

PLS-分光光度法同时测定铜锌锰

刘家宝 任 英* 张佩勋

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

摘 要 偏最小二乘法(PLS)是用于多组份混合体系同时测定的十分有效的统计学方法。本文将PLS法与光度分析相结合,以5Br-PADAP为显色体系同时计算测定了铜、锌、锰,并应用于铸铝样品的分析,都获得了较满意的结果。还用不相容因子(DF)自检分析结果的可靠性。

关键词 偏最小二乘法 铜 锌 锰 分光光度法 同时测定

将计算数学与分光光度法结合在一起的计算光度法用于多组份体系的同时测定,是近年很活跃的研究领域。已报道过许多计算方法^[1],它们各有其特点,也有其局限性。尤其在有严重干扰、偏离比耳定律、光谱重叠严重的复杂体系中许多方法的应用受到极大的限制。

偏最小二乘法(Partial Least Squares缩写PLS)的基本原理由Wold为解决社会学、经济学等问题首先提出^[2],近几年才广泛应用于化学领域^[3]。本文将PLS法用于乳化剂OP存在下,以2-[(5-溴-2-吡啶)偶氮]-5-二乙氨基苯酚(以下简称为5Br-PADAP)为显色剂,用光度法同时测定混合体系的痕量铜、锌、锰。表明在干扰较严重的多组份体系中,PLS法仍能获得较满意的结果。通过铸铝样品中铜、锌、锰的同时分析测定,进而验证了方法的实用性。笔者还建议采用不相容因子(Dissimilarity factor缩写DF)来自检结果的可靠性。

(一) 原理部分

PLS法通过对吸光度矩阵和浓度矩阵的分解(或称“数据萃取”),不仅解决了其他计算方法难于克服的“矩阵共线”问题,而且还可使噪音与信息分离,从而大大提高了对数据的处理能力和结果的准确度。

关于PLS的算法原理可参照文献[4,5],其计算中用到的因子数 d 是根据国外普遍使用的交叉证实法(Cross validation)^[6]来判定的,虽然方法较为冗繁,但所得结果却很可靠。

不相容因子(DF)的定义为:

$$DF = S^2 / S^2(E_A)$$

式中

$$S^2 = (A_{i,n,k} - A_{i,n,k} P^T P)^2 / (m - d)$$

$$S^2(E_A) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij}^2 / [(m-d)(n-d-1)]$$

其中 $A_{i,n,k}$ 为未知浓度试样的吸光度阵; P^T 为校准模型中吸光度载荷阵的转置矩阵; m 、 n 分别为波长数和校准样品数; ε_{ij} 为残差矩阵 E 中的元素。将计算的DF值与统计F分布表中所查得的 $F_{(\alpha, f_1, f_2)}$ 值($f_1 = m - d, f_2 = (m - d)(n - d - 1)$)相比较,从理论上说,当 $DF \leq F_{(\alpha, f_1, f_2)}$ 时可认为结果是可靠的,反之,则结果不可靠,这时表明实验误差过大或该样品

不含有与校准样品相同的信息。从聚类分析的角度看它们不属于同类。

(二) 实验部分

1. 试剂和仪器 按常规方法分别配制含Cu、Zn各为1mg/mL、Mn为1.5mg/mL的标准溶液；2%5Br-PADAP乙醇溶液；2%OP水溶液；缓冲溶液：16g优级纯硼酸，用适量水溶解后用NaOH溶液调至pH=8.5，稀释至500mL。以上溶液均用去离子水配制。仪器有岛津UV-300型分光光度计，PHS-2型酸度计，CROMECO CS-2型计算机。

2. 实验方法 在25mL容量瓶中依次加入不同量的含金属离子的溶液，5mL OP溶液，5mL缓冲溶液，再加入3mL 5Br-PADAP溶液，以水定容，摇匀后放置半小时。以试剂空白作参比，用1cm比色皿，测量吸光度。

(三) 结果和讨论

1. 实验条件的选择 铜、锌、锰与显色剂5Br-PADAP和乳化剂 OP形成的配合物的吸收曲线如图1所示。其最大吸收波长和摩尔吸光系数分别为：Cu,561nm, 1.02×10^5 ;Zn,558nm, 1.33×10^5 ;Mn,567nm, 1.15×10^5 。

依据吸收光谱，把测定波长选在534nm至578nm，每隔4nm，及535nm至570nm每隔5nm测量吸光度，即每个样品共测20个波长点的吸光度数据。此时波长点的位置灵敏度较高且几乎落在各组份的特征吸收峰上或附近。

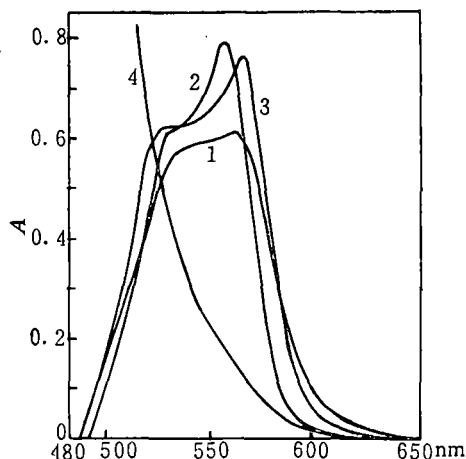


图 1 铜、锌、锰配合物的吸收光谱
1—10µg/mL铜，2—10µg/mL锌，3—9.5 µg/mL锰，以试剂空白作参比，4—试剂空白，以水为参比

进一步的实验表明：在所选波长下，铜在0~16µg/mL，锌在0~12µg/mL，锰在0~10µg/mL的范围，服从比耳定律，且其混合溶液的加合性良好， $\Delta A = \pm 0.004$ 。

其他条件：如pH值，显色剂及OP的用量可参考文献〔7〕

2. 校准样品的配制 取一定浓度的各组份混合成8个校准样，其组成见表1。

3. 试样分析结果 用以FORTRAN语言编写的PLS计算机程序处理上述8个校准样品的吸光度矩阵和浓度矩阵，把校准模型按取8个波长和12个波长分为两组，用交叉证实法分别确定其最佳因子数d。取8个波长时，吸光度矩阵A=(8×8)维，最佳因子数d=3。取12个波长时，吸光度矩阵A=(8×12)

表 1 校准样品的组成(µg/25mL)

元 素	样 品 编 号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cu(II)	10.0	2.00	1.00	3.00	5.00	2.00	4.00	1.00
Zn(II)	1.00	10.0	2.00	6.00	2.00	4.00	4.00	3.00
Mn(II)	1.50	0.75	9.00	3.00	4.50	3.00	3.00	6.00

维，最佳因子数d=4。然后利用校准模型的参数矩阵计算一组试样的浓度，只需将试样的吸光度矩阵 $A_{i,j,t}$ 输入后，结果便由打印机输出，列于表2。从表2可见，除8号试样由于实验误差而结果不好外其余7个试样的结果皆令人满意，而且增加测定的波长数对计算结果

有利。

为了考察PLS法的实用性,分析了铸铝ZL₁4标样。取12个测定波长(534nm~578nm),结果列于表3。可以看出本法计算的分析结果同标准值符合得较好,且精度也较好。

表2 合成试样的分析结果(μg/25mL)

试样号	理论值			取8个波长的计算值					取12个波长的计算值				
	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn	MRR*%	DF	Cu	Zn	Mn	MRR*%	DF
1	5.00	3.00	3.00	4.83	2.89	3.29	5.3	1.85	4.89	2.90	3.19	3.7	2.07
2	2.00	1.00	7.50	1.29	1.07	7.78	9.7	3.02	1.77	0.994	7.47	2.9	2.53
3	4.00	2.00	4.50	3.84	1.97	4.71	4.1	1.19	4.00	1.97	4.58	1.3	1.82
4	8.00	2.00	1.50	7.89	1.98	1.71	2.9	2.23	8.33	1.87	1.42	4.3	3.15
5	3.00	3.00	4.50	3.14	2.86	4.42	3.4	2.52	2.79	2.88	4.67	6.6	1.14
6	3.00	2.00	6.00	2.62	2.08	6.17	6.1	5.87	3.25	1.97	5.72	5.4	3.20
7	4.00	5.00	1.50	3.98	4.98	1.69	2.9	2.45	4.02	5.08	1.55	1.5	1.79
8	5.00	4.00	1.50	6.41	3.69	0.78	24.6	41.5	6.13	3.72	0.921	19.7	11.5

$$\text{*平均相对误差MRR\%} = \left[\sum_{i=1}^l (C_i - C_{i, \text{理论}})^2 / \sum_{i=1}^l C_{i, \text{理论}}^2 \right]^{1/2} \times 100\%$$

查统计手册的F分布表:取8个波长时, $f_1 = m - d = 8 - 3 = 5$, $f_2 = (m - d)(n - d - 1) = (8 - 3)(8 - 3 - 1) = 20$, 则 $F_{0.01} = 4.10$; 取12个波长时, $f_1 = 12 - 4 = 8$, $f_2 = (12 - 4)(8 - 4 - 1) = 24$, 则 $F_{0.01} = 3.36$ 。

表3 对铸铝标样的分析结果(%)

标准值			计算结果*			标准偏差		
Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn	Cu	Zn	Mn
3.13	0.34	0.41	2.98	0.36	0.39	0.048	0.089	0.063

*系5次实验的平均值。

4. 讨论 (1)交叉证实法确定的最佳因子数会随波长数目的不同而变化,如本文取8个波长时,因子数应取3,这时算出的结果较好,取12个波长时,因子数则应取4。反之,若取其他的因子数,算出的结果误差则较大,结合前文的工作^[8],校准样品数目的不同,其最佳因子数也不同。故可推知,最佳因子数不仅与体系中的组份数有关,而且随吸光度矩阵的维数变化而不同,其原因还有待于进一步的研究。一般其最佳因子数不会小于体系的组份数。(2)DF值可用来检验结果的可靠性。比较表2中的DF值与 $F_{0.01}$ 值,1~7号试样基本上都满足 $DF < F_{0.01}$, 依判断其计算的结果是可信的。8号样品的 $DF \gg F_{0.01}$, 依判断知结果是不可靠的,这可能是由于有实验误差造成的,若重做8号试样的实验仍可获得较好的结果。笔者发现,当DF略大于 $F_{0.01}$ (1个数量级以内),结果也是可以接受甚至是令人满意的。至于DF值与 $F_{0.01}$ 究竟成什么样的关系式时方可完全依靠它来判断结果的可靠性,目前尚未见定论,有人^[9]提出DF值不能大于 $F_{0.01}^{1/2}$ 。(3)增加测定波长数(如从8个增加到12个)可使结果更准确,这也是PLS全谱(Full-spectrum)分析法的优点之一。而且,本法还不需严格选择波长点的位置,仅取等间隔波长即可,这样便于联机自动化操作。

总之,PLS作为一种新的多元统计学方法,以非线性迭代(NIPALS)算法为手段,不仅解决了吸光度矩阵中的向量共线问题,而且滤除了绝大部分噪音,提高了结果的准确度。加之原理较为简单,易编制成计算机程序,运行时间也短,显示出广阔的应用前途。

本文系国家自然科学基金资助课题。

参 考 文 献

- 1 王保宁.分析化学, 1984;12(3):229
- 2 Wold H. In: Krishnalal P R, ed. "Multivariate Analysis", New York: Academic, 1966: 391
- 3 Clementi S, Cruciani G, Curti G. *Anal Chim Acta*, 1986;191:149
- 4 Geladi P, Kowalski B R. *Anal Chim Acta*, 1986;185:1
- 5 Beebe K R, Kowalski B R. *Anal Chem*, 1987;59(17):1007A
- 6 Wold S. *Technometrics*, 1978;20(4):397
- 7 魏复盛, 曲培华, 朱玉瑞. 分析化学, 1981;9(3):345
- 8 刘家宝, 任 英, 张佩勋. 分析化学(待发表)
- 9 Lindberg W, Persson J-A, Wold S. *Anal Chem*, 1983; 55:643

(收稿: 1989年6月21日; 修改稿: 1990年1月6日)

SIMULTANEOUS SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER, ZINC AND MANGANESE BY PARTIAL LEAST-SQUARE METHOD

Liu Jiabao, Ren Ying* and Zhang Peixun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The application of the PLS method to simultaneous spectrophotometric determination of copper, zinc and manganese in 5-Br-PADAP-OP system has been investigated. The method gave satisfactory results for the determination of these elements in composite samples and in Al-alloy sample without previous separation. The relative errors are 1.3~9.7%.

Keywords: partial least square method, copper, zinc, manganese, spectrophotometry simultaneous determination.