



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103149318 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 12

(21) 申请号 201310055459. 7

(22) 申请日 2013. 02. 21

(71) 申请人 广西工学院

地址 545006 广西壮族自治区柳州市东环路
268 号

(72) 发明人 姚志湘 葛军 粟晖 刘柳

(74) 专利代理机构 柳州市荣久专利商标事务所

(普通合伙) 45113

代理人 周小芹 罗邦玺

(51) Int. Cl.

G01N 30/90 (2006. 01)

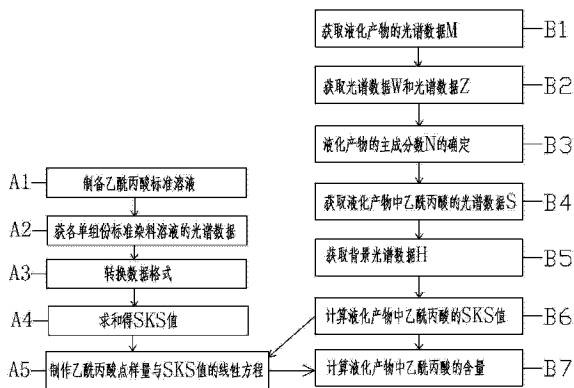
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法

(57) 摘要

一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,涉及一种液化产物的定量分析方法。本发明先制作乙酰丙酸的点样量与SKS的线性方程,然后将待测溶液点样于硅胶板上,进行扫描采集数据,结合斜投影算子对采集的数据进行信号分离分析,完成生物质液化产物溶液中被测组分乙酰丙酸的定量分析。本法无需将每个待测溶液在展开剂中展开,节约了成本,采集的数据量丰富,定量分析误差小,分析方便快捷,且该方法具有操作简单、快速,结果准确、重现性好,克服了薄层色谱半定量分析的缺点,同时适合于大批量乙酰丙酸样品的分析、生产过程的监控和产品质量控制等,为乙酰丙酸的定量分析提供了一个新的分析方法。



1. 一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:包括以下步骤;
 - A. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程:
 - A1. 制备乙酰丙酸标准溶液:将乙酰丙酸配制成不同浓度 a_1 、 a_2 、 a_3 ... a_y 的乙酰丙酸标准溶液;
 - A2. 获取乙酰丙酸的光谱数据:将步骤 A1 中配制好的不同浓度的乙酰丙酸标准溶液分别点样于硅胶板上,用光纤薄层扫描仪扫描,采集乙酰丙酸的光谱数据;
 - A3. 转换数据格式:将上述步骤 A2 中采集得到的乙酰丙酸的光谱数据由光强数据格式转换成 KS 函数数据;
 - A4. 求和得 SKS 值:将步骤 A3 中所得每个波长下的 KS 值求和,得到 SKS 值;
 - A5. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程:根据乙酰丙酸的点样量和 SKS 值制作乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程;该线性方程为 $y=ax+b$,其中, x 为点样量, y 为 SKS 值, a 和 b 均为常数;
 - B. 液化产物中乙酰丙酸含量的测定:
 - B1. 获取液化产物的光谱数据 M:将液化产物点样于硅胶板上,用光纤薄层扫描仪扫描,将扫描得到的光强数据转换成 KS 函数数据,得到光谱数据 M;
 - B2. 获取光谱数据 W 和光谱数据 Z:将液化产物和乙酰丙酸分别点样于硅胶板上,经展开剂展开后,用光纤薄层扫描仪分别扫描液化产物和乙酰丙酸展开的斑点,将扫描采集的光强数据转换成 KS 函数数据,得到液化产物和乙酰丙酸的光谱数据,对转换得到的 KS 数据作图,得到液化产物和乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图,根据乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图在液化产物的光谱数据中选取光谱数据 W,扣除光谱数据 W 后的其他光谱数据为光谱数据 Z;
 - B3. 液化产物的主成分数 N 的确定:对步骤 B2 中的光谱数据 Z,应用主成分分析法来确定液化产物的主成分数 N;
 - B4. 获取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S:根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N,在步骤 B2 得到的光谱数据 W 中选取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S;
 - B5. 获取背景光谱数据 H:应用奇异值分解对在步骤 B2 中得到的光谱数据 Z 做降维处理后,根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N 选出背景光谱数据 H;
 - B6. 计算液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值:结合斜投影算子,对采集的数据进行信号分离分析,将步骤 B1 中所得的光谱数据 M 和步骤 B4 中所得的光谱数据 S 以及步骤 B5 中所得的背景光谱数据 H 导入斜投影算子算法程序中,计算液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值;
 - B7. 计算液化产物中乙酰丙酸的含量:将步骤 B6 中得到的液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值代入步骤 A 中所得到的乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程中求得液化产物中乙酰丙酸的含量。
2. 根据权利要求 1 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 A1 中所述的制备乙酰丙酸标准溶液为将乙酰丙酸配制成不同浓度 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 的乙酰丙酸标准溶液。
3. 根据权利要求 1 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B2 中所述的展开剂为:将碳酸氢钠溶液和乙酸乙酯混合均匀后,取出上层溶液,将取出的溶液与甲醇混合而得到展开剂。

4. 根据权利要求 3 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B2 中所述的根据乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图在液化产物的扫描数据中选取光谱数据 W 和光谱数据 Z 的步骤为:在乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图上确定乙酰丙酸的光谱数据的位置,根据乙酰丙酸的光谱数据的位置,在液化产物的光谱数据中选出相应位置的数据作为光谱数据 W,扣除光谱数据 W 后的数据作为光谱数据 Z。

5. 根据权利要求 1 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B3 中所述的主成分分析法为判断系统独立变量数方法。

6. 根据权利要求 5 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B4 中所述的获取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S 的步骤为:根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N,将光谱数据 W 中的中间 N 列数据选出作为液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S。

7. 根据权利要求 5 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B5 中所述的获取背景光谱数据 H 的步骤为:应用奇异值分解 $[U, S, V] = \text{svd}(Z)$ 对光谱数据 Z 做降维处理,分解得到数据 U、S、V,根据根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N 将数据 U 中的前 N 列选出作为背景光谱数据 H。

8. 根据权利要求 1 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:所述的 KS 函数的转换步骤为:应用 $KS = (\text{ones}(\text{sizeab}) - \text{Refe}) \cdot \hat{2} / (2 * \text{Refe})$ 将光谱数据由光强的数据格式转换成 KS 函数形式的数据格式,其中,Refe 为采用光纤薄层扫描仪所采集的反射光强数据;sizeab 为根据被测组分的吸收波长从采集的反射光强数据获得的数据的维数;ones 根据吸收波长范围将采集的反射光强数据转换成全是 1 的矩阵。

9. 根据权利要求 1 所述的一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,其特征在于:步骤 B6 中所述的斜投影算子为 $E_{S|H} = S (S^T P_H^\perp S)^{-1} S^T P_H^\perp$, $P_H^\perp = I - P_H = I - H (H^T H)^{-1} H^T$, 其中,上标 T 代表矩阵的转置;I 为与 P_H 维数相同的单位矩阵; $E_{S|H}$ 为斜投影算子;S 为被测变量的向量张成的子空间;H 为不含被测变量的向量张成的相邻子空间; P_H 为沿着子空间 H 到子空间 S 的投影算子。

一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种液化产物的定量分析方法,特别是一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法。

背景技术

[0002] 乙酰丙酸是一种新型绿色平台化合物,目前其测定方法有香草醛—硫酸法、气相色谱法、薄层扫描法、离子色谱法、高效液相色谱法。

[0003] 香草醛—硫酸法是利用乙酰丙酸在硫酸介质中,并且在重铬酸钾充分氧化条件下,在一定的温度下与香草醛反应,而呈现不同的颜色,颜色的深浅与乙酰丙酸的含量有关,该方法在一定程度上能估计出生物质液化产物中乙酰丙酸的含量,但是操作麻烦、标准色阶只在短时间内稳定。

[0004] 目前乙酰丙酸的气相色谱测定方法有直接法和间接法两类,间接法是将乙酰丙酸酯化,然后用气相色谱分析,但是这种方法操作繁琐,而且在预处理过程中易产生误差,从而影响结果的准确性;而直接法具有结果准确、操作简单的特点,但是对设备要求高、分析时间长、分析成本高。高效液相色谱法能够分析出产物中的各种成分,但也存在对设备要求高、分析时间长、分析成本较高。

[0005] 采用单波长或者双波长的薄层扫描采集到数据信息量较小,导致了定量分析误差较大,且对于单波长或双波长薄层扫描定量分析需要将被测物用展开剂将其从混合物中完全分离,使得薄层定量分析耗时、耗材,不能准确测定其含量。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是:提供一种准确度高、成本低、方便快捷的生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法。

[0007] 解决上述技术问题的技术方案是:一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法,包括以下步骤:

A. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程:

A1. 制备乙酰丙酸标准溶液:将乙酰丙酸配制成不同浓度 a_1 、 a_2 、 a_3 ... a_y 的乙酰丙酸标准溶液;

A2. 获取乙酰丙酸的光谱数据:将步骤 A1 中配制好的不同浓度的乙酰丙酸标准溶液分别点样于硅胶板上,用光纤薄层扫描仪扫描,采集乙酰丙酸的光谱数据;

A3. 转换数据格式:将上述步骤 A2 中采集得到的乙酰丙酸的光谱数据由光强数据格式转换成 KS 函数数据;

A4. 求和得 SKS 值:将步骤 A3 中所得每个波长下的 KS 值求和,得到 SKS 值;

A5. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程:根据乙酰丙酸的点样量和 SKS 值制作乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程;该线性方程为 $y=ax+b$,其中, x 为点样量, y 为 SKS 值, a 和 b 均为常数;

B. 液化产物中乙酰丙酸含量的测定：

B1. 获取液化产物的光谱数据 M：将液化产物点样于硅胶板上，用光纤薄层扫描仪扫描，将扫描得到的光强数据转换成 KS 函数数据，得到光谱数据 M；

B2. 获取光谱数据 W 和光谱数据 Z：将液化产物和乙酰丙酸分别点样于硅胶板上，经展开剂展开后，用光纤薄层扫描仪分别扫描液化产物和乙酰丙酸展开的斑点，将扫描采集的光强数据转换成 KS 函数数据，得到液化产物和乙酰丙酸的光谱数据，对转换得到的 KS 数据作图，得到液化产物和乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图，根据乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图在液化产物的光谱数据中选取光谱数据 W，扣除光谱数据 W 后的其他光谱数据为光谱数据 Z；

B3. 液化产物的主成分数 N 的确定：对步骤 B2 中的光谱数据 Z，应用主成分分析法来确定液化产物的主成分数 N；

B4. 获取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S：根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N，在步骤 B2 得到的光谱数据 W 中选取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S；

B5. 获取背景光谱数据 H：应用奇异值分解对在步骤 B2 中得到的光谱数据 Z 做降维处理后，根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N 选出背景光谱数据 H；

B6. 计算液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值：结合斜投影算子，对采集的数据进行信号分离分析，将步骤 B1 中所得的光谱数据 M 和步骤 B4 中所得的光谱数据 S 以及步骤 B5 中所得的背景光谱数据 H 导入斜投影算子算法程序中，计算液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值；

B7. 计算液化产物中乙酰丙酸的含量：将步骤 B6 中得到的液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值代入步骤 A 中所得到的乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程中求得液化产物中乙酰丙酸的含量。

[0008] 本发明的进一步技术方案是：步骤 A1 中所述的制备乙酰丙酸标准溶液为将乙酰丙酸配制成不同浓度 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_4 、 a_5 的乙酰丙酸标准溶液。

[0009] 步骤 B2 中所述的展开剂为：将碳酸氢钠溶液和乙酸乙酯混合均匀后，取出上层溶液，将取出的溶液与甲醇混合而得到展开剂。

[0010] 步骤 B2 中所述的根据乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图在液化产物的扫描数据中选取光谱数据 W 和光谱数据 Z 的步骤为：在乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图上确定乙酰丙酸的光谱数据的位置，根据乙酰丙酸的光谱数据的位置，在液化产物的光谱数据中选出相应位置的数据作为光谱数据 W，扣除光谱数据 W 后的数据作为光谱数据 Z。

[0011] 步骤 B3 中所述的主成分分析法为判断系统独立变量数方法。

[0012] 步骤 B4 中所述的获取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S 的步骤为：根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N，将光谱数据 W 中的中间 N 列数据选出作为液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S。

[0013] 步骤 B5 中所述的获取背景光谱数据 H 的步骤为：应用奇异值分解 $[U, S, V] = \text{svd}(Z)$ 对光谱数据 Z 做降维处理，分解得到数据 U、S、V，根据根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 N 将数据 U 中的前 N 列选出作为背景光谱数据 H。

[0014] 所述的 KS 函数的转换步骤为：应用 $KS = (\text{ones}(\text{sizeab}) - \text{Refe}) \cdot \hat{2} / (2 * \text{Refe})$ 将光谱数据由光强的数据格式转换成 KS 函数形式的数据格式，其中，Refe 为采用光纤薄层扫描仪所采集的反射光强数据；sizeab 为根据被测组分的吸收波长从采集的反射光强数据获

得的数据的维数;ones 根据吸收波长范围将采集的反射光强数据转换成全是 1 的矩阵。

[0015] 步骤 B6 中所述的斜投影算子为 $E_{s|H} = S(S^T P_H^\perp S)^{-1} S^T P_H^\perp$, $P_H^\perp = I - P_H = I - H(H^T H)^{-1} H^T$, 其中, 上标 T 代表矩阵的转置; I 为与 P_H 维数相同的单位矩阵; $E_{s|H}$ 为斜投影算子; S 为被测变量的向量张成的子空间; H 为不含被测变量的向量张成的相邻子空间; P_H 为沿着子空间 H 到子空间 S 的投影算子。

[0016] 由于采用上述技术方案, 本发明之一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法与现有的定量分析方法相比, 具有以下有益效果:

1. 准确度高:

本发明只需将生物质液化产物进行一次薄层展开分离, 并获取相关计算数据, 在分析时将液化产物点样于硅胶板上, 直接采用光纤薄层扫描仪采集光纤薄层扫描数据, 结合斜投影算子对采集的数据进行信号分离分析, 即可完成液化产物中乙酰丙酸的定量分析。采集的数据量丰富, 定量分析误差小, 准确度高。

[0017] 2. 成本低、方便快捷:

本发明采用光纤薄层扫描仪对生物质液化产物溶液点样于硅胶板上直接进行扫描采集数据, 对采集得到的光谱数据作主成分分析和奇异值分解处理, 进而通过数据计算处理以获得待测溶液中被测组分乙酰丙酸的含量, 本发明只需将生物质液化产物进行一次薄层展开分离, 解决了传统方法中需要将混合物中的被测组分完全分离出来后才对被测物质进行薄层扫描定量分析的问题, 测得的数据较传统方法的薄层分析的结果准确, 同时本方法对于薄层定量分析更加方便、快捷, 本发明缩短了分析时间, 节约了成本。

[0018] 3. 方法简单、便于推广使用:

本发明先用不同浓度的乙酰丙酸标准溶液制备乙酰丙酸的点样量与 SKS 的线性方程, 根据薄层色谱分离特征图从数据中选出被测物的光谱数据以及背景光谱数据, 再用光纤薄层扫描仪对点样于硅胶板上的待测溶液直接进行扫描采集数据, 进行数据计算处理完成生物质液化产物溶液中被测组分乙酰丙酸的定量分析, 无需经过长时间的复杂操作, 本发明可以用于乙酰丙酸溶液的快速定量分析, 方法简单, 操作方便, 便于推广使用。

[0019] 下面, 结合说明书附图和具体实施例对本发明之一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法的技术特征作进一步的说明。

[0020] 附图说明:

图 1: 本发明的步骤流程图。

[0021] 图 2: 本实施例中的乙酰丙酸的光谱图,

图 2 中的横坐标表示波长 (nm)、纵坐标表示 KS 值。

[0022] 图 3: 液化产物的薄层色谱分离特征图,

图 3 中的横坐标表示间距 (mm)、纵坐标表示 KS 值,

图 3 中各标号为: 1- 乙酰丙酸的色谱峰。

[0023] 图 4: 乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图,

图 4 中的横坐标表示间距 (mm)、纵坐标表示 KS 值,

图 4 中各标号为: 2- 乙酰丙酸的色谱峰。

[0024] 图 5: 主成分数与二阶差分值变化图,

图 5 中的横坐标表示主成分数、纵坐标表示二阶差分值。

[0025] 具体实施方式：

一种生物质液化产物中乙酰丙酸的定量分析方法，包括以下步骤：

A. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程：**A1. 制备乙酰丙酸标准溶液：**

A11. 准确称取乙酰丙酸 0.1000g，用蒸馏水溶解后移至 100mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，配制成浓度为 1.0g/L 的乙酰丙酸母液。

[0026] A12. 分别准确移取乙酰丙酸母液 1.0mL、4.0mL、6.0mL、8.0mL、10.0mL 置于 10mL 容量瓶中，用蒸馏水定容，配制成浓度为 0.1g/L、0.4g/L、0.6g/L、0.8g/L、1.0g/L 的乙酰丙酸标准溶液。

[0027] A2. 获取乙酰丙酸的光谱数据：

A21. 准备光纤薄层扫描仪：该光纤薄层扫描仪包括光源、光纤探头、光谱仪、电移台、光纤，并设置光纤薄层扫描仪的参数为：光谱积分时间为 50ms、平均次数为 6、扫描积分间隔时间 300ms、扫描速度为 200step/s。

[0028] A22. 用微量进样器分别移取步骤 A12 中所得的浓度为 0.1g/L、0.4g/L、0.6g/L、0.8g/L、1.0g/L 的乙酰丙酸标准溶液 20 μ L 点样于 G 型高效硅胶板上，晾干形成点样斑点，将光纤薄层扫描仪光纤探头置于点样斑点上进行“弓”形二维移动方式扫描，获取乙酰丙酸的光谱数据，确定吸收波长范围，参见图 2。

[0029] 其中，上述用光纤薄层扫描仪扫描得到的数据中有一部分数据是空白数据，根据波长范围可以在扫描数据中选择所需要的数据，这样数据量就减少使得计算量减小。

[0030] A3. 转换数据格式：

上述步骤 A2 中所采集得的光谱数据为光强的数据格式，应用 $KS = (\text{ones}(\text{sizeab}) - \text{Refe}) . ^2 . / (2 * \text{Refe})$ 将步骤 A22 中所采集的乙酰丙酸的光谱数据转换成 KS 函数形式的的数据格式，得到乙酰丙酸的 KS 值。

[0031] 所述的 $KS = (\text{ones}(\text{sizeab}) - \text{Refe}) . ^2 . / (2 * \text{Refe})$ 中：Refe 为采用光纤薄层扫描仪所采集的反射光强数据；sizeab 为根据被测组分的吸收波长从采集的反射光强数据获得的数据的维数；ones 根据吸收波长范围将采集的反射光强数据转换成全是 1 的矩阵。

[0032] A4. 求和得 SKS 值：

应用 $\text{sum}(\text{sum}(KS))$ 求得乙酰丙酸点样斑点的 SKS 值，即将步骤 A3 中所得的每个波长下的乙酰丙酸的 KS 值求和，求得乙酰丙酸各点样斑点的点样量的 SKS 值，参见表 1。

[0033] A5. 制作乙酰丙酸点样量与 SKS 值的线性方程：

根据乙酰丙酸的点样量和 SKS 值制作乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程；该线性方程为 $y = ax + b$ ，其中，x 为点样量，y 为 SKS 值，a 和 b 均为常数，参见表 1。

[0034] B. 液化产物中乙酰丙酸含量的测定：**B1. 获取液化产物的光谱数据 M：**

为了能更有效的说明本发明中所采用的定量分析方法的定量分析的效果，本实施例中的液化产物为按照下述方法自行配制而得的液化产物：

B11. 液化产物 I 的制备：将废木料于 80℃ 下干燥 2 小时，经粉碎机粉碎，称取 2.0g 木屑于三颈烧瓶中，按液固比 (mL/g) 50:1 加入 6.3mol/L 的盐酸 100mL 和 5.4g 催化剂三氯化铁，在 103℃ 下磁力搅拌反应 4.5h，将反应 4.5h 的液化产物用 0.45 μ m 的超滤膜过滤后作为

液化产物 I 备用。

[0035] B12. 液化产物 II 的配制:将废木料于 80℃ 下干燥 2 小时,经粉碎机粉碎,称取 2.0g 木屑于三颈烧瓶中,按液固比 (mL/g) 50:1 加入 6.3mol/L 的盐酸 100mL 和 5.4g 催化剂三氯化铁,在 103℃ 下磁力搅拌反应 6.0h,将反应 6.0h 的液化产物用 0.45 μ m 的超滤膜过滤后作为液化产物 II 备用。

[0036] B13. 液化产物 I 和液化产物 II 的光谱数据的获取:用微量进样器将上述配制好的液化产物 I 和液化产物 II 分别移取 20 μ L 点样于 G 型高效硅胶板上,平行点样三次,晾干形成点样斑点,将 G 型高效硅胶板上的点样斑点置于光纤薄层扫描仪的光纤探头下,设置好扫描参数,用光纤探头对点样斑点进行“弓”型扫描,保存扫描采集的数据,将保存的数据应用 $KS = (\text{ones}(\text{sizeab}) - \text{Refe}) . ^2 . / (2 * \text{Refe})$ 将光强的数据转换成 KS 函数的数据,转换后的数据作为液化产物的光谱数据,转换后得到液化产物 I 的光谱数据 M_I (I =1、2、3)、液化产物 II 的光谱数据 M_{II} (II =4、5、6)。

[0037] B2. 获取光谱数据 W 和光谱数据 Z:

B21. 分别取液化产物 II 和浓度为 1.00g/L 的乙酰丙酸母液 20 μ L 点样于硅胶板上,在展开剂中展开 15min,取出晾干,用光纤薄层扫描仪分别扫描液化产物 II 和乙酰丙酸展开的斑点,将扫描采集的光强数据转换成 KS 函数形式,得到液化产物 II 和乙酰丙酸的光谱数据,对 KS 数据作图,得到液化产物 II 和乙酰丙酸的薄层色谱分离特征图(如图 3、图 4 所示)。根据乙酰丙酸的色谱峰所在位置,在液化产物 II 的光谱数据中选出对应位置的数据作为光谱数据 W,扣除光谱数据 W 的其他光谱数据作为光谱数据 Z。所述的展开剂为各取 100mL 浓度为 0.10mol/L 的碳酸氢钠溶液和乙酸乙酯置于分液漏斗中混合均匀后,将分液漏斗中上层溶液取出,将取出的上层溶液与甲醇按体积比为 5:1 混合而得。

[0038] B3. 液化产物的主成分数 N 的确定:

从步骤 B2 中得到的薄层色谱分离特征图可以看出液化产物的组成较为复杂,且光谱数据 Z 的数据量较大,因此在计算前需对光谱数据 Z 作主成分分析和奇异值分解处理,根据主成分数判断选择的背景光谱数据以及被测物乙酰丙酸光谱数据的列数。

[0039] 采用判断系统独立变量数方法来确定系统主成分数,即根据二阶差分值的变化来确定主成分数,将步骤 B21 中所得的光谱数据 Z 作图得到主成分数与二阶差分值变化图(如图 5),在图 5 中“折点”出现于序列数为 5 的位置,此后二阶差分值变化较为平坦,故判断液化产物主成分数为 5。

[0040] B4. 获取液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S:

根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 5,将步骤 B21 中得到的光谱数据 W 中的中间 5 列数据选出作为液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S。

[0041] B5. 获取背景光谱数据 H:

B51. 步骤 B21 中得到的光谱数据 Z 为不含被测物乙酰丙酸的数据,该数据量大,导致计算量很大。为使计算简单需要对数据进行奇异值分解降维处理,应用 $[U, S, V] = \text{svd}(Z)$ 对光谱数据 Z 进行奇异值分解降维,得到数据 U、S、V,其中,svd 为奇异值分解。

[0042] B52. 根据步骤 B3 中得到的液化产物的主成分数 5,将步骤 B51 中得到的将数据 U 中的前 5 列选出作为背景光谱数据 H。

[0043] B6. 计算液化产物中乙酰丙酸的 SKS 值:

B61. 计算液化产物 I 中乙酰丙酸的 SKS 值 :将步骤 B13 中所得的液化产物 I 的光谱数据 M_I 和步骤 B52 中所得的背景光谱数据 H 以及步骤 B4 中所得的液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S 带入斜投影算子算法程序中求出液化产物 I 中乙酰丙酸的 SKS 值。

[0044] B62. 计算液化产物 II 中乙酰丙酸的 SKS 值 :将步骤 B13 中所得的液化产物 II 的光谱数据 M_{II} 和步骤 B52 中所得的背景光谱数据 H 以及步骤 B4 中所得的液化产物中乙酰丙酸的光谱数据 S 带入斜投影算子算法程序中求出液化产物 II 中乙酰丙酸的 SKS 值。

[0045] 上述所述的斜投影算子为 $E_{S|H} = S(S^T P_H^\perp S)^{-1} S^T P_H^\perp$, $P_H^\perp = I - P_H = I - H(H^T H)^{-1} H^T$, 其中, 上标 T 代表矩阵的转置 ; I 为与 P_H 维数相同的单位矩阵 ; $E_{S|H}$ 为斜投影算子 ; S 为被测变量的向量张成的子空间 ; H 为不含被测变量的向量张成的相邻子空间 ; P_H 为沿着子空间 H 到子空间 S 的投影算子。

[0046] B7. 计算液化产物中乙酰丙酸的含量 :

B71. 计算液化产物 I 中乙酰丙酸的含量 :将步骤 B61 中计算得到的液化产物 I 中乙酰丙酸的 SKS 值带入步骤 A5 中得到的乙酰丙酸的点样量与 SKS 值的线性方程 $y=ax+b$ 中, 计算得到液化产物 I 中乙酰丙酸的含量, 参见表 2。

[0047] B72. 计算液化产物 II 中乙酰丙酸的含量 :将步骤 B61 中计算得到的液化产物 II 中乙酰丙酸的 SKS 值带入步骤 A5 中得到的乙酰丙酸的点样量和 SKS 值的线性方程 $y=ax+b$ 中, 计算得到液化产物 II 中乙酰丙酸的含量, 参见表 2。

[0048] 表 1 乙酰丙酸的点样量和 SKS 值的线性方程

乙酰丙酸点样量/ μg	乙酰丙酸点样量的 SKS 值	线性方程	相关系数
2	57.89	$y=30.445-2.1276$	0.9988
8	176.81		
12	317.08		
16	410.85		
20	609.89		

表 2 液化产物中乙酰丙酸的测定结果

样品号	液化产物	本实施例的测量法		高效液相色谱法	相对误差%	平均相对误差%
		SKS 值	测得值/ μg	测量值/ μg		
1	液化产物 I	316	10.43	10.77	3.16	3.03
2		318	10.50	10.80	2.77	
3		320	10.45	10.79	3.15	
4	液化产物 II	411	13.55	13.74	1.38	2.45
5		428	14.11	13.77	2.69	
6		403	13.30	13.75	3.27	

作为本实施例的一种变换 :步骤 B21 中也可以取液化产物 I 作为展开扫描的液化产物。

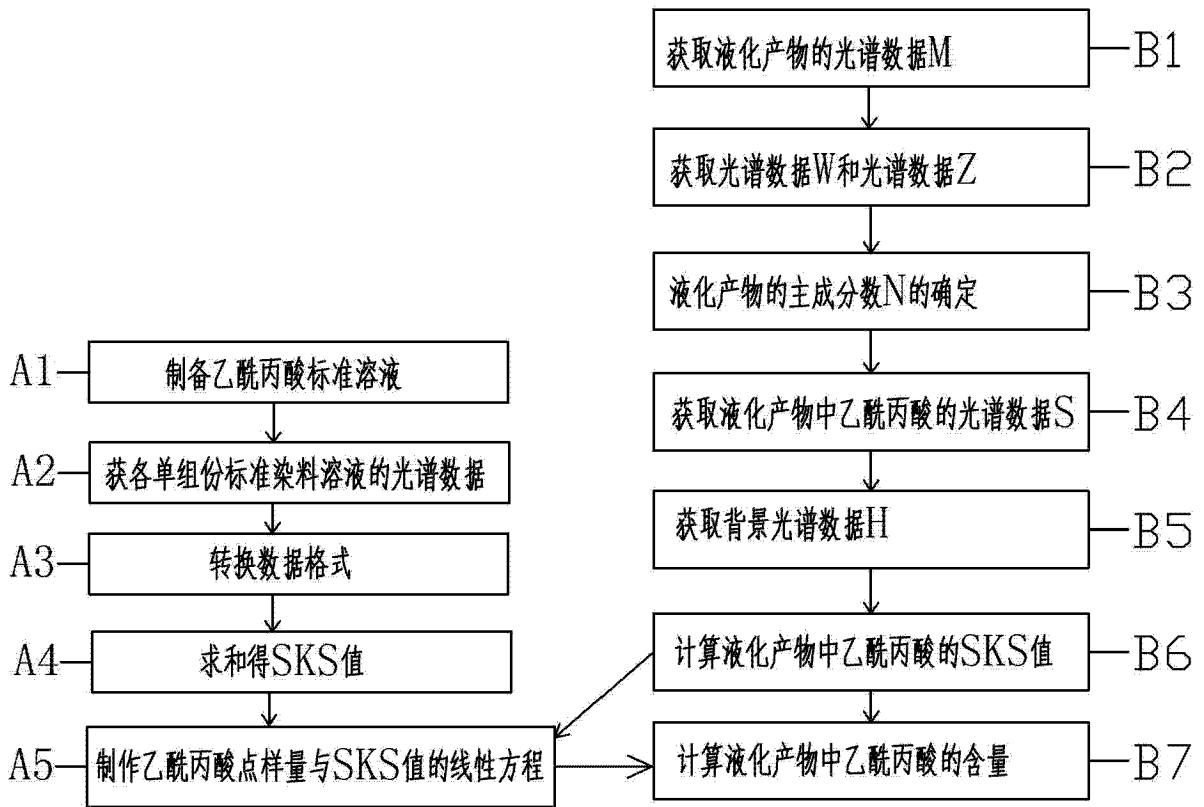


图 1

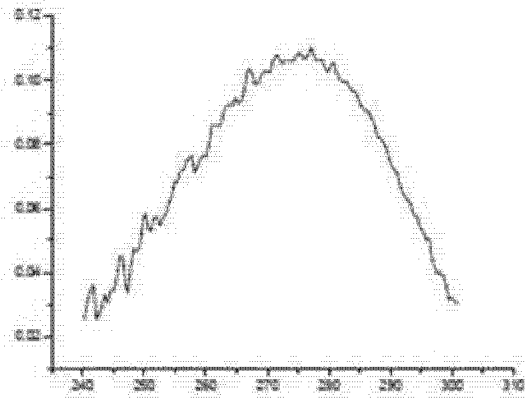


图 2

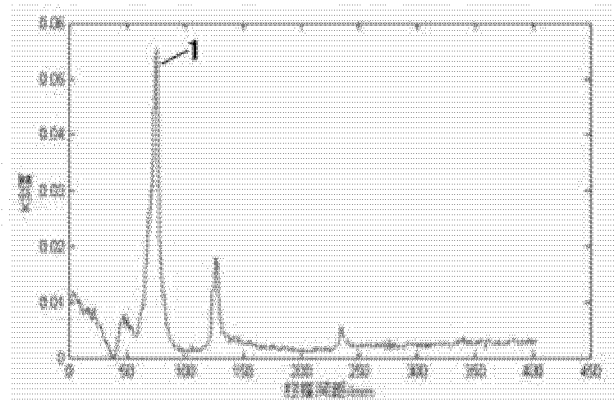


图 3

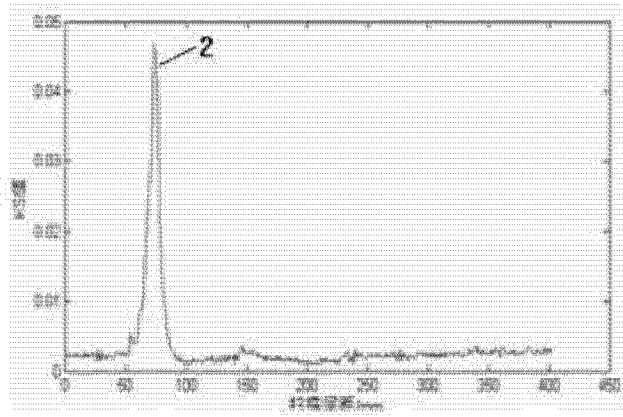


图 4

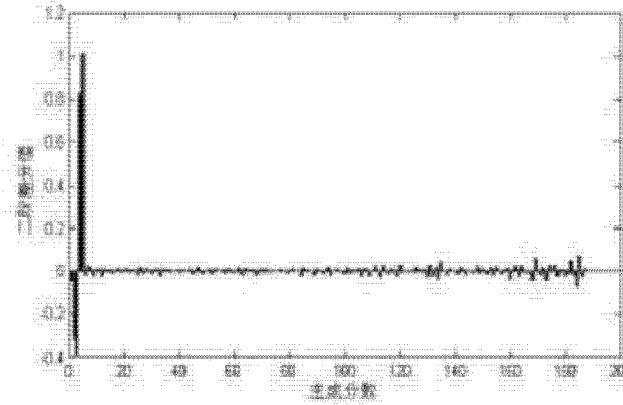


图 5