

响应曲面法优化石墨炉原子吸收测定铂和钯的条件

邓勃 王小芹 王宏

清华大学化学系

采用合理的试验设计方法,借助计算机拟合多因素的响应曲面方程,通过绘图或计算,寻找响应面峰值对应的条件作为最佳分析条件,是一种有效的优化方法^[1, 2]。本研究用石墨炉原子吸收法测定铂和钯时,用均匀设计安排实验^[3],用Basic语言编制程序和计算机拟合吸光度对各因素的多元回归方程,采用黄金分割优化法获得最佳分析条件。

目标函数的确立

欲考察n个因素不同水平对吸光度y的影响,由m次实验得到m组数据 (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , …, (x_m, y_m) ,可用非线性函数拟合,求出回归方程 $\hat{y} = f(x)$ 。在石墨炉原子吸收法中,灰化温度 (x_1) 、灰化时间 (x_2) 、原子化温度 (x_3) 和原子化时间 (x_4) 是主要影响因素。由原子化机理知道^[4],可将吸光度与这些因素之间的关系拟合为二次

函数,因此,y对 x_1, x_2, x_3, x_4 的四元多项式回归模型可采取如下的形式

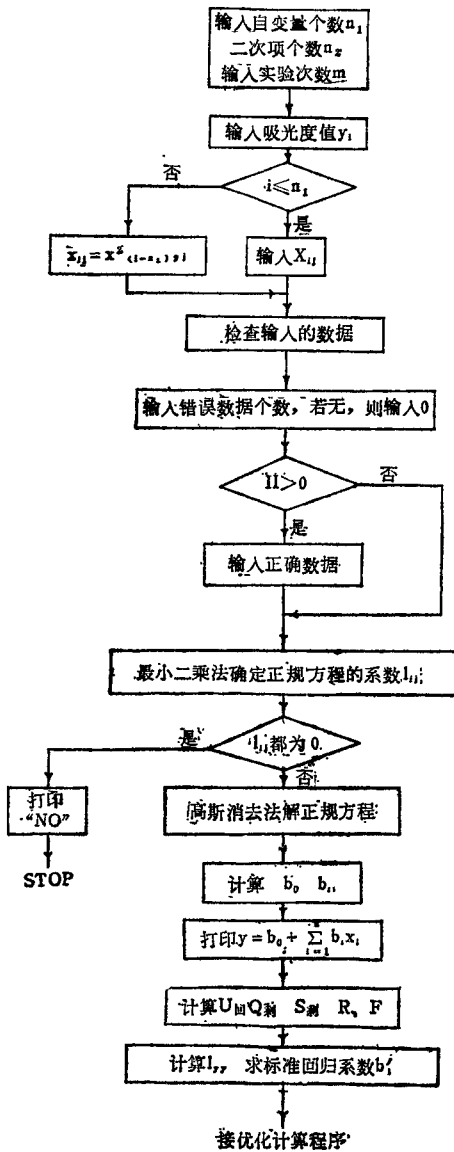
$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_1^2 + b_6x_2^2 + b_7x_3^2 + b_8x_4^2$$

令 $x_i = x_i^2, i = 1, 2, 3, 4, j = 5, 6, 7, 8$, 则有

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5 + b_6x_6 + b_7x_7 + b_8x_8$$

该式即为欲求的目标函数。常数项 b_0 和回归系数 $b_i (i = 1, 2, \dots, 8)$ 可用最小二乘法求出。由于受仪器条件的限制,在其所允许的因素变化范围内,未必能求得目标函数的导数,所以,本文不采用对多变量求极值的梯度法,而是将多维最优化问题化为多个一维最优化问题,用黄金分割法进行优化^[5]。为了加快优化速度,先用进退法确定搜索区间^[6]。多元回归分析和优化计算的框图参见图1。

(1) 回归分析



求得的回归方程为:

$$y_{Pt} = 1.05 - 2.73 \times 10^{-5} x_1 - 8.20 \times 10^{-5} x_2 - 8.46 \times 10^{-4} x_3 + 1.19 \times 10^{-2} x_4 \\ + 1.26 \times 10^{-8} x_1^2 + 6.10 \times 10^{-7} x_2^2 + 1.67 \times 10^{-7} x_3^2 - 7.59 \times 10^{-4} x_4^2$$

$$y_{Pd} = 3.84 \times 10^{-1} + 1.00 \times 10^{-5} x_1 - 3.32 \times 10^{-5} x_2 - 3.53 \times 10^{-4} x_3 + 1.42 \times 10^{-2} x_4 \\ - 3.58 \times 10^{-8} x_1^2 + 4.03 \times 10^{-5} x_2^2 + 9.85 \times 10^{-8} x_3^2 - 1.08 \times 10^{-3} x_4^2$$

实验与结果

1. 仪器和试剂

日立180-80塞曼原子吸收分光光度计
热解涂层石墨管原子化器
PC-1500台式微型计算机

铂和钯标准溶液: 用光谱纯 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 和 $PdCl_2$ 配制标准贮备溶液。其他用于实验的铂和钯溶液由贮备溶液逐级稀释得到。

2. 实验条件

试样干燥, 采用斜坡升温方式, 干燥温度80—120℃, 干燥时间30秒。原子化器空烧温度为3000℃, 时间3秒。

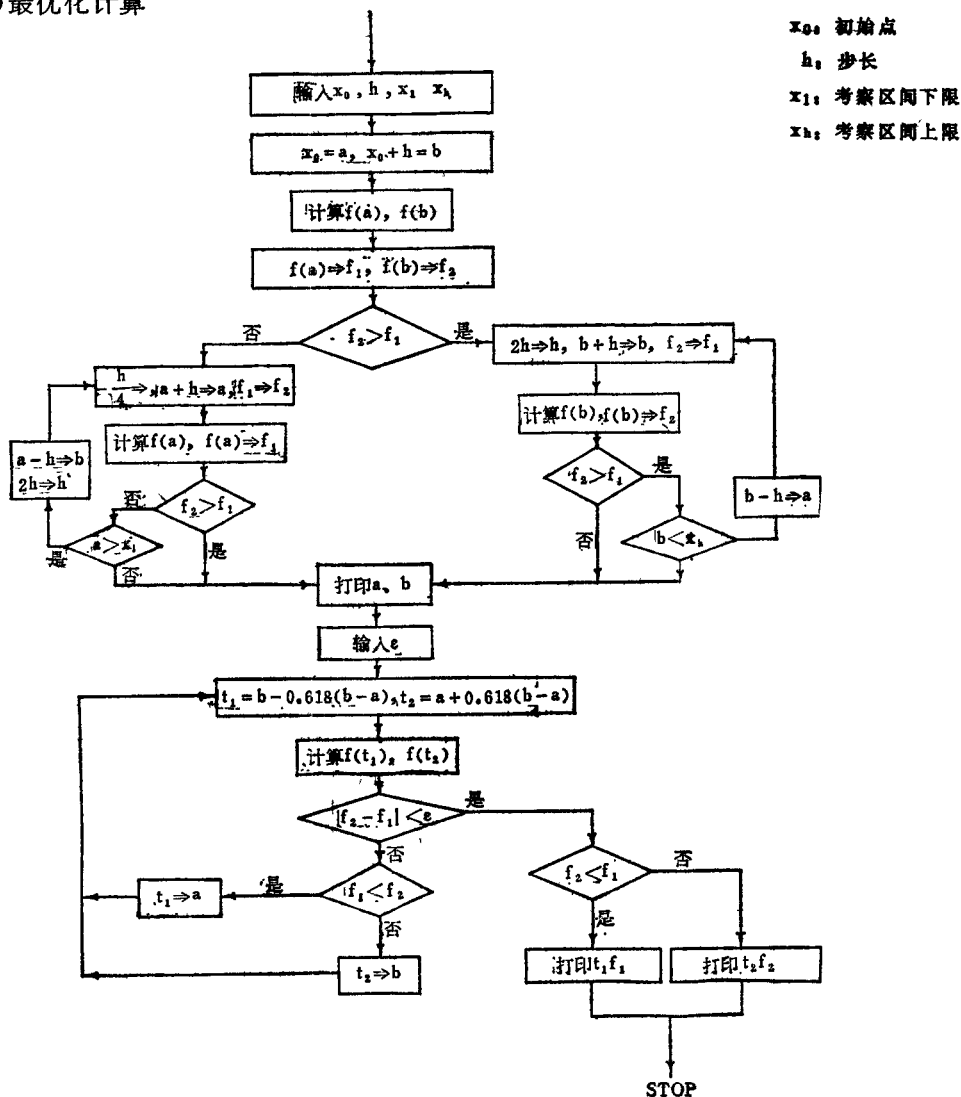
3. 实验结果

采用均匀设计表 $U_{13}(13^{12})$ 安排实验。因素水平先随机化, 再按均匀设计表布点。实验安排及测定结果见表1。

根据表2的数据, 用自编的程序求得常数项 b_0 与回归系数 b_i 和标准回归系数 b'_j 列于表2〔7〕。

标准回归系数的绝对值越大, 表明该因素的影响越大。由表2的数据可以看到, 原子化温度是最主要的影响因素。

(2) 最优化计算



4. 最佳分析条件的确定

用黄金分割法进行优化, 根据编制的计算机优化程序, 求得测定Pt、Pd的最佳条件列于表3。为了进行比较, 采用正交表 $L_8(4^5)$ 和 $L_9(3^4)$ 安排实验求得最佳分析条件, 所求得的最佳分析条件也一并列于表3中。

对正交试验结果进行方差分析也表明, 原子化温度是最主要的影响因素。

由表3的结果可看到, 均匀设计——优化法的结论与正交试验法的结论基本上是一

致的, 而后者得到的最佳条件范围更宽。但是, 如果用回归方程模拟吸光度——因素的一维曲线, 可将均匀设计——优化法得到最佳分析条件的范围扩大。例如对Pt, 可将最佳分析条件的范围放宽为: 灰化温度100—1700℃, 灰化时间10—60秒, 原子化温度3000℃, 原子化时间6—9秒。

5. 测定铀和钚的检出限

用均匀设计——优化法得到的最佳条件, 测定了铂和钚水溶液的检出限, 结果列于表4。所得到的检出限优于按日立公司所

表 1 实验安排与测定结果

水平因素 实验号	Pt					Pd				
	灰化温度	灰化时间	原子化温	原子化时	吸光度	灰化温度	灰化时间	原子化温	原子化时	吸光度
	°C	秒	度, °C	间, 秒	A	°C	秒	度, °C	间, 秒	A
1	(1)	(6)	(8)	(10)	0.029	(1)	(6)	(8)	(10)	0.151
	100	30	2700	8		200	26	2800	8	
2	(2)	(12)	(3)	(7)	0.047	(2)	(12)	(3)	(7)	0.113
	300	60	2900	7		350	50	2600	7	
3	(3)	(5)	(11)	(4)	0.007	(3)	(5)	(11)	(4)	0.199
	500	30	2500	5		500	26	3000	5	
4	(4)	(11)	(6)	(1)	0.007	(4)	(11)	(6)	(1)	0.116
	700	60	2800	4		650	50	2700	4	
5	(5)	(4)	(1)	(11)	0.048	(5)	(4)	(1)	(11)	0.091
	900	20	3000	9		800	18	2500	9	
6	(6)	(10)	(9)	(8)	0.009	(6)	(10)	(9)	(8)	0.142
	1000	50	2600	7		950	42	2900	7	
7	(7)	(3)	(4)	(5)	0.040	(7)	(3)	(4)	(5)	0.099
	1200	20	2900	6		1100	18	2600	6	
8	(8)	(9)	(12)	(2)	0.009	(8)	(9)	(12)	(2)	0.135
	1400	50	2500	4		1250	42	3000	4	
9	(9)	(2)	(7)	(12)	0.022	(9)	(2)	(7)	(12)	0.128
	1500	10	2700	9		1400	10	2800	9	
10	(10)	(8)	(2)	(9)	0.047	(10)	(8)	(2)	(9)	0.029
	1600	40	3000	8		1550	34	2500	8	
11	(11)	(1)	(10)	(6)	0.011	(11)	(1)	(10)	(6)	0.116
	1700	10	2600	6		1700	10	2900	6	
12	(12)	(7)	(5)	(3)	0.027	(12)	(7)	(5)	(3)	0.016
	1900	40	2800	5		1900	34	2700	5	

给出的分析条件测定的结果, 接近于文献值^[8,9]。

表 2 回归系数 b_i 和标准回归系数 b'_i

元素	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
Pt	1.05	-2.73×10^{-5}	-8.20×10^{-5}	-8.46×10^{-4}	1.19×10^{-2}
Pd	0.384	1.00×10^{-5}	-3.32×10^{-3}	-3.53×10^{-4}	1.42×10^{-2}

续表 2

元素	b_1	b_5	b_6	b_7	b_8
Pt		1.26×10^{-8}	6.10×10^{-7}	1.67×10^{-7}	-7.59×10^{-4}
Pb		-3.58×10^{-8}	4.03×10^{-5}	9.85×10^{-8}	-1.08×10^{-8}

元素	b_1'	b_0	b_1'	b_2'	b_3'	b_4'
Pt			-0.943	-0.087	-8.983	1.263
Pd			0.110	-0.948	-1.259	0.507

元素	b_1''	b_5'	b_6'	b_7'	b_8'
Pt		0.897	0.046	9.772	-1.054
Pd		-0.837	0.704	1.933	-0.502

表 3 最佳分析条件

元素	条件	灰化温度, °C		灰化时间, 秒		原子化温度, °C		原子化时间, 秒	
		优化法	正交设计	优化法	正交设计	优化法	正交设计	优化法	正交设计
Pt		142—285	100—1800	11—12.5	10—40	3000	3000	7—8	6—7
Pd		148	100—1400	12—15	10—25	3000	3000	6.5—7	6—8

表 4 测定铂和钯的检出限 (克)

元素	方法	本法	文献值	按日立公司 条件测定结果
Pt		2.25×10^{-10}	2×10^{-10}	9×10^{-10}
Pd		6.94×10^{-11}	2×10^{-11}	5.5×10^{-10}

结 论

采用均匀设计表安排试验, 借助计算机拟合多因素响应曲面方程优化方法, 只需进行为数不多的试验, 便可以找到最佳分析条件, 是一种高效率的试验方法。本文提出的计算程序可直接用于石墨炉原子吸收法测定其他元素。

参 考 文 献

- [1] G.E.P.Box, et al., Statistics for Experimenters, John Wiley, New York, 1978.
- [2] 俞祖根, 谭国光, 第三届全国分析化学年会文集, 488页, 1983年。
- [3] 方开泰等, 数理统计与标准化, 第六章, 技术标准出版社, 1981年。
- [4] 邓勃, 原子吸收分光光度法, 4.1节, 清华大学出版社, 1982年。
- [5] 关家骥, 廖永然, 概率统计习题解答, 第七章, 湖南科技出版社, 1979年。
- [6] 薛嘉庆, 最优化原理与方法, 第2章、第3章, 冶金工业出版社, 1983年。
- [7] 张巨洪等, Basic语言程序库, 第15章, 清华大学出版社, 1983年。
- [8] C.W.富勒, 电热原子吸收光谱分析, 97—99页, 冶金工业出版社, 1979年。
- [9] B.威尔茨, 原子吸收光谱法, 124页, 海洋出版社, 1980年。

(上接第67页)

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR DETERMINATION OF Pt AND Pd BY GFAAS USING RESPONSE SURFACE METHOD

Deng Bo, Wang Xiaoqin, Wang Hong

Department of Chemistry, Tsinghua University

The graphite furnace atomic absorption spectrophotometric conditions for determination of Pt and Pd were investigated using the response surface fit combined with 0.618 method with the help of computer. The experiments were arranged according to homogeneous design table. The optimal determination conditions of Pt and Pd were obtained. The detection limit of Pt and Pd are 2.25×10^{-10} g and 6.94×10^{-11} g respectively. The method recommended in this paper is also suitable for determination of other elements.