



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103743715 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201410027866.1

28卷(第08期),第63页2.6节,第64页表1.

(22)申请日 2014.01.21

丁博等.导数同步荧光法测定水体中双酚A的含量.《分析测试学报》.2010,第29卷(第11期),第1190-1193页.

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103743715 A

职统兴等.主成分回归荧光光谱法同时分析多组分混合体系.《应用化工》.2008,第37卷(第10期),第1231-1234页.

(43)申请公布日 2014.04.23

李晓燕等.荧光光谱PLS法同时测定氨基酸混合物.《武汉大学学报(理学版)》.2002,第48卷(第04期),第423-426页.

(73)专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路422号

潘军辉等.化学计量学-荧光光谱法同时测定四种农药.《南昌大学学报(工科版)》.2008,第30卷(第01期),第5-8、15页.

(72)发明人 李耀群 钟秀娣 王文毅 李秀英

付东赛 吴平平

唐学燕等.二阶导数-同步荧光法同时测定微量维生素B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>和烟酰胺.《分析试验室》.2009,第28卷(第10期),第92-94页.

(74)专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

(普通合伙) 35200

曹桂萍等.吐温-80增敏同步荧光法测定塑料制品中双酚A.《常州工学院学报》.2012,第25卷(第4期),第49页摘要.

代理人 马应森

李蔚博等.化学计量学-同步荧光光谱法同时测定速灭威、残杀威和呋喃丹.《分析试验室》.2010,第29卷(第12期),第60页1.2、2.2节,第61页2.7-2.8节、表1.

(51)Int.Cl.

G01N 21/64(2006.01)

审查员 张明波

G01N 1/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

G06F 19/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 101936902 A,2011.01.05,全文.

样品的恒波长同步荧光光谱,通过定量校正模型预测得到待测样品的双酚A含量.有效性好,可靠性高;对待测样品中双酚A的预测效果好。

CN 102749315 A,2012.10.24,全文.

CN 101881731 A,2010.11.10,全文.

US 2004/0064259 A1,2004.04.01,全文.

胡蓉等.偏最小二乘-同步荧光光谱法同时测定两种蒽环类抗生素.《分析试验室》.2009,第

(54)发明名称

一种双酚A含量的检测方法

(57)摘要

一种双酚A含量的检测方法,涉及双酚A。提供采用同步荧光光谱结合偏最小二乘法的一种双酚A含量的检测方法。1)配制不同浓度配比的双酚A、苯酚、辛基酚三种酚组成的混合标准溶液B作为样品校正集,扫描样品校正集的恒波长同步荧光光谱;2)采用偏最小二乘法建立双酚A的含量与恒波长同步荧光光谱强度之间的定量校正模型;3)采用步骤2)得到的定量校正模型对人工合成的样品验证集进行预测,求出每个样品的预测值与已知参考值的线性拟合关系;4)扫描待测CN 103743715 B

1. 一种双酚A含量的检测方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 配制不同浓度配比的双酚A、苯酚、辛基酚三种酚组成的混合标准溶液作为样品校正集,扫描样品校正集的恒波长同步荧光光谱;所述恒波长同步荧光光谱的恒波长差为80nm;以激发波长计,恒波长同步荧光光谱的波长扫描范围包括200~250nm,扫描间隔为0.2nm;所述不同浓度配比是配制30种不同浓度配比;

2) 采用偏最小二乘法建立双酚A的含量与恒波长同步荧光光谱强度之间的定量校正模型;定量校正模型中采用交互验证法选择最佳主成分数,用均方根误差作为评价标准验证定量校正模型的预测校正能力;所述定量校正模型的每个样品校正集中双酚A、苯酚、辛基酚三者的浓度配比如表1所示:

表1

单位:ng/mL

编号	苯酚	辛基酚	双酚 A	编号	苯酚	辛基酚	双酚 A
1	5	10	10	16	20	10	0
2	20	10	50	17	10	0	10
3	2	2	50	18	0	5	50
4	5	10	50	19	0	0	2
5	10	15	50	20	0	0	22
6	20	20	50	21	5	0	0
7	10	2	20	22	0	2	0
8	20	5	40	23	5	5	10
9	20	20	50	24	5	2	50
10	5	20	10	25	10	2	15
11	2	50	50	26	20	12	25
12	10	20	40	27	20	12	30
13	5	10	20	28	20	2	5
14	10	2	20	29	20	10	15
15	10	5	0	30	20	20	35

定量校正模型的验证集中双酚A、苯酚、辛基酚的浓度范围均为2~50ng/mL;

3) 采用步骤2)得到的定量校正模型对人工合成的样品验证集进行预测,求出每个样品验证集的预测值与已知参考值的线性拟合关系;

4) 扫描待测样品的恒波长同步荧光光谱,通过定量校正模型预测得到待测样品的双酚A含量。

2. 如权利要求1所述一种双酚A含量的检测方法,其特征在于所述最佳主成分数为3。

## 一种双酚A含量的检测方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及双酚A,尤其是涉及采用同步荧光光谱结合偏最小二乘法的一种双酚A含量的检测方法。

### 背景技术

[0002] 双酚A(英文名Bisphenol A,缩写名BPA),全名2,2-二(4-羟基苯基)丙烷,由两分子苯酚和一分子丙酮在酸性条件下催化缩合而成。

[0003] 双酚A是生产聚碳酸脂及环氧树脂(EP)的主要原料,也用作酚醛树脂、可塑性聚脂、抗氧剂及聚氯乙烯(PVC)的稳定剂(N.Kuroda,Y.Kinoshita,Y.Sun,M.Wada,N.Kishikawa,K.Nakashima,T.Makino,H.Nakazawa.Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2003,30:1743~1749.)。

[0004] 由于聚碳酸酯具有高强度、稳定性、高弹性和低密度等特点,被广泛用于食物和药物储存、制造婴儿奶瓶、厨房用具、医药装备和电器设备。动物实验表明,双酚A可能与乳腺、前列腺以及生殖系统疾病有关(1、A.M.Soto,C.Sonnenschein.Nature Reviews Endocrinology,2010,6:363~370;2、C.A.Richter,L.S.Birnbaum,F.Farabollini,R.R.Newbold,B.S.Rubin,C.E.Talsness,J.G.Vandenbergh,D.R.Walser-Kuntz,F.S.V.Saal.Reproductive Toxicology,2007,24:199~224.),还可能诱发某些癌症。已有的研究表明,双酚A可以通过食品包装材料进入食品或饮料中,进而进入人体,因此,建立一种简单快速检测材料中的双酚A含量的方法是非常必要的。

[0005] 目前国内外报道双酚A的测定方法有:

[0006] 气相色谱法(H.S.Shin,C.H.Parkc,S.J.Parkd,H.Pyo.Journal of Chromatography A,2001,912:119~125.);

[0007] 高效液相色谱法(M.Naussner,M.Mergler,K.Wolf,I.Schuphan.Journal of Chromatography A,2002,945:133~138.);

[0008] 免疫分析法(M.P.Zhao,Y.Z.Li,Z.Q.Guo,X.X.Zhang,E.B.Chang.Talanta,2002(57):1205~1210.);

[0009] 示波极谱法(孙仕萍,马志东,张文德.分析科学学报,2002,18(6):490~492.);

[0010] 分光光度法(余宇燕,庄惠生,沙玫,张淑玲.分析测试学报,2006,25(5):99~101.)。

[0011] 以上各种色谱法及色谱-质谱联用技术是目前双酚A检测的主要方法。但是这些方法所采用的仪器价格昂贵,操作繁琐、复杂、费时,检测过程中使用的大量有机溶剂会危害环境及分析人员的健康,也不适用于大量样本和现场实时分析。

[0012] 同步荧光分析法通过选择合适的波长差,具有简化谱图、窄化谱带、减少光散射、提高选择性等特点,适合于多组分样品的同时检测。与常规的荧光分析法相比,双酚A的同步荧光光谱带变窄,但仍然受到苯酚、辛基酚、壬基酚的同时干扰,为了准确定量检测双酚A,必须解决它们带来的干扰影响。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的在于提供采用同步荧光光谱结合偏最小二乘法的一种双酚A含量的检测方法。

[0014] 本发明包括以下步骤：

[0015] 1) 配制不同浓度配比的双酚A、苯酚、辛基酚三种酚组成的混合标准溶液作为样品校正集,扫描样品校正集的恒波长同步荧光光谱;

[0016] 2) 采用偏最小二乘法 (PLS) 建立双酚A的含量与恒波长同步荧光光谱强度之间的定量校正模型;

[0017] 3) 采用步骤2)得到的定量校正模型对人工合成的样品验证集进行预测,求出每个样品的预测值与已知参考值的线性拟合关系;

[0018] 4) 扫描待测样品的恒波长同步荧光光谱,通过定量校正模型预测得到待测样品的双酚A含量。

[0019] 在步骤1)中,所述不同浓度配比最好配制至少30种不同浓度配比;所述恒波长同步荧光光谱的恒波长差可为40~100nm,优选80nm;以激发波长计,同步荧光光谱的波长扫描范围可包括200~250nm,扫描间隔可为0.1~0.5nm,优选0.2nm。

[0020] 在步骤2)中,所述定量校正模型的每个样品校正集中双酚A、苯酚、辛基酚三者的浓度配比如表1所示,定量校正模型的校正集及验证集中双酚A、苯酚、辛基酚的浓度范围均为2~50ng/mL;定量校正模型中采用交互验证法选择最佳主成分数,用均方根误差 (RMSEC) 作为评价标准验证模型的预测校正能力;所述最佳主成分数可为3。

[0021] 表1

(单位:ng/mL)

编号	苯酚	辛基酚	双酚 A	编号	苯酚	辛基酚	双酚 A	
[0022]	1	5	10	10	16	20	10	0
	2	20	10	50	17	10	0	10
	3	2	2	50	18	0	5	50
	4	5	10	50	19	0	0	2
	5	10	15	50	20	0	0	22
	6	20	20	50	21	5	0	0
	7	10	2	20	22	0	2	0
	8	20	5	40	23	5	5	10
	9	20	20	50	24	5	2	50
	10	5	20	10	25	10	2	15
	11	2	50	50	26	20	12	25
	12	10	20	40	27	20	12	30
	13	5	10	20	28	20	2	5
	14	10	2	20	29	20	10	15
	15	10	5	0	30	20	20	35

[0023] 本发明的技术效果在于:建立双酚A的PLS定量校正模型有效性好,可靠性高;对待测样品中双酚A的预测效果好;双酚A、苯酚、辛基酚、壬基酚的同步荧光光谱重叠严重,采用通常的荧光光谱分析方法难以实现对双酚A的定量分析,而采用偏最小二乘法则可实现其定量分析。本发明借助同步荧光技术与偏最小二乘法(PLS)的协同作用,既利用同步荧光技术简化光谱,又进一步结合偏最小二乘法解析二维或高维荧光光谱的信息,克服光谱重叠的难题,消除苯酚、辛基酚和壬基酚对双酚A的干扰,实现多种酚共存下双酚A的快速同时分辨和定量分析。本发明适合于双酚A的快速准确检测。

## 附图说明

[0024] 图1为双酚A、苯酚、辛基酚、壬基酚标准溶液及其混合标准溶液的恒波长同步荧光光谱图。由图1可知,相同浓度的辛基酚和壬基酚的峰位置和强度基本一致,为了简化数据处理体系,将这两种烷基酚当做一种酚(辛基酚)来处理,即建立的定量校正模型时只需考虑苯酚、辛基酚和双酚A三种物质。

[0025] 图2为双酚A主成分数与定量校正模型剩余残差的关系图。

[0026] 图3为定量校正模型中双酚A真实浓度与预测浓度对应关系的校正集关系曲线图。线性拟合方程 $y=0.989x+0.273$ ,相关系数R为0.989。

[0027] 图4为定量校正模型中双酚A真实浓度与预测浓度对应关系的验证集关系曲线图。

线性拟合方程 $y=0.946x-0.375$ ,相关系数R为0.996。

[0028] 图5为双酚A的实际光谱(A)和定量校正模型的首个PLS负载向量(B)。

### 具体实施方式

[0029] 以下实施例将结合附图对本发明作进一步的说明。

[0030] 实施例1

[0031] 双酚A、苯酚和辛基酚的混合标准溶液的配制,将按不同浓度配比的37个三种酚组成的混合标准溶液样品随机分成两组,一组为校正集,包括30个三种酚的混合标准溶液;另一组为验证集,包括7个三种酚的混合物标准溶液。根据设计的浓度配比计算得出37个样品中双酚A的真实浓度值,定量校正模型的每个样品校正集中双酚A、苯酚、辛基酚三者的浓度配比如表1所示,用建立的PLS定量校正模型预测人工合成样品中双酚A的含量和预测回收率如表2所示。

[0032] 表2

样品编号	真实浓度(ng/mL)	预测浓度(ng/mL)	回收率(%)
[0033]	1	5	4.9
	2	10	10.1
	3	15	12.2
	4	20	16.8
	5	30	29.8
	6	40	36.5
	7	50	47.6

[0034] 采用恒波长同步荧光光谱结合偏最小二乘法检测双酚A的含量,其步骤如下:

[0035] 1.扫描校正集中三种酚标准溶液混合样品的恒波长同步荧光光谱

[0036] 取2mL三种酚标准溶液混合样品于1cm×1cm石英液池中,采用Hitachi f-7000多功能荧光分光光度计对样品进行恒波长同步荧光光谱扫描,激发和发射的光谱通道宽度均为5nm,扫描速度240nm/min,扫描波长范围为200~250nm,扫描间隔0.2nm。所测得的三种酚的标准溶液混合物的恒波长同步荧光光谱如图1所示。

[0037] 2.用偏最小二乘法(PLS)分析得到的恒波长同步荧光光谱

[0038] (1)采用偏最小二乘法建立双酚A的定量校正模型,采用交互验证法选择最佳主成分数,当残差不再随主成分数增加而降低时,该主成分选作模型的最佳主成分数,如图2所示。因此,样品的最佳主成分数为3。

[0039] (2)用建立的定量校正模型对参加建模的每一个样品进行预测,求出每个样品的预测浓度与真实浓度的线性拟合关系图。

[0040] 方法可靠性确定:最佳主成分数确定后,用样品的恒波长同步荧光光谱建立双酚A的最优定量校正模型,用该定量校正模型预测验证集样品中双酚A的浓度,得到验证集样品中双酚A的预测浓度及预测回收率,结果如表2所示;将校正集中双酚A的预测浓度与真实浓

度做线性拟合,线性拟合方程 $y=0.989x+0.273$ ,相关系数R为0.989,如图3所示;将验证集中双酚A的预测浓度与真实浓度做线性拟合,线性拟合方程 $y=0.946x-0.375$ ,相关系数R为0.996,结果如图4所示。结果表明,建立的定量校正模型预测能力良好。模型中的参数和均方根误差(RMSEC)参见表3,建立的定量校正模型的相关系数为0.989,均方根误差为1.96,均方根误差越小表明建立的校正模型的预测能力越好,由此可知,本发明预测双酚A含量的结果可靠。

[0041] 表3

	分析物	主成分数	均方根误差	$R^2$
[0042]	双酚 A	3	1.96	0.989

[0043] 定量校正模型的首个负载向量可以用来指认光谱带,如图5所示,图中偏最小二乘法(PLS)得出的首个负载向量的峰形(曲线B)与双酚A的实际光谱(曲线A)一致,表明负载向量可以用于指认目标分析物的光谱带。

[0044] 实施例2

[0045] 将建立的定量校正模型用于实际样品中双酚A含量的预测,验证方法的适用性。采用浸泡法提取聚碳酸酯塑料中的双酚A,同一聚碳酸酯样品移取6份,扫描浸泡液在波长差为80nm时的恒波长同步荧光光谱。采用建立的定量校正模型预测双酚A的浓度,建立的定量校正模型预测浸泡样品中双酚A的含量及其相对标准偏差如表4所示。

[0046] 表4

[0047]

样品	双酚 A 含量( $\mu\text{g/g}$ )	平均值( $\mu\text{g/g}$ )	相对标准偏差 (%)
1	0.53		
2	0.43		
3	0.51		
4	0.47	0.51	11.7
5	0.60		
6	0.51		

[0048] 样品中双酚A的平均含量为 $0.51\mu\text{g/g}$ ,平行6次测定结果的标准偏差为 $0.06\mu\text{g/g}$ ,相对标准偏差为11.7%,由此可知,本发明的重现性能满足实验的要求。

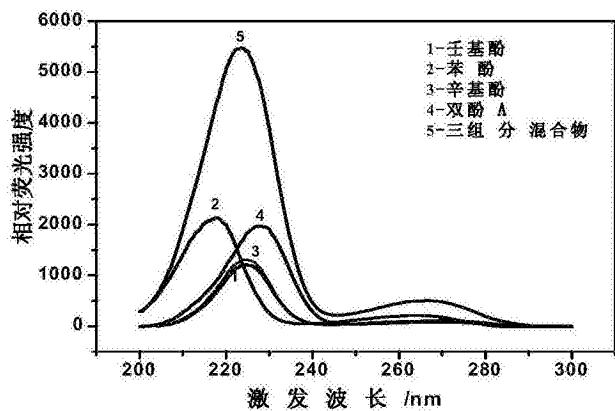


图1

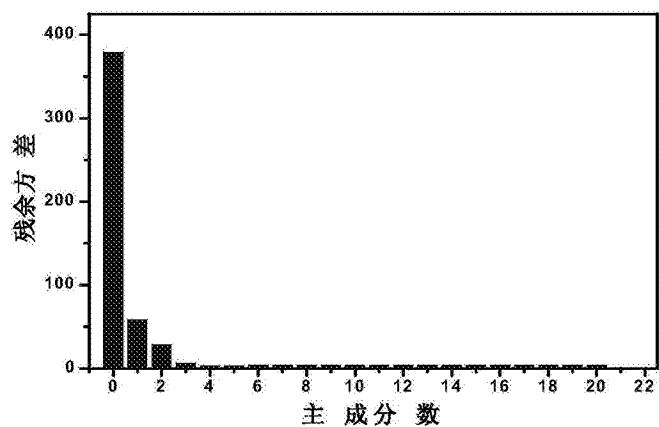


图2

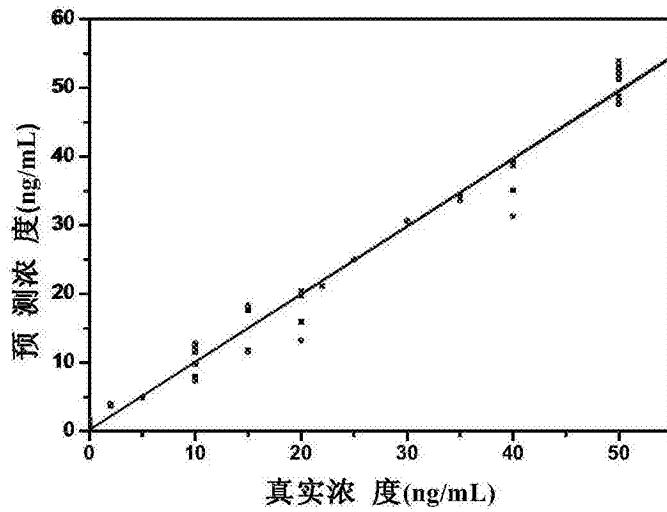


图3

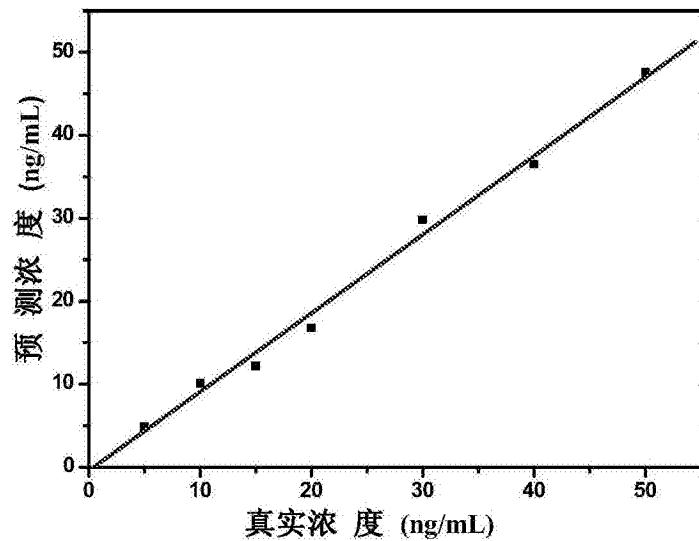


图4

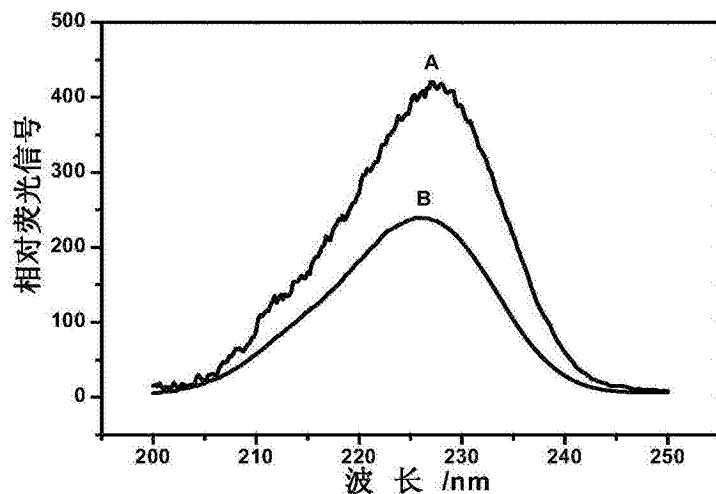


图5