

CPA 矩阵分光光度法同时测定苯二酚异构体^①

开 小 明^②

(安庆师范学院化学化工学院 安徽省安庆市菱湖南路 128 号 246011)

摘 要 对吸收峰严重重叠的邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚 3 组份体系同时测定进行了研究。提出了 3 波长 CPA 矩阵分光光度法,即以 283.5、279.5、276.5 nm 3 波长为 3 种苯二酚的测量波长,按正交设计表 $L_{25}(5^6)$ 配制 25 组标准混合溶液,对 3 种苯二酚进行校正;同时测定了模拟混合样本中的邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚含量。测量结果表明,邻苯二酚在浓度 $8\mu\text{g}/\text{mL}$ 时误差稍大,绝大部分分析结果相对误差小于 5%,测量体系稳定,结果可靠。

关键词 分光光度法; CPA 矩阵; 邻苯二酚; 间苯二酚; 对苯二酚

中图分类号: O657.32; O625.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)01-0306-04

1 引言

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,人们往往需要测定不同酚的具体含量以代替总量测定^[1]。邻苯二酚(CAT)、间苯二酚(RES)、对苯二酚(HYD)是苯二酚的 3 种同分异构体,他们官能团的化学及物理性质十分相似,在紫外区域的最大吸收波长相近,给分光光度法定量分析带来困难,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^[2,3]。采用色谱法虽可进行同时测定,但这种方法实验条件要求高,仪器较贵重。用光度法测定酚类也引起人们的兴趣^[4-9]。但在分光光度法同时测定 3 种苯二酚的研究中,由于 3 种组分的特征吸收峰十分接近,因此存在着正确选择波长测定 3 种样本最大吸收峰位置的问题。只有波长选择得好,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。本文以分光光度法定测定了 3 种苯二酚位置异构体,由于无需分离,故所用仪器简单,操作简便,体系稳定。

2 CPA 矩阵分光光度法原理

对于含有 n 个组分且各组分吸光度值在同一波长处具有加和性的体系,依据比耳定律有:

$$A_i = \sum_{j=1}^n k_{ij} C_j \quad (i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n; m \geq n) \quad (1)$$

式中: A_i ——体系在第 i 波长处的吸光度; k_{ij} ——第 j 组分在第 i 波长处的吸光系数; C_j ——第 j 组分的浓度。式(1)中 k_{ij} 的确定可采用已知浓度的标准溶液校准的方法,即配制 r 组浓度已知的不同比例混合标准溶液,在各波长处测定吸光度:

① 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(2006kj120)

② 联系人, 手机: (0) 13866609502; E-mail: kaixiaom@sina.com

作者简介: 开小明(1962—), 男, 安徽省桐城市人, 教授, 主要从事光谱分析和色谱分析研究工作。

收稿日期: 2010-03-22; 接受日期: 2010-05-26

$$A_{il} = \sum_{j=1}^n k_{ij} C_{jl} (i = 1, 2, \cdots, m; l = 1, 2, \cdots, r; r \geq n)$$

(2)

式中: C_{jl} ——第 l 个标准溶液中第 j 组分的浓度; A_{il} ——第 l 个标准溶液在第 i 波长处的吸光度。将式(2)用矩阵形式表示:

$$\bar{A} = K \bar{C}$$

(3)

式(3)经适当矩阵运算可得

$$\bar{C} = P \bar{A}$$

(4)

式中:

$$P = \overline{CA}^T (\overline{AA}^T)^{-1}$$

(5)

然后由 P 矩阵就可以计算未知体系的浓度

$$C = PA$$

(6)

在测量线性范围内实验,按正交设计表 $L_{25}(5^6)$ (分别加入 3 种苯二酚标准溶液体积 1—5mL,即 3 因素 5 水平) 配制 25 组标准混合溶液,再配制 5 个模拟样本,模拟样本中混合物含量见表 1。在预定的波长处测定吸光度,然后用 CPA 矩阵法计算,所用程序用 MATLAB 语言编制。

表 1 模拟样品的含量 (μg/ mL)

编号	1	2	3	4	5
邻苯二酚(CAT)	8	32	40	16	24
间苯二酚(RES)	16	8	32	40	24
对苯二酚(HYD)	8	24	8	16	40

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

UV2501PC 分光光度计(日本岛津公司)。

邻、间和对位苯二酚标准溶液: 储备液为 0. 2mg/ mL, 实验时用水稀释为 200μg/ mL 的工作溶液; 缓冲溶液: 0. 5mol/ L NaAc-0. 5 mol/ L HAc 缓冲溶液; 其他试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

3.2 实验方法

移取一定量的邻、间和对位苯二酚标准溶液置于 25mL 容量瓶中, 加入 2. 0mL 0. 5mol/ L NaAc-0. 5mol/ L HAc 缓冲溶液, 加水定容, 摇匀, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白为参比, 在预定的波长处测定吸光度值。

4 结果与讨论

4.1 吸收光谱与测定波长的确定

按实验方法, 在 25mL 容量瓶中分别加入 200μg/ mL 的邻、间和对位苯二酚标准溶液 2mL, 用试剂空白为参比, 吸收光谱如图 1, 由图 1 可知, 3 种苯二酚在 240—320nm 范围内光谱严重重叠, 特别是邻、间位苯二酚重叠更明显; 邻、间和对位苯二酚的最大吸收波长分别为 275、273、288nm。

4.2 酸度条件的选择及稳定时间

实验表明, 在碱性条件下, 3 者均以阴离子形式存在, 邻、间苯二酚的吸收较弱, 且对苯二酚很不稳定; 而在酸性缓冲溶液中, 3 者均有较强吸收且较稳定。本实验选用 0. 5mol/ L NaAc-0. 5mol/ L HAc 缓冲溶液控制体系的酸度, 缓冲溶液用量超过 0. 5mL 后吸光度基本不变, 实验中加入 2mL 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制后的稳定时间进行考察。结果

表明,在实验条件下,所配制标准溶液在室温下 11d 内吸光度基本不变,说明苯二酚在弱酸性缓冲溶液中非常稳定。

4.3 测量波长的选择

实验发现,测量波长的选择^[9,10]对邻、间位苯二酚测量准确度影响很大,为此将图 1 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、276.5nm 有最大值,在 279.5nm 有最小值,当然此极值所在波长位置与组分的浓度有关。由于在 283.5、279.5、276.5nm 处 3 种苯二酚的摩尔吸光系数值都比较大,因此选择此 3 波长为测量波长。

4.4 模拟样本分析结果

对 25 个正交标准溶液 CPA 矩阵分光光度法校正,方程为:

$$C_1 = -0.5071 + 111.82A^{283.5nm} - 184.45A^{279.5nm} + 28.771A^{276.5nm}$$
$$C_2 = 2.1698 - 461.62A^{283.5nm} + 493.2A^{279.5nm} + 145.91A^{276.5nm}$$
$$C_3 = -0.9901 + 392.29A^{283.5nm} - 326.32A^{279.5nm} - 148.65A^{276.5nm}$$

25 个正交标准溶液,校正结果最大相对误差 4.4%,平均方差值为 0.125;模拟样本分析结果见表 2。

表 2 模拟样品分析结果的相对误差 (%)

编号	1	2	3	4	5
邻苯二酚 (CAT)	6.81	1.43	0.08	3.17	1.45
间苯二酚 (RES)	0.01	- 0.98	0.89	- 0.05	0.71
对苯二酚 (HYD)	4.04	0.48	- 2.98	- 2.73	- 1.73

由表 2 可以看出,邻苯二酚在浓度 8μg/mL 时误差稍大,绝大部分分析结果相对误差小于 5%。

5 结论

实验结果表明,3 种苯二酚异构体浓度相当情况下,在 0.5mol/L NaAc-0.5mol/L HAc 缓冲溶液中,选定 283.5、279.5、276.5nm 为测量波长,用 CPA 矩阵分光光度法同时测量 3 种苯二酚异构体是可行的,测量体系是非常稳定的。

参考文献

[1] 孙剑奇,吴海龙,莫翠云等. 交替三线性分解算法与反相高效液相色谱-二极管阵列检测方法相结合同时测定苯二酚的位置异构体[J]. 色谱, 2002, 20(5): 385—389.

[2] 阮国洪. 水中苯酚、苯二酚和苯三酚的高效液相色谱分析方法的研究[J]. 环境与健康杂志, 2002, 19(1): 64—65.

[3] 崔华,贺彩霞,赵贵文. 苯二酚异构体的高效液相色谱化学发光检测法研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(6): 876—878.

[4] 刘萍,苏跃增. 因子分析-导数光度法同时测定苯酚、间苯二酚、对苯二酚混合体系的比较[J]. 分析试验室, 1999, 18(1): 50—52.

[5] 刘春英,周蓓蕾,方岩雄等. CPA 矩阵分光光度法同时测定三种酚[J]. 光谱实验室, 1998, 15(6): 44—46.

[6] 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, 2005, 10(15): 1156—1157.

[7] 赫春香,汪振霞. 多波长线性回归-导数分光光度法测定对苯二酚、邻苯二酚和苯酚[J]. 分析试验室, 1996, 15(2): 25—27.

[8] 开小明,沈玉华,张谷鑫等. 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[J]. 光谱学与光谱

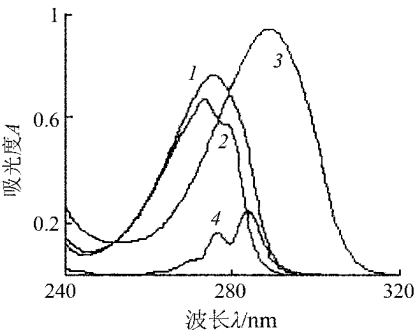


图 1 吸收光谱

1——邻苯二酚; 2——间苯二酚;
3——对苯二酚; 4——曲线 1- 2。

分析, 2005, 25(12): 2070—2072.

- [9] 陈莉莉, 金继红, 王洪梅. 小波变换-主成分回归分光光度法同时测定邻苯二酚、间苯二酚和对苯二酚三组分[J]. 分析科学学报, 2004, 20(1): 57—59.
- [10] 夏四清, 潘忠孝. 因子分析-导数光谱法测定苯酚和间苯二酚混合物[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 1993, 21(3): 32—35.

Simultaneous Determination of Isomers of Dihydroxybenzenes by Spectrophotometry with CPA Matrix

KAI Xiao-Ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal College, Anqing, Anhui 246011, P.R. China)

Abstract Simultaneous determination of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone was studied by spectrophotometry. The absorption spectra of these three components were serious overlap in ultraviolet spectral range. The spectrophotometry with three wavelengths CPA matrix was proposed. Three wavelengths at 283.5, 279.5, 276.5nm were selected as determination wavelengths. 25 mixture standard resolutions were prepared as orthogonal projection form $L^{25}(5^6)$. Three kinds of the components were corrected. The contents of pyrocatechol, resorcinol and hydroquinone in simulation mixture samples were measured, simultaneously. The relative error of pyrocatechol was a bit large when the concentration was $8\mu\text{g/mL}$, and most of the relative error was less than 5%. The measurement system is stable and reliable.

Key words Spectrophotometry; CPA Matrix; Pyrocatechol; Resorcinol; Hydroquinone

欢迎参观《北京天科邮票展览馆》

《北京天科邮票展览馆》由《科学家纪念邮票展览馆》、《陆达纪念馆》和《卢嘉锡纪念馆》等 3 部分组成, 是科普类别的公益性展览馆, 免费参观。在北京市工商行政管理局注册号为: 110229009367903; 北京市质量技术监督局颁发的组织机构代码为: 78616185X; 北京市国家税务局和北京市地方税务局颁发的税务登记证号为: 11022978616185X; 中国人民银行颁发的开户许可证核准号为: J1000047864702; 开户行为: 北京市农村商业银行夏都支行, 账号: 1403000103000010416。中华人民共和国国有土地使用证的证号为: 京延国用(2002 出)字第 283 号; 中华人民共和国房屋所有权证的证号为: 京房权证证私字第 09140 号。

《科学家纪念邮票展览馆》展品内容: 古今世界各国发行的、有关科学家或他们的发明创造的纪念邮票(复印件), 大小为 $210\times 297\text{mm}$ (A4 纸), 共有 529 件。其中 190 位科学家为诺贝尔奖得主。每件展品均附有本馆编辑的有关科学家的简介, 并如实叙述一些科学家的学术观点, 仅供参考。

《陆达纪念馆》展品内容: 1. 纪念陆达同志(代序, 王鹤寿); 2. 陆达传略; 3. 《陆达纪念馆》照片目录; 4. 《陆达纪念馆》照片(共 35 张); 5. 《陆达纪念馆》(后语, 周开亿)。

《卢嘉锡纪念馆》展品内容: 1. 伟人已逝 风范长存——纪念卢嘉锡先生(章振乾); 2. 卢嘉锡生平; 3. 《卢嘉锡纪念馆》照片目录; 4. 《卢嘉锡纪念馆》照片(共 65 张); 5. 《卢嘉锡纪念馆》(后语)(《光谱实验室》编辑部)。

3 馆展品内容已分别在《光谱实验室》2007 年第 1 期、2008 年第 1 期和 2009 年第 1 期刊登并出有单行本。

参观须知: 1. 参观者应当具有高中(含)以上文化程度; 2. 地址: 北京市延庆县刘斌堡乡刘斌堡村东, 刘斌堡乡中心小学东侧; 3. 展厅面积 300 平方米; 绿化面积 3000 平方米; 4. 馆内禁止吸烟, 禁止触摸展品; 保持清洁卫生, 爱护花木和陈设; 每人入馆时间不得超过 2 小时; 5. 赴馆乘车路线: 北京德胜门乘 919 路公交车到终点站(延庆站, 快车 12 元, 1 小时 30 分; 慢车 8 元, 有“一卡通”者 4 折), 再乘 920 路公交车或小面包车到“刘斌堡东”站, 下车即到(5 元, 25 分钟); 6. 参观者请 1—3 日前电话预约登记, 联系电话: (010) 62183031; 52513126; 13716729706。

注: 陆达, 钢铁研究总院前院长; 卢嘉锡, 中国科学院前院长; 王鹤寿, 原冶金工业部部长, 第一届中共中央纪律检查委员会副书记; 章振乾, 福建省民盟名誉主委、厦门大学原教务长。

《光谱实验室》编辑部