

单纯形法在气相色谱条件上选择的应用

雍克岚

(地质矿产部石油地质综合大队101队)

采用气相色谱分离空气和甲烷是测定土壤脱附气中微量甲烷碳同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 整个实验的一个重要部分。此项分离,国外采用 -70°C 低温进样,我们由于设备条件所限,只能在 20°C 以上初温下注样。由计算得知,如果色谱分离的空气峰和甲烷峰保留时间间隔能保证在0.9分钟以上,就能使百分之百甲烷进入碳同位素测定的制样系统,为达此目的,必须选定可宜的色谱条件。

本实验使用GC—R1A气相色谱仪,3mm×3m不锈钢毛细柱,Porpak Q填充剂,热导鉴定器,载气为氮气。色谱分离条件必需考虑载气流速、初始柱温、初始时间、最终柱温、桥电流、联在色谱出口处的氧化铜炉温等六个因素,同时每个因素都各有选择范围。对这种多因素和交互作用复杂的实验,我们采用改良单纯形法进行优化〔即MSM (Modified Simplex Method)〕^[1],以最少的实验次数(17次),选出了最佳条件:载气流速20毫升/分、柱初温 23°C 、初始时间3.5分、桥电流100毫安、氧化铜炉温 770°C ¹⁾、两峰保留时间相隔1.05分,达到了预定的要求。

一、改良单纯形法原理

1962年Spindley^[2]提出了基本单纯形法—BSM (Basic Simplex Method)^[3],在此基础上Nelder和Mead提出了改良单纯形法^[1]。

所谓单纯形是一个几何图形,单纯形法是基于图形变换的优选法。它由 m 维空间的 $m+1$ 个点($P_0, P_1, P_2, P_3 \dots P_m$)组成,且 $P_0 - P_1, P_1 - P_2 \dots P_m - P_0$ 与线性无关,这些点形成一个空间凸多面体。单纯形是最简单的几何图形,在二维空间里有三个点,组成一个三角形,每个顶点座标由两个值确定;在三维空间里它有四个点,组成一个四面体,每个顶点座标由三个值来确定;因此在 m 维空间里,便有 $m+1$ 个点,组成 $m+1$ 面体,各个顶点座标由 m 个值确定。如果它的各个顶点作为相应的各个实验点,则确定各个实验点的 m 个值就是 m 个实验因素(或称实验条件)。单纯形法通过剔除单纯形上最劣点寻求其“反射点”,形成新的单纯形而实现图形运动。图形经多次运动,直至在第一范围内振荡,此时响应值最佳顶点便是最佳点,决定这个顶点的 m 个值(即 m 个实验因素)组成了一套最佳实验条件。

1)此炉温 770°C 对色谱分离有利,但对氧化甲烷偏低。

二、实验步骤

实验中, 一般预先选定一组条件作为初始水平, 构成一个空间图形, 称为初始单纯形。然后根据各点响应值的优劣, 不断舍弃最劣点, 向最劣点的反对称方向搜索, 按一定的规律(即反射、扩张、压缩等)确定新点, 组成新的单纯形, 试验反复进行, 直至得到最佳条件。现结合本实验介绍具体步骤和进程。

1. 确定影响因素(条件)的数目 m 、初始水平、步长和上下界

本实验影响因素数目 m 为6, 初始水平、步长和上下界列于表1。

表1 影响因素表

因素	下界	初始水平	步长	上界
1. 载气流速(毫升/分)	20	30	5	40
2. 初始柱温(°C)	20	35	5	40
3. 初始时间(分)	2	4	1	6
4. 最终柱温(°C)	180	180	10	210
5. 桥电流(毫安)	90	100	10	120
6. 氧化炉温(°C)	700	750	50	850

这里的上下界根据仪器性能而定; 步长为参数改变的尺度, 根据实验要求而定。

2. 构成初始单纯形、确定响应值

依次改变某一因素的初始水平, 形成 m 个条件(即 m 个点), 与原来的初始水平共组成 $m+1$ 个顶点的初始单纯形, 同时分别测出 $m+1$ 个响应值。

本实验的响应值是指空气峰与甲烷峰保留时间的间隔, 以长为优、缺为劣(表2)。

表2 初始单纯形

实验编号	点号	点的名称	组成单纯形的顶点	载气流速 (ml/分)	初始柱温 (°C)	初始时间 (分)	最终柱温 (°C)	桥电流 (mA)	氧化炉温 (°C)	保留时间		响应值 (分)
										空气 (分)	甲烷 (分)	
1	1	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	180	100	750	0.86	1.48	0.62
2	2	顶点	1,2,3,4,5,6,7	25	35	4	180	100	750	1.02	1.76	0.74
3	3	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	30	4	180	100	750	0.89	1.60	0.71
4	4	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	3	180	100	750	0.87	1.51	0.64
5	5	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	190	100	750	0.87	1.51	0.64
6	6	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	180	110	750	0.88	1.51	0.63
7	7	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	36	4	180	100	800	0.88	1.52	0.64

3. 比较m+1响应值, 舍弃最劣点w

本实验7个响应值分别为: 0.62、0.74、0.71、0.64、0.64、0.63、0.64(表2), 其中第1点数值最小, 为最劣点W, 舍弃。

4. 求出除W点以外的m个点图形的重心C点

根据公式 $p_c = \frac{1}{m} (p_0 + p_1 + \dots + p_m)$ 分别求出除第1点W以外m个点图形的重心C点, 共得一套重心座标(p_c)数据。(表3)

5. 求出R反射点的座标 p_r

根据公式 $p_r = p_c + (p_c - p_w)$, 依次计算共得一套反射点座标数据(表3), 组成一套新的实验条件。从图形意义而言即找到了最劣点W的反射点R。

表 3 单 纯 形 进 程

实验编号	点号	点的名称	组成单纯的顶点	载流气速(ml/分)	初始柱温(°C)	初始时间(分)	最终柱温(°C)	桥电流(mA)	氧化炉温(°C)	保留时间		响应值(分)	劣点选择序
										空气(分)	甲烷(分)		
1	1	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	180	100	750	0.86	1.48	0.62	1
2	2	顶点	1,2,3,4,5,6,7	25	35	4	180	100	750	1.02	1.76	0.74	8
3	3	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	30	4	180	100	750	0.89	1.60	0.71	7
4	4	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	3	180	100	750	0.87	1.51	0.64	4
5	5	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	190	100	750	0.87	1.51	0.64	3
6	6	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	180	110	750	0.88	1.51	0.63	2
7	7	顶点	1,2,3,4,5,6,7	30	35	4	180	100	800	0.88	1.52	0.64	5
		重心	2,3,4,5,6,7	29	34	3.8	181	101	758				
8	8	反射点	2,3,4,5,6,7,8	28	33	3.6	182	103	766	0.91	1.60	0.69	6
		重心	2,3,4,5,7,8	28.8	33.8	3.7	182	100	761				
9	9	反射点	2,3,4,5,7,8,9	27	32	3.5	184	91	772	0.96	1.73	0.77	10
		重心	2,3,4,7,8,9	28	33	3.6	181	100	765				
10	10	反射点	2,3,4,7,8,9,10	26	32	3.4	177	100	772	0.98	1.74	0.76	9
		重心	2,3,7,8,9,10	27.6	32.8	3.7	180	100	768				
11	11	反射点	2,3,7,8,9,10,11	26	31	4	180	100	777	0.99	1.76	0.78	
		重点	2,3,8,9,10,11	27	32	3.7	180	100	764				
12	12	反射点	2,3,8,9,10,11,12	25	30	3.6	180	100	747	1.16	2.09	0.93	
		重点	2,3,9,10,11,12	26	31	3.7	180	100	761				
13	13	扩展点	2,3,9,10,11,12,13	23	28	3.8	180	100	754	1.00	1.97	4.52	
		重心	2,9,10,11,12,13	25	31	3.7	180	100	762				
14	14	扩展点	2,9,10,11,12,13,14	20	32	3.3	180	100	780	1.10	1.95	0.85	
		重心	9,10,11,12,13,14	24	30	3.6	180	100	767				
15	15	扩展点	9,10,11,12,13,14,15	22	25	3	180	100	792	1.00	2.01	1.01	
		重心	9,11,12,13,14,15,16	23	29	3.5	180	100	770				
16	16	扩展点	9,11,12,13,14,15,16	20	25	3.6	180	100	767	1.15	2.15	1.00	
		重心	11,12,13,14,15,16	20	28.5	3.5	180	100	770				
17	17	反射点	11,12,13,14,15,16,17	20	23	3.5	180	100	767	1.17	2.22	1.05	

6. 新顶点与前面除了最劣点以外m个点组成新的单纯形

测新顶点的响应值与前m个点的响应值相比较, 舍弃最劣点, 再求反射点, 组成新的单纯形, 如此反复试验, 直至求得最佳条件, 详情见表3单纯形进程。

三、注 意 问 题

在选择新点过程中, 可能会遇到如下三种情况。

1. 假如新点的响应值 (f_r) 比最佳点的响应值好, 说明反射方向正确, 应沿此方向进一步扩展。按下式求扩展点E, 式中 p_e 为E的坐标。

$$p_e = p_c + r(p_c - p_w)$$

这里 r 为扩展系数, $r > 1$, 一般为1.5。本实验第13、15、16点为扩展点。

2. 假如新点的响应值 (f_r) 比最佳点的响应值差, 但比次劣点的响应值 (f_n) 好, 则图形既不扩展也不压缩, 如本实验的第1—12点。

3. 假如新点的响应值 f_r 比次劣点的响应值 f_n 差, 则说明反射点方向不正确, 应予压缩, 同时有两种可能。

(1) 如新点的响应值 f_r 比次劣点差, 但比最劣点的响应值好, 表明压缩点应靠近新点, 按公式 $p_p = p_c + \beta(p_c - p_w)$ 求压缩点座标 p_p 。 β 为压缩系数, $0 < \beta < 1$, 一般取0.5;

(2) 如新点的响应值比最劣点还差, 表明压缩点靠近最劣点, 远离新点, 这时应压缩得多一些, 按公式 $p_p = p_c - \beta(p_c - p_w)$ 求出压缩点座标, 乃取0.5。假如经收缩后点的响应值仍最劣, 则可实行整体收缩⁽¹⁾。

这几种情况本实验都未涉及, 在此提一下, 以引注意。

四、结 论

1. 根据表3及预先制定的两峰间隔0.9分钟以上的要求, 可选出第12、13、15、16、17五套条件, 其中以第17点为最佳(表4)。

表4 可选出的五套最佳条件

点号	载气流速 (ml/分)	初始柱温 (°C)	初始时间 (分)	最终柱温 (°C)	桥电流 (mA)	氧化炉温 (°C)	空气峰与甲烷峰时间间隔(分)
12	25	30	3.6	180	100	747	0.93
13	23	28	3.8	180	100	754	0.97
15	22	25	3.3	180	100	772	1.01
16	20	25	3.6	180	100	767	1.00
17	20	23	3.5	180	100	767	1.05

2. 单纯形法和其它优选法相比, 实验次数明显减少。本实验采用单纯形法仅做了17次实验, 如果采用正交法则需要27次实验。单纯形法的基本思想是要求函数的最陡变化方向用一个较优点代替最劣点, 因此不管变量维数有多少, 每移动一步单纯形仅需一次实验就可, 方法简便快速。同时每一反射点都经简单的数学运算, 如果结合程序编写输入微机, 效果将更好。

3. 单纯形法所选择的最佳条件是逐步趋向最佳, 图形最后在某一范围内振荡, 此范围就是最佳条件附近的稳定区域, 因此可以选择靠近最佳点的多组条件, 以便在不同的要

(下转第170页)

和吸附烃, 虽然都借助于烃类气体的运移、聚集在地表形成特殊的石油地化特征, 即机理相同, 但各指标又具有不同的地球化学行为, 壤气汞异常点多分布在构造顶部, 土壤吸附烃气异常则分布在外围。所以说, 机理相同, 指标不同, 表征不同地化晕, 但具有相同的“地质模式”。综合气测资料表明, 该区异常分布能够客观的反映地质背景, 根据异常值(见表2、3)、异常分布趋势和地质背景(见图5、6)综合评价认为: 1号(沈洋)、2号(靠山屯)异常应列为首先重视的综合气测异常, 是寻找深部油层的有利构造部位。

(收稿日期: 1985年3月7日)

参 考 文 献

- [1] 涂修元, 河南泌阳凹陷天然气中汞的分布, 石油与天然气地质, 第1卷第3期, 1980年。

(上接第175页)

求下进行挑选。另外它所求得的最佳点是在实验中比较而得, 因此不必再做验证实验。这些都是其它优选法所不能及的。

(收稿日期: 1985年2月27日)

参 考 文 献

- [1] J.A.Nelder and R.Mead, 1965, *Compute*, 1, 7, 308.
 [2] W.Spendley, G.R.Hext and F.R.Himsworth, 1962, *Techometrics* 4, 441.
 [3] D.E.Long, 1969, *Anal.Chim.Acta*, 46, 193.
 [4] S.L.Morgon and S.N.Deming, 1975, *optimization Strategies for the Development of Gas-Liquid Chromatographic Methods*, 112, 267.
 [5] L.R.Parker, S.L.Morgon and S.N.Geming, 1975, *Appl. Spectrosc*, 29, 429.
 [6] 运筹学试用教材编写组, 运筹学, 清华大学出版社, 1982年。

SIMPLEX METHOD APPLIED TO CONDITION SELECTION OF GAS CHROMATOGRAPHY

Yong Kelan

(101 Team, Research Party of Petroleum Geology
Ministry of Geology and Mineral Resources)

Abstract

Simplex method is a kind of mathematical optimum seeking method. It has been used to select optimum conditions of various experimental parameters. The author has applied the method to optimum seeking of experimental conditions for gas chromatography, such as flow rate of carrier gas, initial time, final column temperature, bridged electric current, and the temperature of copper oxide oven. Through experiments and mathematical processes, five sets of conditions, i.e. Nos 12, 13, 15, 16, 17 points are considered to be the best.

The basic idea of simplex method is to replace a worst point with a better one for the abrupt turn of a function. Thus, no matter how many dimensions a variable may have, only one experiment is needed for pushing one step to another. Besides, conditions selected by simplex method are gradually approaching optimum, and finally the graph will be oscillated within a certain range, which is the stable area near optimum conditions. So that multiple sets of conditions close to the optimum point can be chosen, and they are selective under different requirements. Furthermore, because optimum point selected by simplex method is obtained through comparison between experiments, there is no need for extra testing experiment. All these can not be achieved by other optimization method.