



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103954713 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 30

(21) 申请号 201410183918. 4

(22) 申请日 2014. 05. 04

(71) 申请人 广西科技大学

地址 545000 广西壮族自治区柳州市东环大道 268 号

(72) 发明人 粟晖 姚志湘 方凤 陈成 刘柳

(74) 专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务所 (普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51) Int. Cl.

G01N 30/86 (2006. 01)

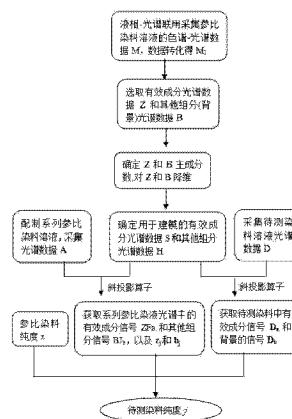
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种染料纯度的快速检测方法

(57) 摘要

本发明公开了一种染料纯度的快速检测方法,本发明采用色谱-光谱联用得到参比染料溶液多波长色谱-光谱数据,经数据转化和降维,获取用于建模的有效成分光谱和其他组分(背景)光谱数据;然后采用斜投影方法,从不同浓度参比染料溶液的光谱数据中分别分离出与有效成分光谱和其他组分(背景)光谱对应的信号,并得到零浓度时的基础响应信号。结合参比染料纯度,建立分析模型。在实际测定中只需获取待测染料溶液的多波长紫外可见光谱数据,不再需要色谱分离,即可分离出有效成分和其他组分(背景)光谱,应用建立的模型即可求出待测染料纯度。本发明解决了直接光度分析对复杂混合体系无法准确定量问题,具有操作简单、快速,易于推广的优点。



1. 一种染料纯度的快速检测方法,其特征在於:所述方法的具体步骤如下:

1. 参比染料系列浓度染液的光谱采集

选择与待检测染料对应的参比染料,配制一系列浓度,采用紫外-可见光谱仪测量并记录光谱数据 A;

2. 色谱-光谱联用分离染料有效成分和其它组分

从步骤 1 染料溶液中任取一份,在选定的色谱条件下进行高效液相色谱分析,同时采集其多波长紫外-可见光强格式数据 M,将光强格式数据转化成不同时间下多波长下的吸光度值 M_i ;

选择某一波长对 M_i 作图,判断染料有效成分的峰位置,从 M_i 中分离得到染料有效成分光谱数据 Z 和其它组分光谱数据 B;

3. 参比染料的纯度获取

当参比染料纯度已知,直接记为 x;若未知,可对 M_i 和 Z 求和后积分,计算染料有效成分的百分含量,即纯度 x;

4. 染料中有效成分和其他组分的信号分离

采用判断系统独立变量数方法确定 Z、B 的主成分数 m, n;

为降低计算强度,应用奇异值分解对光谱数据 B 进行降维,将数据中前 n 列选出作为其他组分(背景)光谱数据 H;同样对 Z 降维,选取数据中 m 列数据作为有效成分光谱数据 S;

应用斜投影算子,

$$E_{S|H} = S(S^T P_H^\perp S)^{-1} S^T P_H^\perp \quad (1)$$

其中 $P_H^\perp = I - P_H = I - H(H^T H)^{-1} H^T$

分别从不同浓度染液光谱 A 中分离出有效成分和其他组分的信号,记为 ZF_a 和 BJ_b ,同时得到零浓度时有效成分和其他组分的基础响应信号 z_j 和 b_j ;

5. 待测染料纯度分析

取待测染料直接用水稀释后,采集其多波长紫外-可见光谱数据,以 D 表示,应用斜投影算子,分别从 D 中分离出有效成分和其它组分的信号 D_a 和 D_b ,通过式 (2) 计算求得染料纯度 y,

$$y = \frac{(D_a + z_j)/(ZF_a + z_j)x}{(D_a + z_j)/(ZF_a + z_j)x + (D_b + b_j)/(BJ_b + b_j)(1-x)} \quad (2)$$

式中:

D_a 和 D_b 分别为待测染液的有效成分和其它组分的信号;

Z_a 和 Q_b 分别为参比染液中有效成分和其它组分的信号;

z_j 和 b_j 为零浓度时有效成分和其它组分的基础响应信号;

x 为参比染料纯度。

一种染料纯度的快速检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及分析化学技术领域,尤其涉及一种染料纯度的快速检测方法。

背景技术

[0002] 染料纯度是染料合成过程中产品品质控制的重要指标。目前染料纯度分析方法有高效液相色谱法 (HPLC)、薄层色谱法 (TLC)、分光光度法和化学分析等。其中 HPLC 能精确分析出产物的各种组分,目前企业多采用此法,但对该法对设备要求高、预处理繁琐、分析时间长、成本较高;传统的薄层色谱法具有预处理简单的优势,但多采用单波长或者双波长扫描,采集信息量小;借助数字图象分析技术的薄层色谱图定性定量分析,提升了信息量;但是薄层方法仍然存在展开随机性大,定量准确度不高的问题;分光光度法对那些纯样品或掺有其它成分但并不影响被测染料的分光分析时有效,但多基于单波长或者双波长分析,定量分析测定结果准确度不高。化学分析依据对特征官能团的酸碱滴定、重氮化法、偶合法、氧化还原滴定、沉淀滴定等进行分析,需与仪器分析相结合来提高测定速度和准确度。

[0003] 上述分析方法的不足成为过程分析应用的限制,无法很好适应复杂体系过程分析需要。如果能在染料生产过程中取反应产物直接稀释,采集染液紫外-可见光谱即可直接完成纯度分析,这种简单、快捷的定量分析方法对于染料产品质量控制具有重要意义。

发明内容

[0004] 以数据空间来描述多变量体系,将数据空间 M 划分为被测变量的向量张成的子空间 S ,即多变量体系中的被测物质的信号,其余变量向量张成的相邻子空间为 H ,即多变量体系中其他组分的信号也称作为背景信号。 $M = S \oplus H$, S 和 H 之间互为核关系,据此建立被测/背景信号分离模型。用于分离光谱信号的模型称为斜投影算子 $E_{S|H}$ 。即 $E_{S|H} = S(S^T P_H^\perp S)^{-1} S^T P_H^\perp$, 其中 $P_H^\perp = I - P_H = I - H(H^T H)^{-1} H^T$ 。

[0005] 本发明中,将染料溶液的光谱信号用数据空间 M 来描述,利用斜投影算子,可将染料溶液所包含的光谱信号完整切割到彼此独立的两个子空间内,即关注变量(染料有效成分光谱数据)向量张成的子空间 S ,其余变量(其他组分光谱数据)向量张成的相邻子空间 H 。

[0006] 依据斜投影算法,在定量分析过程中需要知道背景光谱数据 H 、被测组分光谱数据 S 。本发明采用色谱-光谱联用得到参比染液多波长色谱-光谱数据,经数据转化和降维,获取用于建模的有效成分光谱和其他组分(背景)光谱数据;然后采用斜投影方法,从不同浓度参比染液的光谱数据中分别分离出与有效成分光谱和其他组分(背景)光谱对应的信号,并得到零浓度时的基础响应信号。结合参比染料纯度,建立分析模型。在实际测定中只需获取待测染料溶液的多波长紫外可见光谱数据,不再需要色谱分离,即可分离出有效成分和其他组分(背景)光谱,应用建立的模型即可求出待测染料纯度。

[0007] 本发明采用如下技术方案:

[0008] 本发明的染料纯度的快速检测方法的具体步骤如下:

[0009] 1. 参比染料系列浓度染液的光谱采集

[0010] 选择与待检测染料对应的参比染料, 配制一系列浓度, 采用紫外 - 可见光谱仪测量并记录光谱数据 A;

[0011] 2. 色谱 - 光谱联用分离染料有效成分和其它组分

[0012] 从步骤 1 染料溶液中任取一份, 在选定的色谱条件下进行高效液相色谱分析, 同时采集其多波长紫外 - 可见光强格式数据 M, 将光强格式数据转化成不同时间下多波长下的吸光度值 M_1 ;

[0013] 选择某一波长对 M_1 作图, 判断染料有效成分的峰位置, 从 M_1 中分离得到染料有效成分光谱数据 Z 和其它组分光谱数据 B;

[0014] 3. 参比染料的纯度获取

[0015] 当参比染料纯度已知, 直接记为 x; 若未知, 可对 M_1 和 Z 求和后积分, 计算染料有效成分的百分含量, 即纯度 x;

[0016] 4. 染料中有效成分和其他组分的信号分离

[0017] 采用判断系统独立变量数方法确定 Z、B 的主成分数 m、n;

[0018] 为降低计算强度, 应用奇异值分解对光谱数据 B 进行降维, 将数据中前 n 列选出作为其他组分 (背景) 光谱数据 H; 同样对 Z 降维, 选取数据中 m 列数据作为有效成分光谱数据 S;

[0019] 应用斜投影算子, 可以从光谱数据 A 中分别计算得到不同浓度染液的有效成分和其他组分的信号, 记为 ZF_a 和 BJ_b , 同时得到零浓度时有效成分和其他组分的基础响应信号 z_j 和 b_j ;

[0020] 5. 待测染料纯度分析

[0021] 取待测染料直接用水稀释后, 采集多波长紫外 - 可见光谱数据, 以 D 表示, 应用斜投影算子, 分别从 D 中分离出有效成分和其它组分的信号 D_a 和 D_b , 通过式 (2) 计算求得染料纯度 y,

$$[0022] \quad y = \frac{(D_a + z_j) / (ZF_a + z_j)x}{(D_a + z_j) / (ZF_a + z_j)x + (D_b + b_j) / (BJ_b + b_j)(1-x)} \quad (2)$$

[0023] 式中:

[0024] D_a 和 D_b 分别为待测染液的有效成分和其它组分的信号;

[0025] ZF_a 和 BJ_b 分别为参比染液中有效成分和其他组分的信号;

[0026] z_j 和 b_j 分别为零浓度时有效成分和其他组分的基础响应信号;

[0027] x 为参比染料纯度。

[0028] 本发明的积极效果如下:

[0029] 本发明解决了直接光度分析对复杂混合体系无法准确定量问题, 具有操作简单、快速, 易于推广的优点。在现场分析中可 1 分钟内获取结果, 测量精度与高效液相色谱法一致, 测量成本显著低于高效液相色谱方法, 建立的方法可用于染料生产过程质量的快速监控。

附图说明

[0030] 图 1 是本发明的染料纯度的快速检测方法的流程图。

[0031] 图 2 是实施例 1 中某一波长下 M_1 的色谱图。

具体实施方式

[0032] 下面的实施例是对本发明的进一步详细描述。

[0033] 实施例 1：

[0034] 1. 参比染料系列浓度染液的光谱采集

[0035] 取活性金黄 R-4RFN 参比染料，配制浓度为 10, 15, 20, 25, 50mg/mL 染液，采用紫外-可见光谱仪测量并记录多波长光谱数据 A。

[0036] 2. 色谱-光谱联用分离染料有效成分和其它组分

[0037] 选择浓度为 20mg/mL 染液，在选定的色谱条件下进行高效液相色谱分析，同时采集其多波长紫外-可见光强格式数据 M。

[0038] 其中高效液相色谱条件为：

[0039] 流动相：37.5% 乙腈 + 0.2% 四丁基溴化铵 (TBAB) + 3g/L 磷酸二氢钠，流速 1mL/min，柱温：室温，色谱柱：C18 柱 150*4.6mm

[0040] 将光强格式数据转化成不同时间多波长下的吸光度矩阵 M_1 ，转化后的数据的每一行代表一个波长下的色谱数据，每一列代表一个时刻下洗脱出来物质的光谱数据。

[0041] 选择某一波长对 M_1 作图，如图 2。从图 2 判断有效成分的峰范围，从 M_1 中截取 1100-1580 段数据作为染料有效成分的光谱数据 Z，1-1099 段和 1581-3100 段数据作为其余组分的光谱数据 B。

[0042] 3. 参比染料的纯度获取

[0043] 对 M_1 和 Z 求和积分，计算其有效成分的含量，确定该染料的纯度 x 为 84.76%；

[0044] 4. 染料中有效成分和其他组分的信号分离

[0045] 1) 应用奇异值分解对光谱数据 Z 和 B 进行降维，以降低计算强度。采用判断系统独立变量数方法确定 Z、B 的主成分数 m、n 为 9；从对 B 降维后的数据中选取前 9 列作为背景光谱数据 H；同样对 Z 降维，选取数据中前 9 列数据作为有效成分光谱数据 S；

[0046] 2) 应用斜投影算子，可以从光谱数据 A 中分别计算得到不同浓度染液的有效成分和其他组分的信号，记为 ZF_a 和 BJ_b ， z_j 和 b_j 为零浓度时有效成分和其他组分的基础响应信号；计算得到， $z_j = -38.695$ ， $b_j = 44.307$

[0047] 5. 待测染料纯度分析

[0048] 分别取少量活性金黄 R-4RFN 于烧杯中，用水稀释得到三份染液，采集其多波长紫外-可见光谱数据 D_{1-3} ，应用斜投影算子，分别计算得到待测染料中有效成分和其他组分（背景）的 D_a 和 D_b 值，带入式 (1) 求得待测染料纯度 y，结果如表 1 所示。

[0049] 表 1 待测染料纯度分析结果

样本号	有效成分 D_a	其它组分 D_b	纯度 y (%)	相对误差 (%)
[0050] D_1	60.65	-12.22	85.01	0.29
D_2	115.72	-43.77	84.98	0.26
D_3	221.81	-104.94	84.92	0.19

[0051] 从表 1 可以看出，分析结果与高效液相色谱分析结果的相对误差小于 0.3%。染液

无需准确称量配制,只需简单稀释获取染液的多波长紫外可见光谱,即可求出染料的纯度。在现场分析中可在 1 分钟内获得结果,结果准确,建立的方法可用于染料生产过程质量的快速监控。

[0052] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

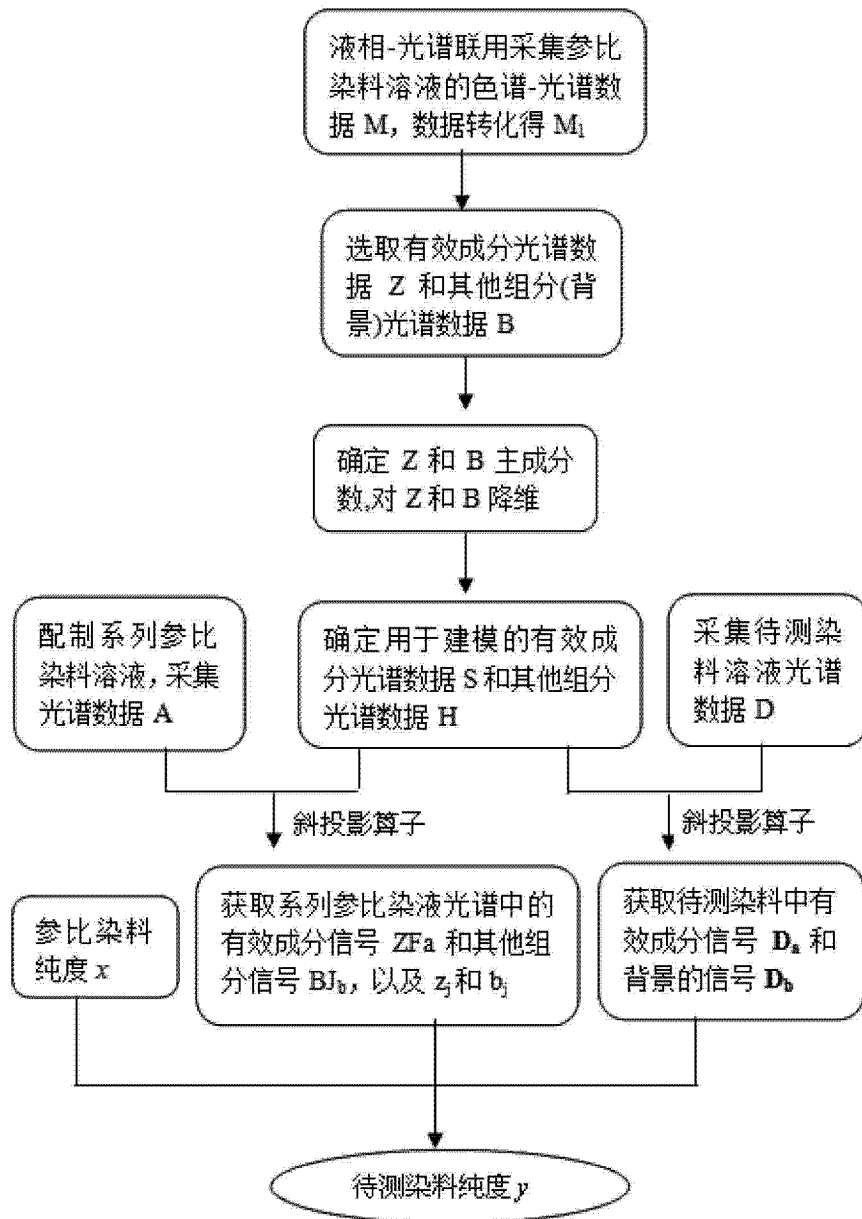


图 1

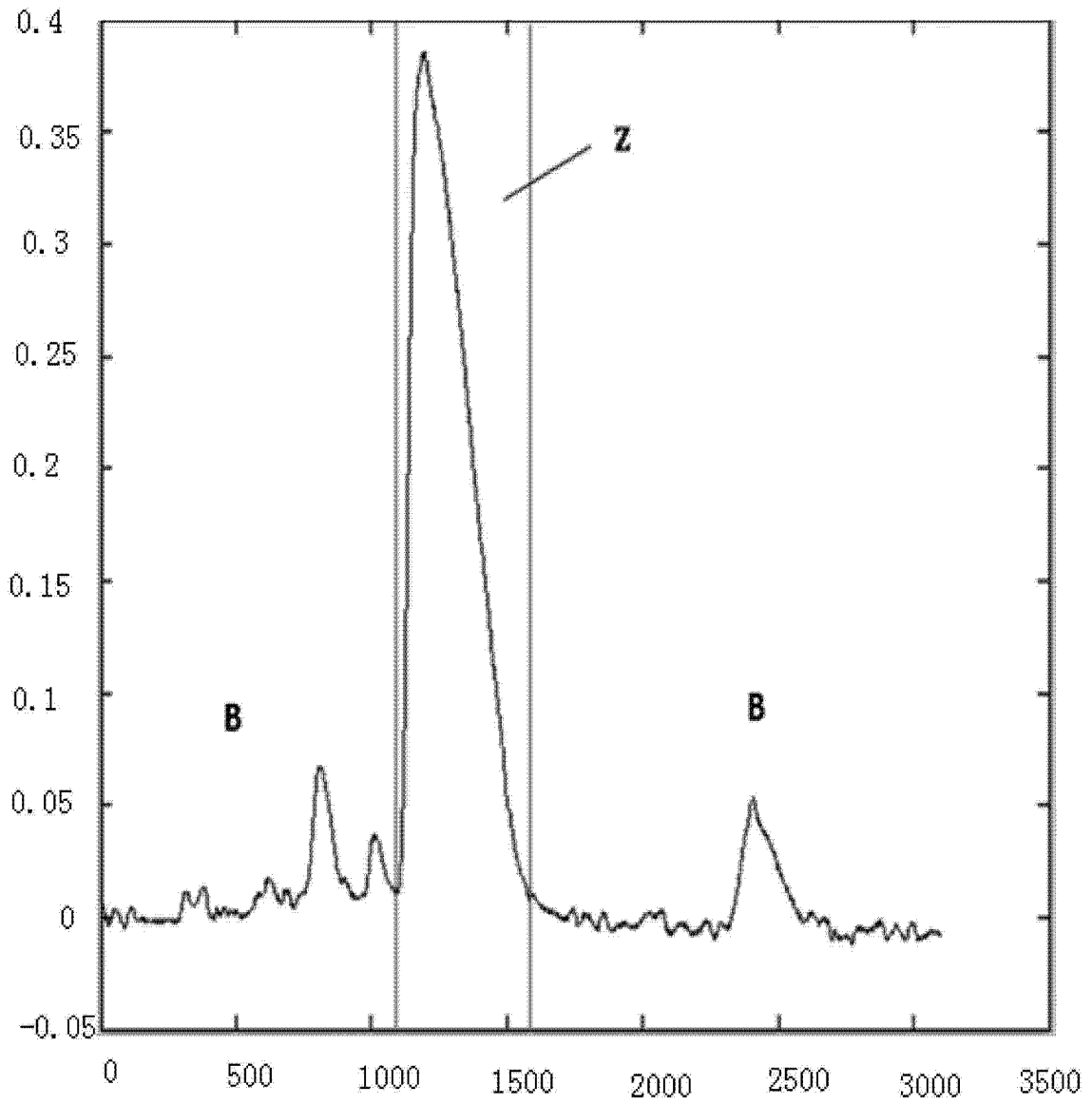


图 2