

混合正交试验优化微波消解测定沉积物中重金属 Pb

张旭 (中煤科工集团西安研究院有限公司, 陕西西安 710054)

摘要 [目的]探讨土壤中重金属 Pb 消解的影响因素。[方法]利用二维平面吸光度等值线变化探讨区域范围内吸光度趋势变化,绘制 Pb 吸光度分布图,用 Minitab 16 软件对试验结果进行极差分析和方差分析。[结果]影响 Pb 消解因素主次排序为 HF、HNO₃、HClO₄、燃气流量、HCl、助燃气流量、灯电流和燃烧器高度。优化试验表明,在土壤样品中加入 9 mL HNO₃、5 mL HF、3 mL HClO₄ 经微波消解后,原子吸收分光光度计工作条件如下:Pb 波长为 217.0 nm,狭缝宽度为 1.3 nm,燃烧器高度为 4 mm,助燃气流量为 2.4 L/min,灯电流为 4.0 mA,燃气流量为 4.0 L/min。在上述条件下,最优吸光度为 0.302。[结论]研究结果可为精确测定土壤中各种重金属吸光度提供理论依据。

关键词 混合正交优化;极差分析;方差分析;重金属;Pb

中图分类号 X833 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2017)22-0009-04

Optimization of Determination of Soil Heavy Metal Pb by Mixed Orthogonal Design

ZHANG Xu (CCTEG Xi'an Research Institute, Xi'an, Shaanxi 710054)

Abstract [Objective] The aim was to explore the affecting factors for the digestion of soil heavy metal Pb. [Method] The absorbance trend within the area was expressed by change of two-dimensional planar contour for the first time. We used Minitab 16 software to analyze the test results by range and variance method. [Result] The factors affecting Pb digestion was in order of HF, HNO₃, HClO₄, gas flow, HCl, assistant gas flow, lamp current and combustion height. Test results showed that after adding 9 mL HNO₃, 5 mL HF and 3 mL HClO₄ in soil samples, and microwave digestion, the working conditions of atomic absorption spectrophotometer were as followed: Pb wavelength 217.0 nm, slit width 1.3 nm, burner height 4 mm, assistant combustion gas rate 2.4 L/min, the lamp current 4.0 mA, and propane flow rate 4.0 L/min. Under the above optimal conditions, the optimal absorbance value was 0.302. [Conclusion] The results provide theoretical basis for precisely determining absorbance values of heavy metals in soil.

Key words Mixed orthogonal optimization; Range method; Variance method; Heavy metal; Pb

正交试验设计是由日本质量管理专家田口玄一博士在多因素试验设计基础上研究开发出来的一种新试验设计方法。该法属于数理统计方法,利用统计学思维考虑自然科学问题,在医学、化工领域应用广泛。正交试验设计优点在于合理安排正交试验表,既可减少试验数量又可保持试验均衡性和准确性^[1],对于正交试验多因素、多水平问题,采用若干次试验即可找出各因素主次关系以及因素之间最优搭配,还能得到最佳试验方案以及最优试验结果。笔者以正交试验设计为基础,将规范的正交试验改造为混合正交试验做进一步优化,将正交试验设计所得结果转化到连续的区域平面内,以此确定最优数值,系统阐述了该法在环境试验优化中的应用。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 土壤样品。土壤样品来自于铅锌矿区,经过风干、研磨后过 160 目尼龙筛,置于恒温干燥箱内,在 105 ℃ 下干燥去水,置于干燥器中备用^[2]。土壤成分组成复杂,由于传统方法不能彻底分解土壤中残渣物质,使试验存在较大偏差^[3]。而使用 HF、HClO₄、HNO₃ 等混合酸消解体系虽获得良好效果,但其消解条件、加酸比例以及仪器测定过程仍存在误差,该部分误差可通过优化降到最低。利用混合正交试验设计可优化加酸比例和校正原子吸收分光光度计测定条件,使试验获得更高精度。

1.1.2 仪器与试剂。TAS-986 原子吸收分光光度计,优级

纯 Pb 粉;优级纯硝酸(HNO₃, ρ = 1.51 g/mL);分析纯盐酸(HCl, ρ = 1.19 g/mL),优级纯高氯酸(HClO₄, ρ = 1.68 g/mL);分析纯氢氟酸(HF, ρ = 1.49 g/mL);10% 磷酸氢二铵[(NH₄)₂HPO₄]水溶液。试验所用玻璃和塑料器皿均由(1+1)HNO₃ 浸泡 5 h,经 KM-23C 超声波清洗机清洗后,用去离子水清洗 3 次,置于恒温干燥箱中干燥备用。消解仪器为 MDS-6 温压双控微波消解仪。

1.2 方法

1.2.1 样品测定。取土壤样品 0.5 g(精确到 ±0.000 1 g),加入聚四氟乙烯容样杯中^[4],加酸量及比例关系依据表 1、2 试验安排进行,消解过程依据表 3 运行。由于 HClO₄ 与土壤中有有机质反应产生脂类化合物在高温条件下极易爆炸,故消解过程采用低压消解^[5]。微波消解运行完毕,降压、冷却、开盖转移液体,定容。测定过程为设定火焰原子吸收分光光度计工作条件,调节燃烧器高度、燃气流量、灯电流、助燃气流量准备测样,在测定试验样品前滴加 2 滴磷酸氢二铵水溶液^[6]。在 Pb 波长 λ_{Pb} 为 217.0 nm、狭缝宽度为 1.3 nm、Pb 测定浓度为 0.20~10.00 mg/L、火焰类型为乙炔-空气的条件下测定。

1.2.2 混合正交试验设计。试验因素分为定性因素和定量因素,定量因素均以具体数值变化来控制试验。水平数可以用来控制试验范围和试验次数,由于各因素对试验影响程度有差异,故对不同因素设定不同水平数,对试验影响较大因素应设较多水平,以此来精确定位最佳条件,设 A(HNO₃)、B(HF)、C(HClO₄) 为 4 个水平;HCl 对土壤重金属消解作用效果不是十分明显^[7],故设 D(HCl) 为 2 个水平。仪器运行参数 F(燃烧器高度)、G(燃气流量)、H(灯电流)、I(助燃气流

量)设 2 个水平,如表 1 所示。

表 1 混合正交试验因素与水平
Table 1 The factor and level of mixed orthogonal test

水平 Level	A(HNO ₃) mL	B(HF) mL	C(HClO ₄) mL	D(HCl) mL	E(空白) E(Blank)	F(燃烧器高度) F(Burner height) nm	G(助燃气流量) G(Assistant comb- ustion gas rate) L/min	H(灯电流) H(Lamp current) mA	I(燃气流量) I(Propane flow rate) L/min
1	3	2	3	0	—	4	2.0	3.0	4.0
2	5	3	4	3	—	6	2.4	4.0	6.0
3	7	4	5						
4	9	5	6						

注:“—”表示空白无数值
Note:“—”indicated no values for blank

由于试验中各因素之间相互独立,因素之间不存在交互作用,表头可以任意设计,但要满足因素组合均匀、分散。根据因素水平数计算自由度,安排正交表。总自由度计算为各因素与其对应水平数乘积之和,具体计算: $f_T=f_A+f_B+f_C+$

$f_D+f_E+f_H+f_I=(4-1)\times3+(2-1)\times6=15$ 。分析自由度可知,采用 $L_{16}(2^{15})$ 正交表,其中 L 是正交表代号,16 是试验次数,2 代表水平数,15 是正交表列数即因素数。

表 2 混合正交试验设计
Table 2 Mixed orthogonal experiment optimization

试验号 Groups	因素 Factors									Pb 吸光度 Absorbance of Pb
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.162
2	1	2	2	2	2	1	1	2	2	0.109
3	1	3	3	1	2	2	2	1	2	0.078
4	1	4	4	2	1	2	2	2	1	0.201
5	2	1	2	1	2	2	2	2	1	0.176
6	2	2	1	2	1	2	2	1	2	0.198
7	2	3	4	1	1	1	1	2	2	0.104
8	2	4	3	2	2	1	1	1	1	0.205
9	3	1	3	2	1	1	2	2	2	0.172
10	3	2	4	1	2	1	2	1	1	0.235
11	3	3	1	2	2	2	1	2	1	0.163
12	3	4	2	1	1	2	1	1	2	0.302
13	4	1	4	2	2	2	1	1	2	0.102
14	4	2	3	1	1	2	1	2	1	0.197
15	4	3	2	2	1	1	2	1	1	0.084
16	4	4	1	1	2	1	2	2	2	0.091

表 3 MDS-6 微波消解仪运行步骤
Table 3 The application steps of MDS-6 microwave digestion instrument

步骤 Steps	时间 Time min	压强 Pressure MPa	温度 Temperature ℃	电功率 Electric power//W
1	3	0.5	70	400
2	4	0.9	120	600
3	5	1.5	180	600
4	5	2.0	220	800

试验中由于各因素水平数不同,需要经并列法改造为 3 因素 2 水平和 6 因素 2 水平的 $L_{16}(4^3\times2^6)$ 混合正交表。以往设计通常习惯套用正交表,忽略空白列重要性,空白列是用来衡量试验可信程度,与试验做对比分析,若没有空白列,则无法保证试验准确程度。经并列法改造后的正交试验表

变为混合正交试验表,并设 E 列为空白列,使每组试验都能与空白值做对比。更重要的是,经改造后的混合正交试验表仍然保持均衡分散、整齐可比。

1.2.3 数据分析。将 16 组试验在 Suffer 软件中建立坐标,记录 Pb 吸光度并与其所属组对应,设定绘图区域面积为 50 cm×80 cm,绘制重金属 Pb 二维吸光度等值线变化图,将 16 组 Pb 吸光度转化为平面表示,利用颜色变化判断吸光度大小变化。再利用三维可视化技术实现重金属 Pb 吸光度立体趋势走向,通过峰值高低和颜色变化判断混合正交试验最优点走向分布,反之,通过观察峰值走向可进一步预测最优点所在条件范围。确定条件所属范围后,通过正交试验依次循环做进一步优化。该试验以 Pb 为例只做 1 次优化,然后利用极差分析法和方差分析法分析试验结果。

2 结果与分析

2.1 极差分析 在 Excel 中排列数据并分析计算极差值 R

如表 4 所示,并用 Minitab 16 软件作因素指标趋势图。如图 1 所示,其中 $\bar{K}_i(i=1,2,3,4)$ 为某因素在其某一水平下参于试验所得 Pb 吸光度平均值。极差 $R=K_{\max}-K_{\min}$,以此反映各因素水平变动对试验测定结果吸光度大小的影响^[5]。极差 R 越大则影响越大,为主要因素,反之为次要因素。通过观察二维、三维 16 组 Pb 吸光度变化趋势,可知在这 16 组数据中 Pb 吸光度最优数值出现在第 12 组,即在 $A_3(7\text{ mL}$

$\text{HNO}_3)$ 、 $B_4(5\text{ mL HF})$ 、 $C_2(4\text{ mL HClO}_4)$ 、 $D_1(\text{HCl})$ 、 F_2 (燃烧器高度 6 nm)、 G_1 (助燃气流量 2.0 L/min)、 H_1 (灯电流 3.0 mA)、 I_2 (燃气流量 6.0 L/min)条件下测得最大吸光度(0.272),但其不一定是最优数值。通过极差分析法判断影响试验因素主次并且验证未出现在混合正交试验表中的试验组是否可能出现最大值。

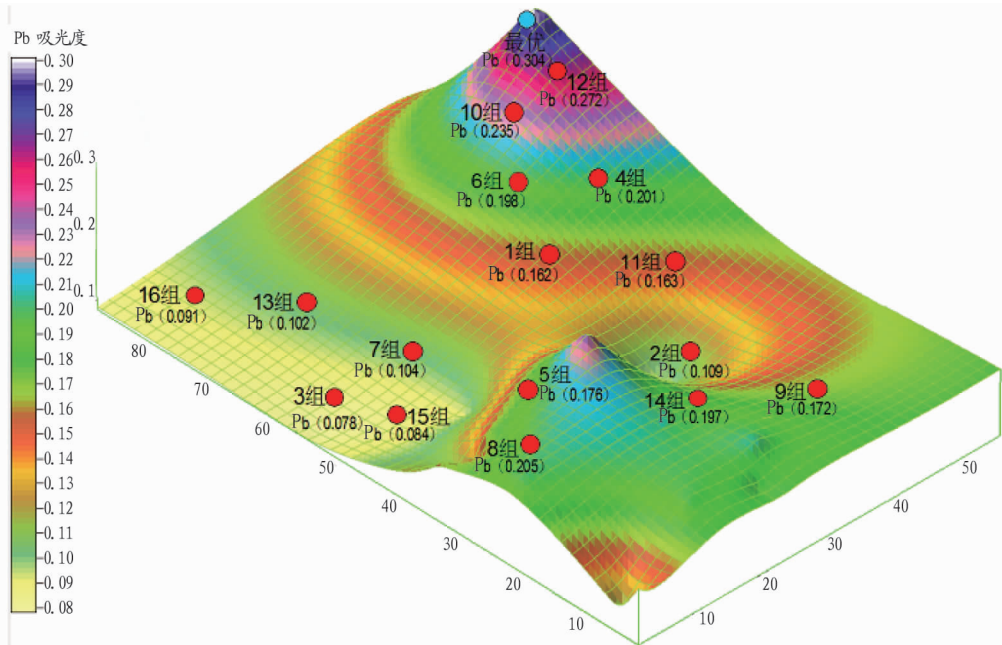


图 1 Pb 的吸光度变化

Fig. 1 The variation of Pb three-dimensional absorbance

表 4 极差分析表					
Table 4 Range analysis					
因素 Factors	$\bar{K}_1$	$\bar{K}_2$	$\bar{K}_3$	$\bar{K}_4$	R
A	0.138	0.171	0.218	0.321	0.183
B	0.153	0.185	0.107	0.402	0.295
C	0.356	0.168	0.163	0.161	0.195
D	0.538	0.308			0.115
E	0.446	0.402			0.044
F	0.492	0.354			0.069
G	0.336	0.512			0.088
H	0.342	0.506			0.082
I	0.556	0.292			0.132

分析表 4 极差 R 值大小,可知对试验影响的主次因素依次为 B(HF)、C(HNO_3)、A(HClO_4)、I(燃气流量)、D(HCl)、G(助燃气流量)、H(灯电流)、F(燃烧器高度)、E(空白列)。其中,HF、 HClO_4 、 HNO_3 对 Pb 吸光度影响较大。从因素主次顺序可知,燃气流量对试验效果影响显著,原因可能是乙炔燃气流速大小决定乙炔燃烧是否充足,以及焰心温度是否满足重金属测定所需温度,假若温度不足,无法保证待测元素 Pb 离解为基态原子,也就不能有效进行特征辐射光波吸收^[8]。而 G(助燃气流量)、H(灯电流)、F(燃烧器高度)主次排序较后,说明微调火焰原子吸收仪中助燃气、灯电流、燃烧

器高度对于 Pb 吸光度测定影响较小。

图 2 为因素 A、B、C、D、E、F、G、H、I 在不同水平条件下得到的 Pb 吸光度。取各因素下 Pb 最大吸光度,汇总可得试验组为 $A_4B_4C_1D_1E_2F_1G_2H_2I_1$,测定土壤在该组条件下的吸光度,即在土壤样品加入 9 mL HNO_3 、3 mL HF、3 mL HClO_4 消解后,在火焰原子吸收仪工作条件为波长 $\lambda_{\text{Pb}}217.0\text{ nm}$ 、狭缝宽度 1.3 nm、燃烧器高度 4 nm、助燃气流量 2.4 L/min、灯电流 4.0 mA、燃气流量 4.0 L/min 条件下测得 Pb 吸光度为 0.276。该组有可能是最优试验组,但该组并不在 16 组试验中,此时需要通过测定 $A_4B_4C_1D_1E_2F_1G_2H_2I_1$ 条件下的吸光度,并与第 12 组 $A_3B_4C_2D_1E_1F_2G_1H_1I_2$ 得到的吸光度(0.276)进一步对比。通过试验测得该组吸光度为 0.304。由图 2 可知,在 $A_4B_4C_1D_1E_2F_1G_2H_2I_1$ 条件下吸光度达到峰值(0.304),而在混合正交试验表中第 12 组条件下测得最优吸光度只有 0.276,显然, $A_4B_4C_1D_1E_2F_1G_2H_2I_1$ 为最优试验组,这正体现了混合正交设计优势。

2.2 方差分析 方差分析法弥补了极差分析法的不足,能够在误差干扰情况下做出准确判断^[9]。混合正交试验方差计算在本质上与等水平正交试验设计方差计算相同,区别在于混合正交试验设计在计算过程中水平数有变动^[10]。利用 Minitab 16 软件计算离差平方和、自由度、平均离差平方和以及显著性,其中显著性检验强调因素在分析过程中对试验的

影响作用,如果因素对试验影响较小,讨论因素随试验变化也毫无意义。数据分析结果如表 5 所示。

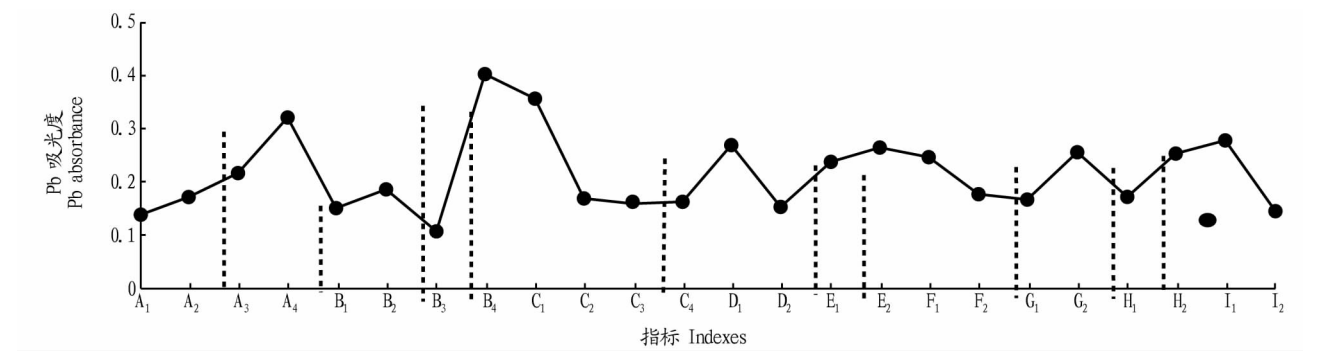


图 2 因素-指标趋势
Fig.2 The trend of factors and indexes

表 5 方差分析表
Table 5 Results of variance analysis

VS 方差来源 Sources of variance	SS 离差平方和 Sum of squares of dispersion	自由度 Freedom	MS 平均离差平方和 Average deviation squared	F 值 F value	$F_{0.05}$ 临界值 $F_{0.05}$ critical value	显著性 Significance
A	0.053 5	3	0.017 8	2.542 8	$F_{0.05}(3,12) = 3.49$	*
B	0.166 6	3	0.055 5	7.928 5		**
C	0.110 7	3	0.036 9	5.271 4		**
D	0.003 3	1	0.003 3	<1	$F_{0.05}(1,14) = 4.60$	
F	0.003 5	1	0.003 5			
G	0.002 0	1	0.002 0			
H	0.001 9	1	0.001 9			
I	0.024 4	1	0.024 4	3.495 6		*
E	0.021 2	3	0.007 0			
修正总和 Correction total T	0.322 0	15	0.021 5			

由方差分析表 5 中 F 值可知, A (HNO_3)、B (HF)、C (HClO_4)、I (燃气流量) 对试验结果影响较大, 显著性较强。试验中各因素显著性大小为 B (HF) > C (HClO_4) > A (HNO_3) > I (燃气流量) > F (燃烧器高度)、G (助燃气流量)、H (灯电流)、E (空白列)。对极差分析法中 R 值与方差分析法中 F 值绘柱状图做对比分析。

3 结论

采用混合正交试验设计可以了解因素与水平变动的规律性以及各因素之间是否存在交互作用, 可迅速找出最优的生产条件或工艺条件, 并能预测在最优生产条件下试验结果的趋势。

试验结果表明, 在土壤样品中加入 9 mL HNO_3 、5 mL HF 、3 mL HClO_4 , 经微波消解后, 火焰原子吸收仪工作条件如下: 波长 λ_{Pb} 为 217.0 nm, 狭缝宽度为 1.3 nm, 燃烧高度为 4 nm, 助燃气流量为 2.4 L/min, 灯电流为 4.0 mA, 燃气流量为 4.0 L/min。在上述条件下, Pb 获得最优吸光度(0.302)。

极差分析法与方差分析法相结合使得混合正交试验数

据分析中存在的缺陷得到解决, 并且提高了试验精度。

参考文献

[1] 张晟,陈玉成. 环境试验优化设计与数据分析[M]. 北京:化学工业出版社,2008:5-17.

[2] 邓华,许丹丹,李明顺,等. 不同消解方法分析土壤中重金属含量的比较[J]. 广西师范大学学报(自然科学版),2010,28(3):80-83.

[3] 但德忠. 分析测定中的现代微波制样技术[M]. 成都:四川大学出版社,2003:45-46.

[4] 夏家洪,蔡道基,夏增禄. 土壤环境质量标准:GB 15618—1995[S]. 北京:中国环境科学出版社,1995.

[5] 冷庚,杨嘉伟,谢晴,等. 微波消解-氢化物发生原子荧光光度法测定土壤中的汞[J]. 环境工程学报,2011,5(8):1893-1896.

[6] 吴宏,黄德乾,金焰,等. 环境样品中铅、镉、汞、硒形态分析研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(4):9-17.

[7] 国家环保局编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.

[8] 史啸勇,郁建桥. 微波消解-原子吸收光度法测定土壤中铜铅镉镍铬[J]. 环境监测管理与技术,2003,15(1):32-33.

[9] 滕海因,祝国强,黄平,等. 正交试验设计实例分析[J]. 药学服务与研究,2007,8(1):75-76.

[10] 刘宏,王俊伟,靳皓琛,等. 正交试验-硝酸微波消解-冷原子吸收法测定土壤中汞[J]. 四川环境,2012,31(5):41-44.