

# 多元校正-紫外分光光度法 同时测定苯酚和间苯二酚

翟虎 陈小全 邵辉莹

(泰山医学院化学与化工学院物理化学教研室 山东省泰安市长城路中段 271000)

**摘 要** 实验表明苯酚和间苯二酚分别在  $4\text{--}80\mu\text{g}/\text{mL}$  和  $4\text{--}80\mu\text{g}/\text{mL}$  范围内遵守朗伯-比耳定律, 并且两者的吸光度具有较好的加和性, 但二者在  $250\text{--}285\text{nm}$  范围内产生严重的相互干扰。本文利用多元校正中的偏最小二乘法对光谱严重重叠的苯酚和间苯二酚的混合物进行了同时测定, 实现了不经分离同时测定混合试样中的苯酚和间苯二酚, 并利用该方法测定了复方雷琐辛涂剂模拟试样, 试验结果满意, 这表明对于复杂的多组分测量体系, 偏最小二乘法是一种较好的多元校正方法。

**关键词** 苯酚, 间苯二酚, 偏最小二乘法。

中图分类号: O 657. 32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)03-0440-04

## 1 前言

药物复方制剂中常常由于各组分之间干扰严重, 一般采用先分离再测定的方法, 由于分离步骤繁琐, 不但使分析时间过长而且加大了分析误差, 近年来利用化学计量学方法不经分离直接测定多种组分的研究日益增多。文献[1—3]分别采用双波长标准加入法、人工神经网络、主成分回归光度法测定了苯酚和间苯二酚的含量。本文利用化学计量学中的偏最小二乘法(PLS)结合紫外分光光度法, 实现了不经分离同时测定苯酚、间苯二酚, 并与另外两种常用方法 P-矩阵法(P-Matrix)和主成分回归法(PCR)进行了对比, 试验结果显示, 和其他两种方法相比, 偏最小二乘法(PLS)的测定准确度更高。

## 2 偏最小二乘法的基本原理<sup>[4, 5]</sup>

对于白色分析体系, 常用的多元校正方法主要有多元线性回归法、Kalmán 滤波法、矩阵法、主成分回归法和偏最小二乘法。于其他方法相比, 偏最小二乘法在数据处理中有较多优势, 近年来使用越来越广泛。它在对混合物量测矩阵  $Y$  进行正交分解的同时还对浓度矩阵  $C$  进行正交分解, 这样不仅量测矩阵主成分被提取出来, 而且浓度矩阵的主成分也被提取出来。基本原理如下:

$$Y = USV^t = U^* S^* V^{t*} + E_Y = T^* V^{t*} + E_Y$$

$$C = PGQ^t = P^* G^* Q^{t*} + E_C = R^* Q^{t*} + E_C$$

$$t = y_{mn} V^* (V^{t*} V^*)^{-1}$$

$$b = r^t t / (t^t t)$$

$$c_{in} = r Q^{t*}$$

式中:  $Y$  —— 吸光度矩阵;  $S$  ——  $Y$  矩阵的特征值;  $U$  ——  $Y$  矩阵的得分矩阵;  $V^t$  ——  $Y$  矩阵的载荷矩

联系人, 电话: (0538) 6238779; 手机: (0) 13954878485; E-mail: zhaihu88@163.com

作者简介: 翟虎(1970), 男, 山东省泰安市人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事应用化学研究。

收稿日期: 2008-01-14; 接受日期: 2008-02-18

阵;  $U^*$ ——根据主成分数确定的  $Y$  矩阵的得分矩阵;  $V'^*$ ——根据主成分数确定的  $Y$  矩阵的载荷矩阵;  $E_Y$ ——吸光度矩阵分解后的误差;  $C$ ——浓度矩阵;  $G$ —— $C$  矩阵的特征值;  $P$ —— $C$  矩阵的得分矩阵;  $Q'$ —— $C$  矩阵的载荷矩阵;  $P^*$ ——根据主成分数确定的  $C$  矩阵的得分矩阵;  $Q'^*$ ——根据主成分数确定的  $C$  矩阵的载荷矩阵;  $y_{un}$ ——待测样品的吸光度;  $c_{un}$ ——待测样品的浓度;  $b$ ——内部相关矢量;  $E_c$ ——浓度矩阵分解后的误差。

矩阵分解采用非线性迭代偏最小二乘法或奇异值分解法。

### 3 试验部分

#### 3.1 仪器与试剂

苯酚标准溶液 ( $200\mu\text{g}/\text{mL}$ ): 先利用苯酚 (A. R. 南京化学试剂厂) 和二次蒸馏水配制成  $2\text{mg}/\text{mL}$  的贮备液, 然后稀释得到。间苯二酚标准溶液 ( $200\mu\text{g}/\text{mL}$ ) 先利用间苯二酚 (A. R. 成都化学试剂厂) 和二次蒸馏水配制成  $2\text{mg}/\text{mL}$  的贮备液, 然后稀释得到; 缓冲溶液:  $0.5\text{mol}/\text{L}$   $\text{NaAc}-0.5\text{mol}/\text{L}$   $\text{HAc}$ ; 乙醇 (分析纯)。实验用水为二次蒸馏水。

UV-1100 型可见-紫外分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司)。

#### 3.2 试验方法

准确移取一定量的苯酚和间二苯酚标准溶液于  $25\text{mL}$  容量瓶中, 加  $2.0\text{mL}$   $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaAc}-0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  缓冲溶液, 加水定容, 摇匀, 用  $1\text{cm}$  比色皿, 以试剂空白为参比, 从  $250-285\text{nm}$ , 每隔  $1\text{nm}$  测量吸光度。试验数据分别利用 P-矩阵法、主成分回归法和偏最小二乘法进行计算处理, 计算程序采用 Matlab 语言编写。

## 4 结果与讨论

#### 4.1 吸收光谱

测得苯酚和间二苯酚的吸收光谱如图 1, 图 1 表明它们的吸收光谱互相重叠, 在进行光度法测定时, 两组分彼此互相干扰。用经典的光度法难以直接进行单一组分的定量。

#### 4.2 酸度的影响

试验表明, 弱酸性条件下苯酚和间二苯酚具有较强的吸收且比较稳定。本试验利用缓冲溶液控制溶液的酸度。缓冲溶液用量大于  $1\text{mL}$  时, 溶液的吸光度保持不变, 本文选择加入  $2\text{mL}$  缓冲溶液。

#### 4.3 线性范围

经试验确定苯酚和间二苯酚溶液在  $24\text{h}$  内保持吸光度不变, 可以满足测定的需要。线性范围苯酚:  $4-80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 间二苯酚:  $4-80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

#### 4.4 加和性试验

分别测量苯酚和间二苯酚的各波长处的吸光度, 在配制按不同比例混合的两种溶液的混合液, 测定各波长处的吸光度  $A$ , 同时计算各体系在相应波长处的吸光度  $A_0$ , 在测定波长范围内  $|A - A_0|/A_0$  均小于  $0.1$ , 表明体系吸光度加和性较好。

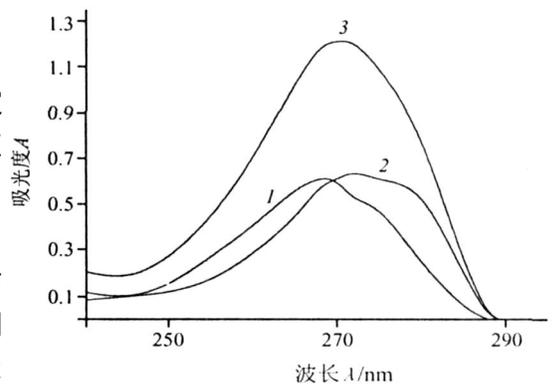


图 1 吸收光谱

1——苯酚; 2——间苯二酚; 3——苯酚+ 间苯二酚混合物。

#### 4.5 混合试样的测定

按正交设计表  $L_9(3)^4$  配制 9 个标准混合溶液作校正组(表 1), 建立校正模型, 分别测定 9 个标准混合溶液在不同波长处的吸光度。对 9 个不同比例的两组分混合物预报(表 2) 组进行测定, 用 P-矩阵法(P-Matrix)、主成分回归法(PCR)、偏最小二乘法(PLS) 进行数据处理, 它们的相对预报误差(RPEs) 和平均回收率列于表 3 中, 结果表明, 对苯酚和间苯二酚两组分混合物的重叠光谱, P-矩阵法(P-Matrix) 的解析能力较差, 不能满足测定精度的要求, 主成分回归法(PCR) 和偏最小二乘法(PLS) 具有更好的解析光谱的能力, 主要原因在于是基于因子分析的多元校正方法, 主成分回归法通过对测量信号(A) 进行主成分提取, 消除了测量信号(A) 的大部分噪音, 将能代表 A 的特征的独立量提取出来, 提高了测定的准确度, 偏最小二乘法(PLS) 不但对测量信号(A) 进行主成分提取, 而且对浓度矩阵也进行主成分提取, 消除了测量信号(A) 大部分噪音和浓度的误差。和主成分回归法(PCR) 相比较, 偏最小二乘法(PLS) 具有更强的提高信息的能力和抗干扰能力, 能有效地克服组分间的交互作用, 因而测定误差更小。

表 1 苯酚、间二苯酚校正组质量浓度组成 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

样品序号	质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	
	苯酚	间苯二酚
1	8 0000	8 0000
2	8 0000	24 0000
3	8 0000	40 0000
4	24 0000	8 0000
5	24 0000	24 0000
6	24 0000	40 0000
7	40 0000	6 0000
8	40 0000	24 0000
9	40 0000	40 0000

表 2 苯酚、间二苯酚预报组质量浓度组成 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

样品序号	质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	
	苯酚	间苯二酚
1	12 0000	9 6000
2	12 0000	19 2000
3	12 0000	36 0000
4	20 0000	9 6000
5	20 0000	19 2000
6	20 0000	36 0000
7	32 0000	9 6000
8	32 0000	19 2000
9	32 0000	36 0000

表 3 不同化学计量学方法对模拟样品中苯酚和间二苯酚浓度的预报结果 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

样品序号	P-矩阵法		PCR 预报值		PLS 预报值	
	苯酚	间苯二酚	苯酚	间苯二酚	苯酚	间苯二酚
1	12 5589	10 0652	12 4757	9 9164	12 3263	9 8901
2	11. 6574	19. 7854	11. 7570	19. 7427	11. 7798	19. 7519
3	11. 8452	35. 3735	11. 6532	35. 3925	11. 6203	35. 7248
4	21. 4856	9. 7874	20. 9891	9. 7311	20. 7783	9. 7019
5	19. 7453	18. 4531	19. 7967	18. 5505	19. 8413	18. 5698
6	21. 0965	36. 9418	20. 8326	36. 7793	20. 5416	36. 7918
7	32. 9568	9. 9968	32. 7848	9. 9048	32. 7611	9. 8292
8	32. 4452	18. 8025	32. 5539	18. 9691	32. 3937	18. 9875
9	30. 7962	37. 1476	31. 2315	36. 9887	31. 5668	36. 6091
RPEs (%)	6. 43	4. 81	4. 82	4. 09	3. 70	3. 67
平均回收率 (%)	101. 4	101. 3	101	101	100. 6	100. 9

$$\text{因子数为 2; 因子数为 3; 相对预报误差 RPEs} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (C_{\text{pred}, i} - C_{\text{real}, i, j})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{\text{real}, i, j})^2} \right]^{0.5} \times 100\%.$$

#### 4.6 复方雷琐辛涂剂(模拟配方)测定

按模拟配方[6]配制复方雷琐辛涂剂, 测定结果见表 4, 测定结果表明, 偏最小二乘法(PLS) 对复方雷琐辛涂剂中苯酚和间苯二酚的测定完全满足测定精度的要求。

表 4 复方雷琐辛涂剂测定结果

(n= 5)

样品编号	苯酚			间苯二酚		
	加入量( $\mu\text{g}$ )	测定量( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)	加入量( $\mu\text{g}$ )	测定量( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
1	8 000	8 106	101.3	16	15.827	98.9
2	10 000	9 982	99.8	20	20 178	100.9
3	14 000	14 145	101	28	28 223	100.8

## 5 结论

通过以上试验可以看出,利用偏最小二乘法同时测定试样中的苯酚和间苯二酚是可靠的,该方法不用对待测组分进行分离,减少了测定步骤,不仅节约了测定时间,而且减少了人为因素带来的误差,该方法用于复方雷琐辛涂剂中苯酚和间苯二酚的测定具有实用价值。

## 参考文献

- [1] 胡敬田,杨景和,马文元等.双波长标准加入法同时测定苯酚和间苯二酚[J].光谱学与光谱分析,1998,18(5):633—636
- [2] 吴根华,何池洋,陈荣.人工神经网络用于荧光分析法同时测定苯酚和间苯二酚的含量[J].光谱学与光谱分析,2002,22(5):813—815
- [3] 开小明,付丽娟,张谷鑫.主成分线性回归分光光度法同时测定复方制剂中苯酚和间苯二酚[J].中国卫生检验杂志,2005,15(10):1156—1157
- [4] 梁逸曾,俞汝勤.分析化学手册(第十分册)[M].北京:化学工业出版社,2000.207—211
- [5] 梁逸曾,杜一平.分析化学计量学[M].重庆:重庆大学出版社,2004.123—147
- [6] 李志良,刘一鸣,俞汝勤.卡尔曼滤波-分光光度法用于复方雷琐辛涂剂中苯酚与间苯二酚的测定[J].高等学校化学学报,1989,10(6):575—579

## Simultaneous Determination for Phenol and Resorcinol by Multivariate Calibration-UV Spectrophotometry

ZHA I Hu CHEN Xiao-Q uan SHAO Hui-Ying

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taishan Medical University, Taian, Shandong 271000, P. R. China)

**Abstract** The experimental results show that phenol and resorcinol obey the Lambert-Beer law in  $4\text{--}80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  and  $4\text{--}80\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  range, and their absorptions follow the addition property, but the two disturb seriously mutually. The simultaneous determination of phenol and resorcinol were carried out by multivariate calibration with Partial least squares method in the mixture of phenol and resorcinol in the compound pharmaceutical preparation. The result is satisfied. The method is the best among multivariate calibration methods in the complicated system.

**Key words** Phenol, Resorcinol, Multivariate Calibration Methods

### 本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>