

人工神经网络光度法同时测定锆、锡

冯月斌, 张锦柱, 温彬宇

(昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 用 6 mol/L 的盐酸控制溶液的酸度, 在十二烷基磺酸钠的存在下, 锆和锡均与苯芴酮发生高灵敏显色反应, 生成稳定的三元络合物, 最大吸收波长分别为 510 nm 和 514 nm, 吸收光谱严重重叠. 利用 BP 神经网络算法无须分离同时测定锆和锡, 研究了测定的最佳条件, 通过对模拟样的测定验证了应用该方法可取得满意的结果, 并且已把该方法应用于锆和锡的分离研究中.

关键词: 人工神经网络; 锆; 锡; 分光光度法

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2006)03-0105-03

Simultaneous Determination of Ge and Sn by Artificial Neural Network Spectrophotometry

FENG Yue-bin, ZHANG Jin-zhu, WEN Bin-yu

(Faculty of Science, Kunming University of Science and Engineering, Kunming 650093, China)

Abstract Ge() and Sn() react sensitively with phenylfluorone in the presence of CIMAB and 6 mol/L HCl and form stable ternary complexes. Their λ_{max} are 510 nm and 514 nm respectively, which show the seriously overlapped absorption spectra. The artificial neural networks algorithm is applied to simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of Ge and Sn. The conditions of simultaneous determination are studied. Simulated samples are analyzed by the proposed method and satisfactory results are obtained, which have been used in the research of the separation of Ge and Sn.

Key words artificial neural networks; Ge; Sn; spectrophotometry

0 引言

分光光度法测定锆和锡, 因其费用低、操作简便、结果可靠, 应用很广泛. 但锆和锡性质相似, 二者共存时, 相互干扰严重, 且很难找到一种合适的掩蔽剂掩蔽其中之一, 必须经过复杂的分离操作再进行测定. 在进行锆和锡的分离研究时, 必须解决同时测定锆和锡的问题, 采用原子吸收法进行测定, 结果可靠但费用较高. 本文采用人工神经网络光度法同时测定锆和锡, 得到了满意的结果, 可应用于锆和锡的分离研究中.

1 BP神经网络原理^[1]

误差反向传播是一种学习方法, 即一种权值修正的策略的名称. 用该学习算法训练网络时, 分为两个阶段, 第一为正向传播阶段, 通过正向传播, 得到各个单元的实际输出; 第二阶段为逆向传播阶段, 计算输出层各单元的误差项, 误差逐层向输入层方向逆向传播. 通过多个样本的反复训练朝减少误差的方向修正权值, 直到达到满意的结果.

2 网络模型

本文选择具有一个隐含层的 BP 网络结构, 输入层为 23 个节点 (23 个波长下的吸光度值), 输出层为

收稿日期: 2005-03-14 基金项目: 昆明理工大学校青年基金资助项目 (项目编号: 14051024).

第一作者简介: 冯月斌 (1970~), 女, 硕士, 讲师. 主要研究方向: 化学计量学. E-mail: fenjy@hotmail.com

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2个节点,代表锗和锡的浓度,隐含层为4个节点数(依据尝试选取不同的节点数处理数据所确定,节点数太多时,网络易过拟合).输入层和隐含层之间采用S型函数,隐含层和输出层之间采用线性函数.为了使网络适应性强,目标误差平方和定为1.训练选用Levenberg-Marquardt算法,18次即可达到要求.

3 实验部分

3.1 主要仪器和试剂

721分光光度计,计算部分使用Matlab软件.

锗标液:称0.3625g光谱纯 GeO_2 ,加入1gNaOH,加水完全溶解后,用1:1 H_2SO_4 (V/V)1.5mL中和,再过量1mL,定容于250mL容量瓶中,配成浓度为 $100\mu\text{g/mL}$ 的储备液.用时以水稀释至 $5\mu\text{g/mL}$.

锡标液:称0.2500g分析纯锡粒,加入12mL王水,加热溶解,蒸去大部分溶剂,冷却后,用2mol/LHCl定容于250mL容量瓶中,配成浓度为 1mg/mL 的储备液.用时以0.5mol/LHCl稀释至 $5\mu\text{g/mL}$.

苯芴酮溶液:称0.16g苯芴酮,溶于少量无水乙醇,加入4mL6mol/LHCl以无水乙醇定容于500mL容量瓶中.

CTMAB溶液:1%,温热水配制.

3.2 实验方法

移取一定量的锗标液和锡标液于25mL容量瓶中,依次加入2.5mLCTMAB,1.5mL浓度为6mol/LHCl,2.5mL苯芴酮溶液,以水稀释至刻度,摇匀.15min后,用1cm比色皿,以试剂空白为参比,在选定的波长下测定吸光度,用Matlab软件处理数据.

4 结果与讨论

4.1 最佳实验条件的选择

4.1.1 吸收光谱

锗和锡显色络合物的最大吸收波长分别为510nm和514nm,吸收光谱严重重叠(见图1).

4.1.2 盐酸用量的影响

在锗和锡同时显色的体系中,6mol/LHCl用量在1.4~2.0mL时,吸光度值稳定,实验选用6mol/LHCl用量为1.5mL.

4.1.3 显色时间

锗的显色体系,吸光度值瞬时达最大,稳定时间在4h以上.锡的显色体系,吸光度值在15min后达最大,稳定时间在4h以上.在同时显色的体系中,吸光度值在15min后达最大,稳定时间在4h以上.

4.1.4 显色剂用量

在同时显色的体系中,显色剂用量在1.5~5mL之间时,吸光度值最大且恒定,实验选用显色剂用量为2.5mL.

4.1.5 CTMAB用量

在同时显色的体系中,CTMAB用量在1.5~6mL之间时,吸光度值最大且恒定,实验选用CTMAB用量为2.5mL.

4.1.6 线性范围

锗在 $0\sim 10\mu\text{g}/25\text{mL}$ 浓度范围内符合Lamber-Beer定律;锡在 $0\sim 25\mu\text{g}/25\text{mL}$ 浓度范围内符合Lamber-Beer定律.

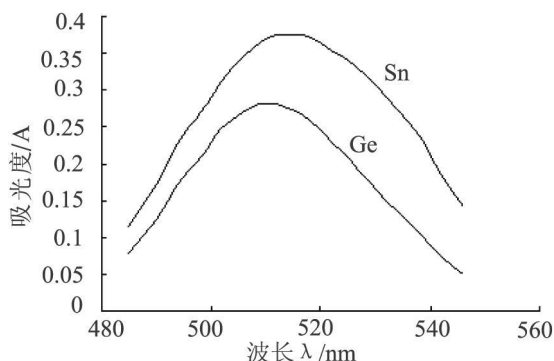


图1 吸收光谱

Fig.1 Absorption spectra

4.2 模拟样品分析

根据正交设计原理配制 25 组标准混合溶液作为训练集. 对于训练集中的每一个样, 在 485~ 546 nm 波长范围内, 在选取的 23 个波长下测定吸光度值, 得到训练集吸光度矩阵. 根据锆和锡的分离操作中可能出现的浓度组成范围配制预测集 (作为模拟样品), 在同样的波长下测定吸光度. 用 Matlab 软件处理数据, 得到的结果如表 1.

表 1 模拟样品分析结果

编号	加入量 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)		测得量 ($\mu\text{g}/25\text{mL}$)	
	Ge	Sn	Ge	Sn
1	1	20	0.8	20.3
2	5	15	5.2	14.9
3	8	8	8.1	8.0
4	10	4	11.1	3.7

表明测定结果基本满意, 该方法在锆和锡的分离研究中得到了有效的应用.

参考文献:

- [1] ZU P J GAST E I G E R J 神经网络及其在化学中的应用 [M]. 潘忠孝, 陈玲然, 译. 合肥: 中国科技大学出版社, 2000. 85 - 103.

(上接第 101 页)

(3) 输出 $Z^* = ?$

$X_1^* = ? \quad X_2^* = ? \quad X_3^* = ? \quad X_4^* = ? \quad \dots X_{16}^* = ?$

$X_{17}^* = ? \quad X_{18}^* = ? \quad X_{19}^* = ? \quad X_{20}^* = ?$

答案 $X_1^*, X_2^*, X_3^*, X_4^*$ 的值就是能实现最佳招生效益前提下的 4 类专业学生招生人数.

3 结论

上述用静态规划法求解最佳招生效益的人数分配问题, 它是一种理想化的最优化求解法, 在此分析研究的目的在于求出答案的具体数学值, 而在于引导我们用科学的方法进行思考, 帮助我们解决工作中的实际问题. 显然, 该方法对我们进行科学决策有很大的帮助和指导作用, 但决策的质量受多因素的影响, 如: 我们所选择的参数项目的科学性等因素, 因此, 要理论联系实际不断研究和探索, 才能找到真正能帮助我们进行科学理财的科学方法.

参考文献:

- [1] MBA 必修核心课程编译组. 理财: 资金筹措与使用 [M]. 北京: 中国国际广播出版社, 1998. 8~ 11.
 [2] 蔡克勇. 20 世纪的中国高等教育 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003. 318~ 333.
 [3] 成思危. 数据、模型与决策 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2003. 55~ 89.
 [4] 胡运权. 运筹学基础及应用 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 1~ 36.