

用正交试验法优选邻二氮菲光度法测铁的 实 验 条 件

齐齐哈尔师范学院

齐齐哈尔林业中专

梁玉珍 李 丽

曲曾禄

前 言

在分析测试中如何安排试验是一个很重要的问题, 试验设计是试验者进行试验获得可靠试验资料的第一步。一项科学的安排试验的方法应能做到: 在实验的安排上尽可能地减少试验次数, 而且在进行较少次数试验的基础上, 能够利用所得到的试验数据, 分析出指导实验的正确结论, 并得到较好的结果。因此, 科学的试验方法是我们的工作达到多快好省的一种工具。正交试验法就是一种科学地安排与分析因素试验的好方法。

为了培养学生设计试验的能力, 我们在分析实验教学中以《邻二氮菲分光光度法测定铁的基本试验条件的选择》为例, 按教材安排进行了简单因素轮换法的实验, 同时又用正交试验法安排了实验, 选出了较好的实验条件, 然后用该条件下对不同浓度的标样测定的吸光度值与武汉大学等三校编的分析化学实验该实验的实验条件下测定的吸光度值进行了对比, 结果尚好。

实 验 安 排

邻二氮菲是测定微量铁的一种较好试剂, 在 $\text{PH} = 2 \sim 9$ 的溶液中, 试剂与 Fe^{2+} 生成稳定的红色络合物、其 $\log k_{\text{Fe}} = 21.3$, 摩尔吸收系数 $\epsilon = 1.1 \times 10^4$, 该红色络合物在 510nm 处有最大的吸收峰。我们用 721 型分光光度计测定吸光度 (A) 值。

为了考察对吸光度影响较大的因素即显色剂的浓度; 有色溶液的稳定性; 溶液的酸度等各种条件, 以便选出较好的试验条件, 我们采用 $L_{16}(4^5)$ 的正交表安排试验。其中各试剂的配制及浓度都按武汉大学编的分析化学实验进行。所用试剂均为分析纯。

实验时, 吸取 2.00ml 标准铁样溶液, 注入 50ml 容量瓶中, 加入 $1\text{ml} 10\%$ 的盐酸羟胺溶液, 摇匀。在每标准溶液测定时上述试剂的加入量固定不变。其他试剂由正交试验法按表 1、表 2 的关系加入, 并都分别定容至 50ml 。然后按正交试验法安排以各自的试剂溶液为参比, 分别测定吸光度值 (A), 详见表 2:

表 1 因素和水平表

标号	因 素	水 平	1	2	3	4
A	显色剂浓度 (以 ml 数表示)		0.1	0.5	1.0	3.0
B	有色液稳定性 (以时间“分”表示)		5	30	60	120
C	溶液酸度 (以 NaOH 的 ml 数表示)		0	5	15	30

表2 正交试验及直观分析表

因素 试验号	A	B	C	A × C	B × C	指标1 (A)	指标2 (A)	ΣA
1	(1) 0.1	(1) 5	(1) 0	(1)	(1)	0.010	0.010	0.020
2	(1) 0.1	(2) 30	(2) 5	(2)	(2)	0.005	0.006	0.012
3	(1) 0.1	(3) 60	(3) 15	(3)	(3)	0.050	0.050	0.100
4	(1) 0.1	(4) 120	(4) 30	(4)	(4)	0.035	0.035	0.070
5	(2) 0.5	(1) 5	(2) 5	(3)	(4)	0.070	0.070	0.140
6	(2) 0.5	(2) 30	(1) 0	(4)	(3)	0.015	0.015	0.030
7	(2) 0.5	(3) 60	(4) 30	(1)	(2)	0.155	0.155	0.310
8	(2) 0.5	(4) 120	(3) 15	(2)	(1)	0.336	0.335	0.671
9	(3) 1.0	(1) 5	(3) 15	(4)	(2)	0.367	0.368	0.735
10	(3) 1.0	(2) 30	(4) 30	(3)	(1)	0.295	0.297	0.592
11	(3) 1.0	(3) 60	(1) 0	(2)	(4)	0.060	0.060	0.120
12	(3) 1.0	(4) 120	(2) 5	(1)	(3)	0.300	0.302	0.602
13	(4) 3.0	(1) 5	(4) 30	(2)	(3)	0.335	0.336	0.671
14	(4) 3.0	(2) 30	(3) 15	(1)	(4)	0.362	0.363	0.725
15	(4) 3.0	(3) 60	(2) 5	(4)	(1)	0.382	0.382	0.764
16	(4) 3.0	(4) 120	(1) 0	(3)	(2)	0.283	0.285	0.568
K ₁	0.202	1.566	0.738	1.657	2.047	Σ: 3.06	Σ: 3.069	
K ₂	1.151	1.359	1.518	1.474	1.625	Σ: 9.3636	Σ: 9.4188	
K ₃	2.049	1.294	2.231	1.400	1.403			
K ₄	2.728	1.912	1.643	1.599	1.055			
R	2.523	0.715	1.493	0.199	0.992			
较好条件	A ₄	B ₄	C ₃					

表3 试验结果的方差分析表

方差来源	变差平方和	自由度	方差估计值	F 值	F _{0.05(3,16)}	显著性	最优条件
A 显色剂浓度	0.4623	3	0.1505	64.5562	3.24	※※	A ₄ = 3 ml
B 稳定性	0.03627	3	0.0096	4.0179	3.24	※	B ₄ = 120分
C 酸 度	0.1340	3	0.0472	19.5694	3.24	※※	C ₃ = 15ml
A × C 交互效应	0.0033	3	0.00197	0.7755	3.24		
B × C 交互效应	0.0606	3	0.02158	9.0004	3.24	※※	
试验误差	0.0970	16	0.002398				
总 和	0.7301	31					

表4 因素和水平表

符 号	因 素	水 平			
		1	2	3	4
A	显色剂浓度(以显色剂ml数表示)	0.8	1.0	2.0	4.0
B	有色液稳定(以测定时间分钟表示)	5	10	30	60
C	溶液酸度(以NaOH的加入ml数表示)	8	10	15	20

表5 正交试验及直观分析表

因素	A	B	C	A × C	B × C	指标(A)	指标2(A)	Σ A
试验号								
1	(1) 0.8	(1) 5	(1) 8	(1)	(1)	0.363	0.363	0.726
2	(1) 0.8	(2) 15	(2) 10	(2)	(2)	0.370	0.370	0.740
3	(1) 0.8	(3) 30	(3) 15	(3)	(3)	0.360	0.360	0.720
4	(1) 0.8	(4) 60	(4) 20	(4)	(4)	0.322	0.322	0.644
5	(2) 1.0	(1) 5	(2) 10	(3)	(4)	0.379	0.376	0.755
6	(2) 1.0	(2) 15	(1) 8	(4)	(3)	0.385	0.385	0.770
7	(2) 1.0	(2) 30	(4) 20	(1)	(2)	0.340	0.340	0.680
8	(2) 1.0	(4) 60	(3) 15	(2)	(1)	0.340	0.340	0.680
9	(3) 2.0	(1) 5	(3) 15	(4)	(2)	0.365	0.367	0.732
10	(3) 2.0	(2) 15	(4) 20	(3)	(1)	0.343	0.342	0.685
11	(3) 2.0	(3) 30	(1) 8	(2)	(4)	0.372	0.376	0.742
12	(3) 2.0	(4) 60	(2) 10	(1)	(3)	0.358	0.358	0.716
13	(4) 4.0	(1) 5	(4) 20	(2)	(3)	0.364	0.364	0.728
14	(4) 4.0	(2) 15	(3) 15	(1)	(4)	0.400	0.400	0.800
15	(4) 4.0	(3) 30	(2) 10	(4)	(1)	0.388	0.385	0.773
16	(4) 4.0	(4) 60	(1) 8	(3)	(2)	0.375	0.375	0.750
K ₁	2.830	2.941	2.984	2.923	2.864	Σ: 5.824	Σ: 5.817	Σ: 11.641
K ₂	2.885	2.995	2.988	2.890	2.902	Σ: 33.919	Σ: 33.837	
K ₃	2.875	2.915	2.932	2.910	2.934			
K ₄	3.051	2.790	2.737	2.919	2.941			
R	0.221	0.205	0.251	0.032	0.077			
最好条件	A ₄	B ₂	C ₂					

表6 试验结果方差分析表

方差来源	变 差 平方和	自由度	方 差 估计值	F 值	F _{0.05} (3,16)	显 著 性	最优条件
A 显色剂浓度	0.0035	3	0.0012	17.60	3.24	※※	A ₂ = 4 ml
B 稳定性	0.0029	3	0.0009	13.20	3.24	※※	B ₂ = 15分
C 酸 度	0.0052	3	0.0017	24.93	3.24	※※	C ₂ = 10ml
A × C 交互效应	0.0001	3	6.818×10^{-5}				
B × C 交互效应	0.0004	3					
试验误差	0.0009	16					
总 和	0.0129	31					

表7 武汉大学分析化学实验条件与正交试验所选条件测定A值比较表

武大等三校编实验条件			正 交 实 验 条 件		
铁标准液浓度 (ml表示)	A ₁	A ₂	铁标准液浓度 (ml表示)	A ₁	A ₂
(1) 1.00	0.352	0.352	(1) 1.00	0.365	0.365
(2) 1.50	0.508	0.510	(2) 1.50	0.512	0.512
(3) 2.00	0.674	0.673	(3) 2.00	0.685	0.686
(4) 2.50	0.719	0.722	(4) 2.50	0.780	0.782
(5) 3.00	0.955	0.934	(5) 3.00	1.10	1.080

由表3可以看出。所考察的三个因素及其稳定性与酸度的交互效应对吸光度的影响是显著的。测定时的条件应选显色剂浓度为加入3.00ml, 稳定性为120分钟后稳定, 酸度应为加入15.00ml 0.1MNaOH时的酸度。但考虑到每个因素的水平间安排试验时, 间距较大, 因而上述所选条件只是接近好条件, 而且根据化学原理, 在 PH = 2 ~ 9 的酸度范围内该络合物相当稳定, 所以在上述试验酸度的各水平范围内, 虽然有的水平不是较好水平, 但形成络合物的反应会随着时间的增长逐渐趋向反应完全。因而使得120分钟后测得的吸光度值的加和在稳定性各水平中为最大值(即最好条件), 而5分钟后测定值仅次于120分钟。为缩短试验时间, 选出符合化学原理的较好试验条件, 对上述选出的三因素再进行 L₁₈(4⁵) 的第二轮试验。由表5表6知, 显色剂、稳定性、酸度对吸光度影响显著, 其中酸度的影响最

大，其次是显色剂浓度，再次是测定时间，而它们之间的交互效应影响极微可以忽略。分析结果所选的较好条件是显色剂浓度为加入 4.00ml，稳定性为 15 分钟后测定，酸度为加入 10ml 0.1M 的 NaOH 时的酸度。

为验证正交试验法所选的条件如何，我们用武汉大学等校编分析化学实验（一版）中邻二氮菲分光光度法测定铁的实验条件与用正交法的条件分别测定吸光度值进行比较。见表 7 可见结果尚好。

同学们说，正交试验法是按排试验的好方法。这对我们今后的教学，科研和指导生产都很有用处。

我们想，为了培养学生的科学技术和试验设计能力。今后分析化学实验教材按排选择实验条件时，除按排简单因素轮换法外，是否可选编进去先进性、科学性强的设计试验的方法会更好些。

参 考 文 献

- 〔1〕数理统计方法在分析测试中的应用，邓勃编著 1984 年 11 月
- 〔2〕分析化学实验，武汉大学等三校编（一版）。