紫外光谱人工神经网络方法测定新洁尔灭中苯扎溴铵的含量

严拯宇　姜新民　王朝晖[1](南京 210009 中国药科大学分析化学教研室;[1] 武汉 430072 华中师范大学)

摘要　目的:对紫外吸收光谱重叠的新洁尔灭进行多组分不经分离的含量测定。方法:应用 BP 方法即人工神经网络误差反向传播方法对其进行含量测定。结果:网络隐蔽层的节点数为 5、以 9 个节点输入时,苯扎溴铵和亚硝酸钠的平均回收率分别为 102 %和 101 %, *RSD* 分别为 1 .0 %和 2 .9 %。结论:该方法测定结果准确,性能良好;对于其它吸收光谱相互重叠的药物含量测定有一定的借鉴作用。

关键词　人工神经网络;误差反向传播;吸收光谱;新洁尔灭

Determination of liqour benzalkori bromidum contents by B method in UV spectrum

Yan Zhengyu(Yan ZY) , Jiang Xinmin(Jiang XM) , Wang Zhaohui(Wang ZH) (*Department of Analytical Chemistry , China Pharmaceuticial University , Nanjing* 210009)

ABSTRACT　OBJECTIVE: Determinate the contents of liqour benzalkori bromidum in which UV spectrum are overlapped. **METHOD:** The error back-propagation(BP) method of artificial neural network has been used to determinate benzalkonium bromide and sodium nitrite without separating them. In 400 ~ 240nm, the absorbance(A) at 9 wavelength were taken as character parameter of artificial neural network, and samples value were input. **RESULTS:** When hidden layer node of ANN is 5 and input layer node equal 9, the calculation results show that average recoveries of benzalkonium bromide and sodium nitrite are 102 % and 101 %, *RSD* are 1 .0 % and 2 .9 %. **CONCLUSION:** The results show that the method is accurate and the network performs satisfactory. The effect of the network parameters on the analytical result are discussed.

KEY WORDS　artificial neural network, back-propagation, spectrum analysis, liqour benzalkori bromidum

新洁尔灭的主要成分是苯扎溴铵、亚硝酸钠和碳酸氢钠,前二者紫外吸收光谱重叠。对于此类多组分混和物体系,由于吸收光谱的相互重叠,组分间的相互干扰,使得定量分析较为困难。人工神经网络[1~4]在光谱分析中的应用可以克服以上困难。

新洁尔灭的分析方法已有报道[5]。而将 BP 方法[6]即误差反向传播的人工神经网络方法用于此类具有紫外重叠光谱的药物的分析,通过对 ANN 模型参数进行优化,为多组分不经分离紫外定量分析提供了另一种新的途径,对于药物分析是很有意义的。人工神经网络方法以容错性、并行性、自习性和非线性为其主要特点,快速,操作简单,结果准确。取得了较为满意的结果。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

日本岛津 UV-2100 自动扫描紫外分光光度计,奔腾Ⅱ计算机,BP 方法的人工神经网络计算机程度。

新洁尔灭(南昌扬子洲制药厂);苯扎溴铵、亚硝酸钠(上海试剂总厂);重蒸馏水。

1.2　人工神经网络模型构造及运算方法

人工神经网络是由许多多输入单输出的神经元按一定的拓扑结构相连接起来所构成的网络。网络的信息处理和传递等动力学行为完全体现在网络连接权的变化和取值上。根据人工神经网络原理,本文将神经元按一定方式连接成网状结构,构造新洁尔灭三层人工神经网络模型;X 为神经元接受的信息,Y 为输出信息。网络输入层代表苯扎溴铵和亚硝酸钠的特征参数(即在不同波长的吸收度),用 16 个训练样本,通过 9 个节点输入。人工神经网络隐蔽层节点数为 5。输出层代表它们的浓度,含两个输出节点。对任一神经元节点,均有 $y = f(\sum W_{ij} X_i - \theta)$。$W_{ij}$ 为各网络节点间的连接权,θ 为神经元阈值,f 为作用函数,本文采用非线性函

http://www.chinjmap.com

数 $f(x) = 1/[1 + \exp(-x)]$。

在自学习过程中,选择网络参数,一系列输入输出学习模式供给网络学习,并按照一定学习规则调节各层节点之间的连接权重,以使网络的实际输出与期望输出相比较达到一定的精度要求。固定权重,测定样品。

2 结果与讨论

2.1 紫外吸收光谱

分别对苯扎溴铵对照品、亚硝酸钠对照品及新洁尔灭进行紫外光谱扫描。

仪器条件:UV-2100 紫外光谱扫描,新洁尔灭扫描波长范围 240 ~ 400nm,间隔 2nm,速度为快速,吸收度表示为 A,范围为 0 ~ 1,扫描结果如图 1 所示。

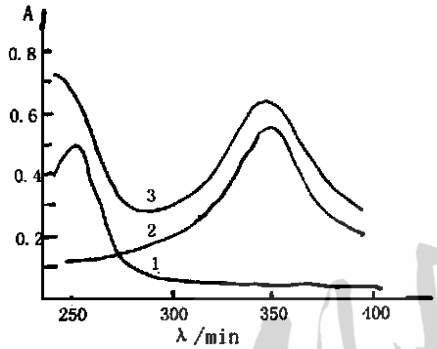

图 1 新洁尔灭吸收光谱图

1 - 苯扎溴铵;2 - 亚硝酸钠;3 - 新洁尔灭

由图 1,新洁尔灭吸收光谱:苯扎溴铵,亚硝酸钠在 240 ~ 400nm 波长处紫外光谱有重叠,苯扎溴铵的最大吸收波长 258nm,亚硝酸钠最大吸收波长 353nm。经测定碳酸氢钠无干扰,所以新洁尔灭紫外吸收光谱为苯扎溴铵与亚硝酸钠吸收光谱的叠加。

2.2 输入节点确定

由上述紫外吸收光谱,选择苯扎溴铵标准溶液和亚硝酸钠标准溶液按一定比例共取 16 个浓度组合作为新洁尔灭的人工神经网络训练样本,每一个训练样本在扫描波长范围里挑选 9 个具有特征波长的吸收值,作为人工神经网络的 9 个输入节点。

2.3 回收率测定

输入训练样本,按上述计算步骤进行训练,直至实际输出值与目标值之间误差小于一给定值,固定当前权重值。按照回收率的实验方法移取一定量的样液,加入一定量的标准溶液,定容后 UV-2100 上进行测定,所得数据输入计算机,得到输出值后,由下式计算回收率:回收率 % = (输出量 - 样品量)/加入量 × 100。结果见表 1。

2.4 样品测定

移取各批号的新洁尔灭适量,稀释,震摇,定容后按照实验方法,在 9 个特征波长处分别进行紫外吸收值的测定。将测定值数据输入已经训练好的人工神经网络程序中,人工神经网络输出结果见表 2。

由样品测定方法可得稀释因子。根据表 2,用人工神经网络输出结果除以稀释因子,经计算测定,新洁尔灭样品含量如表 3。

表 1 回收率测定

样品	加入量	期望值/样+标	输出值 1	输出值 2	输出值 3	回收率/% 1	回收率/% 2	回收率/% 3	平均回收率/%	RSD/%
苯扎溴铵/g·l⁻¹	0.200	0.450	0.455	0.454	0.451	103	102	101	102	1.0
亚硝酸钠/g·l⁻¹	1.000	2.250	2.232	2.297	2.241	98.2	105	99.1	101	2.9

表 2 人工神经网络输出结果

批号	苯扎溴铵/g·l⁻¹	亚硝酸钠/g·l⁻¹	批号	苯扎溴铵/g·l⁻¹	亚硝酸钠/g·l⁻¹
970411	0.2005	1.261	970520	0.2012	1.252
	0.2060	1.270		0.2068	1.262
	0.2021	1.262		0.2028	1.253

表 3 新洁尔灭样品测定

批号	苯扎溴铵/g·l⁻¹	$\bar{X}$	RSD/%	亚硝酸钠/g·l⁻¹	$\bar{X}$	RSD/%
970411	1.00	1.01	1.4	5.04	5.06	0.4
	1.03			5.08		
	1.01			5.01		
970520	1.01	1.02	1.2	5.01	5.02	0.5
	1.03			5.05		
	1.01			5.01		

我们同时用经典测定方法对以上两批号样品中苯扎溴铵的含量进行测定,其测定结果在 95 %的置信水平下,与本实验结果无显著性差异,说明本实验方法是可行的。

3 讨 论

人工神经网络网络参数的选择较为重要。通过优化,实验结果表明:隐蔽层节点数为 5 时,网络性能较好。学习速率 η,动量项 α 对网络性能的影响较大。如果网络参数选择得当,人工神经网络模型收敛速度很

中国现代应用药学杂志 http://www.chinjap.com

快;规定循环次数及实验误差,能够使训练样本的输出值更加接近期望值,从而得到准确的实验结果。

通过本实验及对其它紫外光谱有重叠的药物含量分析表明,人工神经网络是一种模拟人脑功能的新型信息处理系统,具有自适应学习及自动建模功能,适用于紫外光谱有重叠的药物含量分析,是一种有发展前途的可行方法。

参考文献

1 邓勃,莫华.人工神经网络及其在分析化学中的应用.分析实验室,1995,14(5):.

2 Niu AQ, Li DP, Wan LQ, *et al*. SPIE, application of artificial nerual network, vol, 1496, 11(1991).

3 Li Z, Cheng ZN, Xu L, *et al*. Nonliner fitting by using a neural net algorithm. Anal Chem, 1993, 65: 393.

4 严拯宇,姜新民,康继宏,等.人工神经网络在复方替硝唑分光光度法中的应用.中国药科大学学报,1998,29(2):128.

5 中国药典.二部.1990: 58.

6 靳蕃,范俊波,谭永东.神经网络与神经计算机原理.应用.成都:西南交通大学出版社,1991: 286.

收稿日期:1999-04-08