

在计算机上用 Simplex 最优化方法研究 火焰原子吸收光谱法测定海水中的锂

梁洞泉 王文质 梁自强
(中国科学院南海海洋研究所)

用火焰原子吸收光谱法测定海水中的锂时, 锂在火焰中的原子化与火焰的氧化性和还原性及其结构、温度分布、流体动力学和热化学反应等因素密切相关, 当乙炔速率、空气速率和火焰高度改变时, 上述因素都将随之改变, 而且在乙炔速率-空气速率-火焰高度-吸光度间的多维关系中存在着较强的交互作用。文献 [1,2] 曾用二维表法研究了包括火焰原子吸收法测定锂的最佳条件, 这种优选方法考虑了因素间的交互作用, 但只适用于两个变量的场合, 而且实验次数较多。本文提出在计算机上用 Simplex 程序选择火焰原子吸收光谱法测定海水中锂的最佳条件, 不受变量维数的限制, 简便、快速, 只要较少的实验就可找出整体的最优响应点, 比分析化学中常用的其他优化方法如单因素方法 (one-factor-at-a-time)、连续单因素方法 (sequential one-factor-at-a-time)、析因实验设计 (factorial design)、调优运算 (evolutionary operation) 等有其优越性^[6,7], 该法综合了具体算法中新的有效的技术^[5,6,8-10], 不仅把 Simplex 法用于实验条件的优化, 而且用于拟合工作曲线, 不但提高了分析的准确度, 还可以把标准加入法的使用范围由工作曲线的直线部分扩大到曲线部分。

实验方法与仪器

1. Simplex 单纯形方法

Simplex 法的基本原理在其他文献中已有介绍^{[6,10],1)}, 其基本思想就是从一个初始的 Simplex 形开始, 按照一定的推移法则“运动”, 不断产生新的 Simplex 形, 迫使其不断地向最优的区域移动, 并按预定的精度充分地接近最优点。所谓的 Simplex 形是一个几何图形, 它由 m 维空间中的 $m+1$ 个点 P_0, P_1, \dots, P_m 构成, 因此在二维空间是一个三角形, 在三维空间是一个四面体, 在高维情况下则是超多面体。Simplex 形是通过其最坏响应点的“反射”来实现运动的, 图 1 是二维 Simplex 形及其反射点的示意图。我们根据 Simplex 法的推移法则编写了计算程序, 此推移法则可用图 2 的计算方框图予以说明。

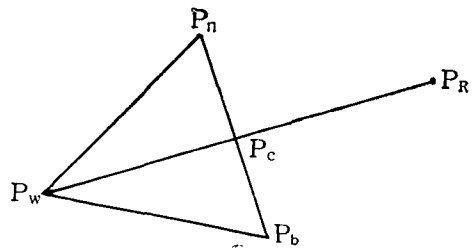


图 1 二维 Simplex 形及其反射点

收稿日期: 1982年5月4日。

1) 梁洞泉, 王文质, 1982. Simplex 最优化方法及其在分析化学中的应用。(待发表)

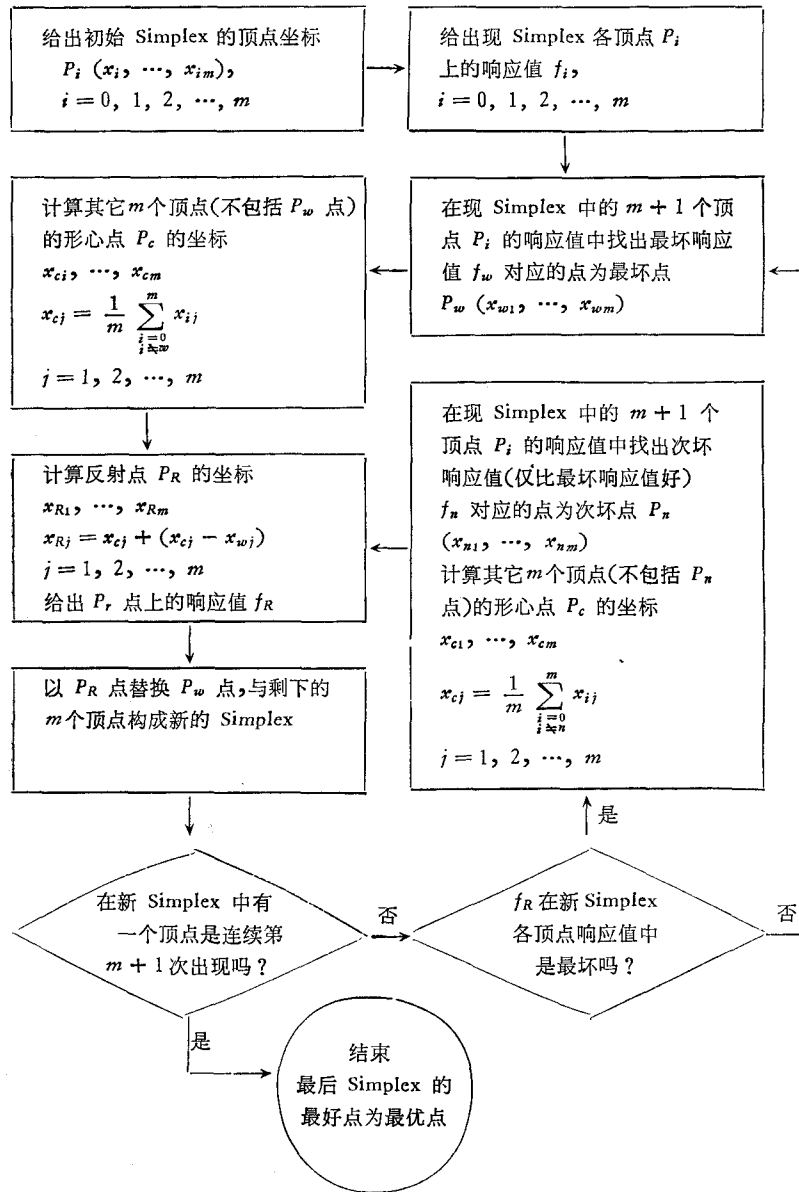


图 2 Simplex 法的计算方框图

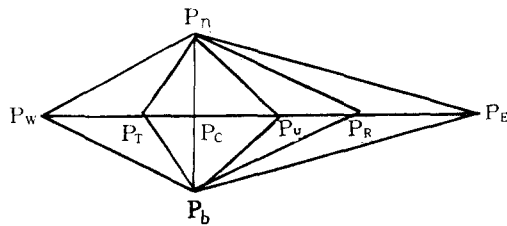


图 3 改进 Simplex 法的二维示意图

推移过程中,若其一顶点的至少一个坐标值超过了预先规定的范围(如仪器的可调范围),或者对于目标函数的表达式是无意义的,则可以人为地赋予该点一个很坏(如零吸光度)的响应,使计算程序继续执行下去,一般都可以迫使下一个 Simplex 形的各个顶点自动返回有意义的范围来。

2. 改进的 Simplex 法

上述方法存在精度与收敛速度间的矛盾,改进的 Simplex 法增加了“扩张”和“压缩”两个功能^[6,8],这样就有可能使 Simplex 形更快地向最优点移动,而又能以较高的精度充分接近最优点。二维空间“扩张”和“压缩”的概念如图 3 所示,关于“扩张”和“压缩”的法则不断有人提出改进^[5-8],我们综合编写了改进的 Simplex 法计算程序,其计算框图如图 4。

3. 微计算机

在 TRS-80 微计算机上,用 BASIC II 语言编写了 Simplex 法通用程序,此程序可选用 Simplex 法或改进法(详见图 2, 4),可用于实验优化及曲线拟合。

4. 原子吸收分光光度计

Varian AA-6DAB 型原子吸收分光光度计, Varian 锂空心阴极灯, 4 吋单缝燃烧器。

5. 锂标准溶液 (1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)

称取 5.324 g 高纯碳酸锂,用最少量 1:5 硝酸溶解,移至 1000 ml 容量瓶,用去离子水稀释到刻度。

6. 样品分析手续

采集的水样用硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$,存放在聚乙烯瓶中。分析前用去离子水 1:1 稀释,按表 2 的条件测定吸光度,用标准加入法求含量,数据用计算机处理。进行同一海区大批样品分析时,可把标准加入法工作曲线平移通过坐标原点,用工作曲线法求样品的锂含量。

结 果 与 讨 论

1. 火焰原子吸收法测锂条件的最优化

为验证 Simplex 法确实有优选实验条件的能力,并和三维表法比较,我们利用文献 [1] 表 1 中三维表法优选原子吸收测锂条件的实验数据,在整个实验空间选吸光度较差的位置设置初始单纯形,其顶点即表 1 的 0, 1, 2 号顶点,也就是从较差的位置出发去寻找最优点,用 Simplex 法只要做 11 次试验就能找到 800 ml/min 和 2mm 测量位置的最优实验点,其推移过程如表 1。第 10, 11 号顶点的其中一个坐标超出仪器的调节范围,此两点不必做实验,给一个 -1 的吸光度,迫使 Simplex 形的顶点返回有意义的范围内,第 13 号顶点与第 6 号顶点重复。假如从估计较好的位置出发,则所需的实验次数还会减少。而采用三维表法则需要 42 次试验才能确定最优实验点。用同样的方法,在利用文献 [2] 表 1 中三维表法优选火焰发射测镁条件的实验数据确定最优点时,也可大大减少试验次数。

三维表只适用于两个变量的场合,只能把第三个因素空气速率固定在一点上。然而火焰光谱中存在复杂的多维关系,火焰的氧化性型体、还原性型体及其结构与温度分布、气流速度与扩散作用和热化学反应等,对锂原子在火焰中的原子化过程及停留时间有密

表 1 优选原子吸收法测锂的条件时 Simplex 形的推移过程

	Simplex 形的 顶点号码	上一个 Simplex 形保留的顶点	变 量		响应值 (相对吸光度)
			乙炔速率 (ml/min)	测量位置 (mm)	
初 始 Simplex 形	0		1000	10	37.9
	1		1200	10	48.3
	2	0,1	1000	8	49.7
推 移 过 程	3	1,2	1200	8	58.8
	4	2,3	1000	6	64
	5	3,4	1200	6	71.2
	6	4,5	1000	4	85
	7	5,6	1200	4	87.7
	8	6,7	1000	2	91.5
	9	7,8	1200	2	73.9
	10	8,9	1000	0	-1
	11	8,10	800	0	-1
	12	8,11	800	2	100
	13	8,12	1000	4	85

切影响,除乙炔速率、测量高度外,空气速率也是影响上述因素的一个主要条件。Simplex 法是不受变量维数的限制的,因此有必要用 Simplex 法研究乙炔速率-空气速率-测量高度-吸光度间的四维关系;我们用改进的 Simplex 法研究了纯锂标准溶液和以 1:1 海水为基体的锂溶液的最佳分析条件。虽然上述两种情况的推移过程不尽相同,但只需做 14 次试验即得到一致的最优条件(见表 2),在此条件下锂的 1% 吸收灵敏度为 0.017 $\mu\text{g/ml}$,较之一般文献列出的灵敏度要高^[3,12]。

2. 干扰试验

采用表 2 列出的条件,试验了海水中存在的主要元素对锂的测定的干扰,结果见表 3。除氯化钠外,其余成分不干扰锂的测定。氯化钠量由 2% 增到 3.5% 时,干扰增加,但此时氯化钠量是锂量的 3.5×10^4 倍,如此高的盐含量会改变溶液的比重、粘度和表面张力等物理性质,因而改变雾化器的溶液提升率和雾化效率,这是高含量氯化钠造成干扰的重要原因之一。由于采用标准加入法,这种干扰影响得到弥补。

3. 曲线拟合的标准加入法

标准加入法必须在工作曲线的直线范围内使用,这是分析化学的一个基本常识。由于多数分析方法的动态直线范围有限,往往在高响应的范围内即出现工作曲线的弯曲,这就大大限制了标准加入法的应用范围。在高吸光度的情况下,大多数原子吸收分析的工

表 2 分析条件

项目	内 容
仪器	Varian AA-6DAB 原子吸收分光光度计
锂灯电流	5mA
波长	6708 Å
狭缝	0.5nm
空气速率	11.5 l/min
乙炔速率	2 l/min
测量高度	4 mm
积分时间	3 s

表 3 海水中主要共存元素对锂测定的影响

锂的加入量 (ppm)	共存元素及其加入量 (ppm)*	吸光度
1	0	0.274
1	Mg 2000	0.275
1	Ca 1000	0.275
1	K 100	0.276
1	SrO 12	0.274
1	SrO 24	0.272
1	Fe 3	0.276
1	Mn 3	0.276
1	Cu 3	0.275
1	Cr 3	0.276
1	Al 3	0.275
1	Al 12	0.273
1	Rb 3	0.275
1	NaCl 2%	0.226
1	NaCl 3%	0.204
1	NaCl 3.5%	0.196
1	Mg 2000, Mn 3, Ca 1000, Cu 3, K 100, Cr3, Sr 12, Al 3, Fe 3, Rb 3,	0.272

* 除标明 % 号的外,其余均为 ppm。

作曲线都有明显的弯曲,在中等光密度的情况下,工作曲线的弯曲不是那么容易觉察,此时若把工作曲线当直线处理,也会给分析结果带来较大的误差。

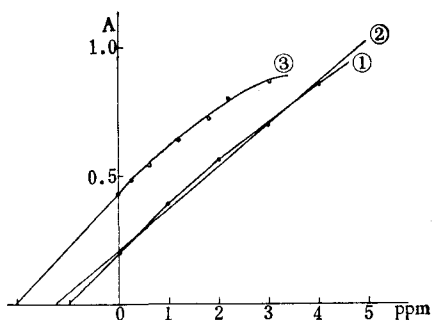


图 5 用直线外推法和曲线外推法求样品含量示意图

取 5 份已知锂含量为 1 ppm 的人工样品,分别加入 0, 1, 2, 3, 4 ppm 的锂,用本文介绍的方法作标准加入法测定,测出的实验数据如图 5 曲线①所示。用标准加入法理应求出样品含量为 1 ppm。这些点是飘离直线的,但不易觉察。若用常规的标准加入法处理上述数据,即用直线②代替曲线①,把锂的工作曲线当直线处理,把上述数据在计算机上用最小二乘法作直线拟合,再外推求出样品含量为 1.32 ppm;若舍去最后一个工作点,只选用前四个实验点,此时更易误认这些点呈线性,用同样方法在计算机上作直线拟合外推处理,求出样品含量为 1.26 ppm,上述结果与样品真实值 1 ppm 相差 26—32%。可见传统的直线外推有一定的局限性,应考虑用新的数学方法处理上述问题。

为此试用曲线拟合外推的方法处理原子吸收测锂的实验数据,经选择,用方程

$$A = K_1 + K_2C + K_3C^2 \quad (1)$$

(式中 A 为吸光度, C 为样品浓度; K_1 , K_2 和 K_3 均为待定系数。)

来拟合原子吸收分析的工作曲线是适合的。用改进的 Simplex 法作上述曲线拟合时,把三个待定系数作为变量,把各个实验点拟合值与真实值的残差平方和作为响应,从粗略估计的待定系数出发,经过一系列的推移,找出残差平方和最小的对应的待定系数。一旦最优的待定系数求出,令方程(1)等于零,则

$$A = K_1 + K_2C + K_3C^2 = 0 \quad (2)$$

解方程(2),选择其中为负数的解,其绝对值就是外推出的样品的含量。用此法拟合图5曲线①得出下面的回归方程:

$$A = 0.202908 + 0.199654C - 0.009824C^2 \quad (3)$$

令方程(3)等于零,解方程求出样品含量为 0.97 ppm,与样品的真实值 1 ppm 很接近,比传统的直线外推法准确度高。

使用改进 Simplex 法作曲线拟合时,为提高收敛速度,应对初始的待定系数作粗略的估算,下面介绍进行估算的一些经验:令第一个工作点,即锂的加入量为零的点的吸光度为 A_0 ,第二个工作点锂的加入量为 C_1 ,对应吸光度为 A_1 ,最末的工作点的锂加入量为 C_n ,对应吸光度为 A_n ,则初步估算的待定系数如下:

$$K_1 = A_0 \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{A_1 - A_0}{C_1} \quad (5)$$

$$K_3 = \frac{A_n - K_1 - K_2C_n}{C_n^2} \quad (6)$$

在原子吸收分析的实践中,第一个工作点的拟合精度对曲线外推求出样品含量的准确度有很重要的意义,每当开始一组新的 Simplex 推移时,都应把 A_0 赋给 K_1 ,这样可提高第一个工作点的拟合精度。

对于方程(1)也可以用一般的最小二乘法来拟合^[4],该法运算简单,拟合图5的曲线①也取得了满意的结果。但因该法拟合精度是固定的,不能有意识提高某一点的拟合精度,故对于较弯曲且外推点离坐标原点较远的工作曲线,例如图5曲线③,则不适用。虽然 Simplex 法作曲线拟合时的计算量较大,但优点首先是拟合精度可以不断提高,把第一次拟合的结果作为下一次拟合的起点,不断循环下去,直到拟合精度满意为止;其次可以有意识提高某一点的拟合精度,如在本试验中,不断地把 A_0 赋给 K_1 ,就提高了该点的拟合精度,这对原子吸收分析的实践有特殊意义。用一般最小二乘法和 Simplex 法拟合图5曲线③,外推求得的分析结果对照列于表4。

顺便指出,用 Simplex 法作曲线拟合时,不必求导数,因而特别适合函数关系复杂的非线性拟合¹⁾。

4. 初始 Simplex 形的选择

初始 Simplex 形的位置对 Simplex 形推移的收敛速度有很大影响,如果初始的 Simplex 形选择在最优点附近,其收敛速度就很快,所需的运算量就少。至于如何判断最优点的大

1) 王文质、梁洞泉、梁自强,1981。单纯形法的应用。曾在中南地区计算数学学术讨论会上宣读。

表 4 两种曲线拟合用于标准加入法的结果对照

样品中 Li 的加入量 (ppm)	0	0.25	0.6	1.2	1.8	2.2	3
吸光度实测值	0.435	0.484	0.543	0.64	0.726	0.802	0.867
改进 Simplex 法求出的样品含量					2.04 ppm		
一般最小二乘法求出的样品含量					1.89 ppm		
样品的真实含量					2.00 ppm		

致范围,这要根据各方面的因素,如专业经验、目标函数的背景等,上面介绍初步估算待定系数的方法,即(4),(5),(6)式,就是判断最优点大致范围的一些经验。

除了初始 Simplex 形的位置外,其尺寸大小对收敛速度也有影响,初始 Simplex 形尺寸大,收敛速度大,但所得的最佳点精度差,反之收敛速度小,所得的最佳点的精度好。改进的 Simplex 法具有“扩张”和“压缩”的功能,能克服上述收敛速度与精度间的矛盾,其初始 Simplex 形的尺寸对收敛速度影响不大。对于多峰函数,一般宜设置尺寸较大的初始 Simplex 形,甚至设置变量定义域内最大尺寸的初始单纯形,这种“大包围”的方法,可使 Simplex 形到达“山形”区域或使掉进“谷地”停滞不前的状况得到改善。

5. 关于扩张系数 μ 和压缩系数 λ

改进 Simplex 法的 μ 和 λ 对收敛速度有影响,在作加入法测定海水中锂的曲线的拟合时,统计了 μ 和 λ 对收敛速度的影响,结果见表 5。其中 λ 对收敛速度影响较大,在我们的实验中以 0.1 为宜,选用 0.5 时最差, μ 对收敛速度的影响不明显,这是因为我们采用的扩张法则是:只有在反射点比最好点还要好时才调用扩张子程序,这是一个较苛刻的条件,因而实际运算中调用扩张子程序的次数很少。

表 5 扩张系数和压缩系数对收敛速度的影响

实验序号	扩张系数 μ	压缩系数 λ	Simplex 形推移次数
1	2	0.01	30
2	2	0.1	25
3	2	0.2	53
4	2	0.5	>110
5	2	0.8	78
6	4	0.2	53
7	10	0.1	26
8	10	0.2	53
9	10	0.5	>110
10	10	0.8	78
11	20	0.2	53

6. 自动建立分析方法的设想

目前各个仪器参数均有执行机构,由小型数字计算机控制的原子吸收分光光度计已问世,可以设想,利用本优化程序,可望在上述仪器上实现分析参数的自动选择。

结 语

1. 用 Simplex 法选择了火焰原子吸收光谱测定海水中锂的最优工作条件。此方法能考虑到各个因素间的交互作用,能扫描较广的实验空间,并且不受变量维数的限制,所需实验次数较少,是一种较先进的优化方法。

2. 提出了用改进 Simplex 法拟合弯曲的锂的工作曲线的方法,使标准加入法的使用范围由原来的取直线为工作曲线,扩充到可取曲线为工作曲线,并可减少数据处理带来的误差。Simplex 法用于曲线拟合具有较强的灵活性,特别适合于复杂的具有非线性参数的曲线拟合。

3. 本方法可推广应用到其他领域。

参 考 文 献

- [1] 胡丰、王瑞陵、刘群柱,1980。三维表法的应用——空气-乙炔焰中 SrOH_2 , CaOH_2 分子吸收干扰和锂、钡原子吸收测量条件最优化。科学通报 **25** (10): 446—449。
- [2] 胡丰、刘群柱、王瑞陵等,1981。火焰光谱研究中的三维表法。分析化学 **9** (4): 392—397。
- [3] 广东省冶金局地质研究所,1978。矿石中锂、铷、铯的原子吸收法测定。冶金系统原子吸收光谱分析经验交流会资料汇编。冶金工业出版社,107—110 页。
- [4] 王惠德,1980。BASIC 程序设计基础。辽宁人民出版社,176—180 页。
- [5] Brookes, A. E., J. J. Leary and D. W. Golightly, 1981. Modifications of the sequential simplex optimization method. *Anal. Chem.* **53**: 720—721.
- [6] Deming, S. N. and S. L. Morgan, 1973. Simplex optimization of variables in analytical chemistry. *ibid.* **45**: 278A—283A.
- [7] Morgan, S. L. and S. N. Deming, 1974. Simplex optimization of analytical chemical methods. *ibid.* **46**: 1170—1181.
- [8] Nelder, J. A. and R. Mead, 1965. A simplex method for function minimization. *Computer J.* **7**: 308—313.
- [9] Siegel, M. M., 1981. The use of the modified simplex method for automatic phase correction in fourier-transform nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* **133**: 103—108.
- [10] Spendley, W., G. R. Hext and F. R. Himsworth, 1962. Sequential applications of simplex designs in optimization and evolutionary operation. *Technometrics* **4**: 441—461.
- [11] Terblanche, S. P., K. Visser and P. B. Zeeman, 1981. The modified sequential simplex method of optimisation as applied to an inductively coupled plasma source. *Spectrochimica Acta* **36B**: 293—297.
- [12] Varma, A., 1980. Determination of sodium, lithium and potassium in organic solvents by atomic absorption spectroscopy. *Atomic Spectroscopy* **1**: 123—125.

COMPUTER SIMPLEX METHOD OF OPTIMIZATION FOR THE DETERMINATION OF LITHIUM IN SEAWATER BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

Liang Dongquan Wang Wenzhi and Liang Ziqiang

(South China Sea Institute of Oceanology, Academia Sinica)

ABSTRACT

Simplex method is a multi-factor and more efficient optimization method suitable for computerizing. Simplex method and modified Simplex method as well as their block flow diagram of the program are briefly described in this paper. A multipurpose Simplex program on TRS-80 microcomputer was written and applied to the optimization of analysis condition and data processing.

The atomization of Lithium in flame depends on the acetylene flow rate and the air flow rate, as well as the measurement height. There are interactions among the four dimensions: absorbance, acetylene flow rate, air flow rate, measurement height. In this paper, Simplex method requiring only 14 measurements is being applied to obtaining the optimization of analysis conditions for determining Lithium in seawater by atomic absorption spectroscopy. It is superior to one-factor-at-a-time optimization and the method of Three-dimensional table.

The modified Simplex curve fit method is described here. This method is applied to fitting the nonlinear calibration graph of Lithium of high absorbance. As a result, the accuracy is improved, and the applicable range of standard addition method is extended from the linear part to the nonlinear part of the calibration graph. This method was compared with ordinary nonlinear least-squares fit method. The choices of initial Simplex and the expansion coefficient as well as the concentration coefficient were discussed. The analysis conditions and interferences on determination of Lithium by AAS were listed.

Simplex method may also be applied to other area.