如图 1 所示。程序根据 LM-BP 网络模型和批处理改进算法^[10, 11], 以 MATLAB 语言编制程序, 并在 PIV 微机上完成运算。

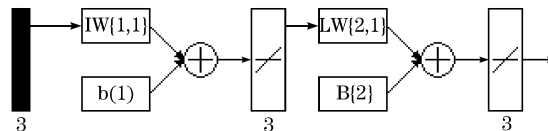


Fig. 1 The neural network model

试验时按正交设计表 $L_{25}(5^6)$ 配置 25 组标准混合溶液 (分别加入 3 种苯二酚标准溶液体积 1~5 mL) 训练神经网络; 再配置 6 个模拟样本, 以检验神经网络的可行性, 模拟样本中混合物含量见表 1。在预定的波长测吸光度, 然后用神经网络训练和预测。

收稿日期: 2004-05-17, 修订日期: 2004-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(20031010)和安徽省教育厅科研基金(2001kj163)资助项目

作者简介: 开小明, 1962 年生, 安庆师范学院化学系教授

Table 1 The contents of simulation samples($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

编号	1	2	3	4	5	6
邻苯二酚	8	16	32	40	16	24
间苯二酚	16	8	8	32	40	24
对苯二酚	8	32	24	8	16	40

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV2501PC 分光光度计(日本岛津公司); 联想 PIV 计算机; Matlab6.1 应用软件。

邻、间和对苯二酚标准溶液: 储备液为 $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 试验时稀释为 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的工作溶液; 缓冲溶液: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 缓冲溶液; 其他试剂均为分析纯; 实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

移取一定量的邻、间和对苯二酚标准溶液于 25mL 容量瓶中, 加 2.0 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 缓冲溶液, 加水定容, 摇匀, 用 1 cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 在预定的波长测吸光度值。

3 结果与讨论

3.1 吸收光谱与测定波长的确定

按实验方法, 在 25 mL 容量瓶中分别加入 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的邻、间和对位苯二酚标准溶液 2 mL, 用试剂空白为参比, 吸收光谱如图 2, 由图 2 可知, 3 种苯二酚在 240~320 nm 范围内光谱严重重叠, 特别是邻、间位苯二酚; 邻、间和对位苯二酚的最大吸收波长分别为 275, 273 和 288 nm。

3.2 酸度条件的选择及稳定时间

试验表明, 在碱性条件下, 它们以阴离子形式存在, 邻、间苯二酚的吸收较弱, 且对苯二酚很不稳定; 而在酸性缓冲溶液下, 3 者均有较强吸收且较稳定。本实验选用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc- $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 缓冲溶液控制体系的酸度, 缓冲溶液用量超过 0.5 mL 吸光度即基本不变, 试验中加入 2 mL 缓冲溶液。

一般文献认为酚类化合物均易被氧化, 因此必须对标准溶液配置后的稳定时间进行考察。在室温时于实验条件下, 试验表明, 所配制标准溶液在 11 d 后吸光度基本不变, 说明苯二酚在弱酸性缓冲溶液中非常稳定。

3.3 测量波长的选择

3 种苯二酚在 240~320 nm 范围内光谱严重重叠, 特别

是邻、间苯二酚。因此正确选择波长的位置测定 3 样本的吸光度值就显得尤为重要, 波长选择得好, 其抗干扰能力强, 才能保证其测定结果具有良好的重现性和准确性。试验发现, 测量波长的选择对邻、间苯二酚测量准确度影响很大, 为此将图 2 中邻苯二酚的吸收曲线减去间苯二酚的吸收曲线, 所得曲线 4 在 283.5 和 276.5 nm 有最大值, 在 279.5 nm 有最小值, 当然这种极值所在波长位置是与组分的浓度有关。由于在 283.5, 279.5, 276.5 nm 处 3 种苯二酚的摩尔吸光系数数值都比较大, 因此选择此 3 波长为测量波长。

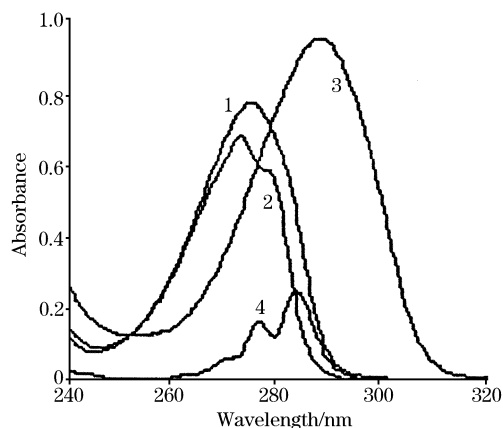


Fig. 2 Absorption spectra of 1, Pyrocatechol; 2, Resorcinol; 3, Hydroquinone; 4, Curve 1—curve 2

3.4 网络模型参数的设定及预测结果

试验发现, 隐含层传输函数如采用 Logsig 或 Tansig 都不合适, 训练结果误差(MSE)大; 隐含层神经元数超过 3 为 4 时, (MSE)可以达到零, 但模拟样本预测结果很差, 所以网络选择 3 个隐含层神经元数, 传输函数为线性 Purelin, 动量 $\mu = 0.001$; 网络经过低于 20 次训练(大部分 14 次), (MSE)达到最小值 0.083 114 3。模拟样本预测结果的相对误差见表 2。

Table 2 The relative errors of analytical results of simulation samples(%)

编号	1	2	3	4	5	6
邻苯二酚	-0.85	2.10	-1.02	-0.15	-2.79	-1.94
间苯二酚	0.75	-5.22	1.40	-0.91	0.09	-0.84
对苯二酚	3.81	0.50	0.24	2.52	3.23	1.35

由表 2 可见, LM-BP 网络是一种有效实用的多元校正方法, 具有训练速度快, 稳定可靠等优点, 有望成为多组分分析的有效方法之一。本文还参考了文献[10, 11]。

参 考 文 献

- [1] SUN Jian-qi, WU Hai-long, MO Cui-yun, et al(孙剑奇, 吴海龙, 莫翠云, 等). Chinese Journal of Chromatography(色谱), 2002, 20(5): 385.
- [2] RUAN Guo-hong(阮国洪). Chinese Journal of Environment and Health(环境与健康杂志), 2002, 19(1): 64.
- [3] CUI Hua, HE Cai-xia, ZHAO Gui-wen(崔 华, 贺彩霞, 赵贵文). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(6): 876.
- [4] LIU Ping, SU Yue-zeng(刘 萍, 苏跃曾). Journal of Analytical Laboratory(分析实验室), 1999, 18(1): 50.
- [5] FAN Hua-jun, ZHANG Wei, YAN Rong, et al(范华均, 张 薇, 晏 蓉, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1994, 15(9): 1305.
- [6] LI Hong-xia, ZHANG Jun-jie, TANG Gui-fen(李红霞, 张俊杰, 唐桂芬). Physical Testing and Chemical Analysis(Part B; Chemical Analysis)(理化检验·化学分册), 2000, 36(5): 340.
- [7] LI Zhi-liang, LIU Yi-ming, YU Ru-qin(李志良, 刘一鸣, 俞汝勤). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1989, 10(6): 575.
- [8] CHEN Li-li, JIN Ji-hong, WANG Hong-mei(陈莉莉, 金继红, 王红梅). Chinese Journal of Analytical Science(分析科学学报), 2004, 20(1): 57.
- [9] LIU Ping, LIANG Yi-zeng, WANG Su-guo, et al(刘 平, 梁逸曾, 王素国, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 1997, 55: 386.
- [10] KAI Xiaoming(开小明). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(11): 1412.
- [11] HE Chi-yang, SUN Yi-min, WU Gen-hua, CHEN Rong(何池洋, 孙益民, 吴根华, 陈 荣). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 719.

Spectrophotometric Simultaneous Determination of Pyrocatechol, Resorcinol and Hydroquinone by LM-BP Neural Network

KAI Xiao-ming¹, SHEN Yu-hua², ZHANG Gu-xin¹, XIE An-jian²

1. Chemistry Department of Anqing Normal College, Anqing 246011, China

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China

Abstract By means of artificial neural network and Levenberg Marquardt Back Propagation(LM-BP) train algorithm, the three components of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone were determined simultaneously. The absorption spectra of these three components severely overlap in ultraviolet spectral range. Three wavelengths at 283.5, 279.5 and 276.5 nm were selected for the determination. 25 mixture standard solutions were prepared according to orthogonal projection form $L_{25}(5^6)$. Three kinds of components were trained. Mean Squared Error (MSE) reaching minimum value is 0.083 114 3. Meanwhile the contents of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone in six simulation mixture samples were predicted. The relative errors of the three kinds of components were slightly larger under the low concentration condition, and the mean relative error for most analytical results was less than 5%, especially it is satisfactory for the analytical results of pyrocatechol and resorcinol with severely overlapped absorption spectra.

Keywords Artificial neural network; Back propagation algorithm; Multiple simultaneous determination; Spectrophotometry; Pyrocatechol; Resorcinol; Hydroquinone

(Received May 17, 2004; accepted Aug. 30, 2004)