

线性回归方法处理热释汞分析数据

杭义萍

田淑云 游革新

(荆州教育学院,湖北江陵 434100) (地矿部石油地质综合大队,湖北江陵 434100)

本文主要介绍采用线性回归方法处理油气化探中的热汞分析数据。线性回归方法考虑了测区所有样点的实验数据,因此它求出的具体函数关系表达式,可以全面地反映整体的实验规律,进而可靠地划分汞的地球化学异常。与比耳定律方法相比,其误差要小得多。

关键词 油气化探 热汞释 线性回归

第一作者简介 杭义萍 女 35岁 讲师 分析化学

1 线性回归法的提出

按照地矿部石油地质海洋地质局 1992-03-02 发布的标准“土壤热释汞分析方法”,采用冷原子吸收测汞仪,测定样品汞蒸气在入射光波长 253.7nm 时的吸光度,从而计算汞的含量。根据比耳定律:

$$A = K^{\circ}x \quad (1)$$

式(1)中:

A 为吸光度

x 为汞含量

K° 为比例常数

其中 K° 值应该只与入射光波长、待测物的性质、温度和比色管长度等因素有关,与浓度 x 无关。本文所讨论的方法中,入射光波长、比色管长度、待测物的性质是固定的,只是温度稍有差异。那么通过测定一系列已知浓度的标样的吸光度值、按式(1)计算所得的 K° 一般为常数。可是在我们的测定中 K° 不为常数,且变化很大。表 1 列出了一组测定标准曲线的实验数据。

将表 1 中的数据进行的换算,根据饱和汞蒸气浓度^①在 20℃ 时为 13.28ng/mL,在 19℃ 时为 12.20ng/mL,我们求其平均值 $(13.28 + 12.20) / 2 = 12.74\text{ng/mL}$,为温度是 19.5℃ 时的饱和汞蒸气浓度,换算后得表 2 中的数据。

表 2 中绝对汞含量、折合汞含量、 K° 的计算方法如下:

绝对汞含量(ng) = 12.74ng/mL × 标准汞蒸气体积(mL)

① 伍思杭. 中华人民共和国地质矿产部石油地质海洋地质局企业标准《土壤热释汞分析方法》1992-03-02

$$\text{折合汞含量}(10^{-9}) = \frac{\text{绝对汞含量}(\text{ng})}{\text{样品重量}(\text{g})} = \frac{\text{绝对汞含量}(\text{ng})}{0.0500\text{g}}$$

样品的重量总是固定为 0.0500g。

$$K^{\circ}(1/10^{-9}) = A/x = \text{平均吸光度值}/\text{折合汞含量}(10^{-9})$$

表 1 标准曲线中汞蒸气体积与各次吸光度值对应表

体积(mL)	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060
第一次(A)	0.0039	0.0107	0.0174	0.0243	0.0317	0.0389
第二次(A)	0.0037	0.0108	0.0176	0.0239	0.0323	0.0396
第三次(A)	0.0034	0.0110	0.0180	0.0245	0.0320	0.0395
第四次(A)	0.0034	0.0112	0.0175	0.0248	0.0316	0.0304
第五次(A)	0.0038	0.0105	0.0181	0.0250	0.0325	0.0403
第六次(A)	0.0038	0.0110				0.0401
平均值(A)	0.003667	0.010867	0.01772	0.0245	0.03202	0.039633

(室温 19.5℃)

表 2 标准曲线中不同汞蒸气体积与绝对汞含量、折合汞含量和 K°值对应表

汞蒸气体积(mL)	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050	0.060
平均吸光度值	0.003667	0.010867	0.01772	0.0245	0.03202	0.03963
绝对汞含量(ng)	0.1274	0.2548	0.3822	0.5096	0.637	0.7644
折合汞含量(10 ⁻⁹)	2.55	5.10	7.64	10.19	12.74	15.29
K°(1/10 ⁻⁹)	1.439×10 ⁻³	2.132×10 ⁻³	2.318×10 ⁻³	2.404×10 ⁻³	2.513×10 ⁻³	2.592×10 ⁻³

由表 2 可知,随着浓度的增加,K°一致性的增大,K°并不是常数,因此不能直接、简单的套用比耳定律进行计算,必须找出 A 与 x 的另外一种关系。我们对折合汞含量与平均吸光度值进行线性拟合,得到 A 与 x 如下的函数关系式:

$$x = 1.289 + 356.5A$$

其相关系数 r=0.9998,可见这组实验数据的线性关系是相当好的。

那么其他各组标准曲线实验数据的线性关系是不都很好呢?

2 用线性回归方法的线性拟合

由表 3 可知,每一组数据所得直线方程的相关系数均在 0.995 以上,因此可知其线性关系均非常数。由此,可用线性回归的方法处理热释汞实验数据。

表 3 每组标准曲线的实验数据与其线性拟合关系

体 积 (mL)					室温 (°C)	拟合线性方程	相关系数
0.020	0.030	0.040	0.050	0.060			
0.011975	0.0209	0.02894	0.03738	0.04586	21	$x=1.597+430.1 A$	0.9999
0.01018	0.01765	0.02575	0.03052		19	$x=1.158+353.1 A$	0.9967
0.008975	0.01662	0.0224	0.02842	0.03304	18.5	$x=0.8707+386.0 A$	0.9964
0.009096	0.01528	0.02208	0.02835	0.0349	18	$x=1.350+343.2 A$	0.9999
0.09457	0.0164	0.02298	0.02938	0.036	18	$x=1.206+335.9 A$	0.9999
0.01168	0.0189	0.02574	0.03312	0.04158	20	$x=1.236+358.3 A$	0.9992
0.00928	0.01738	0.02476	0.03164	0.03917	19	$x=1.710+329.3 A$	0.9996
0.01207	0.02117	0.02955	0.03921	0.04688	21	$x=1.737+326.7 A$	0.9995
0.01294	0.02318	0.03228	0.04203	0.05058	22	$x=1.827+333.3 A$	0.9996
0.01161	0.02206	0.03062	0.03714	0.04538	21	$x=1.344+344.7 A$	0.9967
0.01095	0.01966	0.02807	0.0348	0.04244	20	$x=1.403+339.2 A$	0.9988
0.01087	0.01772	0.0245	0.03202	0.03963	19.5	$x=1.289+356.5 A$	0.9998
0.0126	0.02182	0.0316	0.03932	0.04708	21	$x=1.271+333.7 A$	0.9991
0.0139	0.02302	0.03224	0.04078	0.04896	22	$x=1.195+357.5 A$	0.9998
0.01518	0.02454	0.03376	0.0425	0.0522	22	$x=1.194+338.4 A$	0.9999
0.0141	0.0238	0.03278	0.04194	0.05156	22	$x=1.356+340.6 A$	0.9999

3 线性回归方法和比耳定律处理实验数据结果比较

取汞蒸气体积为 0.020mL 时的数据计算列于表 4(取中间浓度 0.040mL 的 K° 作为比耳常数进行计算)。

表4 两种方法处理实验数据所得结果的误差比较

真值 (10^{-9})	平均吸光度值	$K \times 10^3$ ($1/10^{-9}$)	比耳值 (10^{-9})	回归分析值 (10^{-9})	比耳值相对 误差(%)	回归分析相对 误差(%)
5.732	0.011975	2.524	4.74	5.67	-17.23	-1.09
4.88	0.01018	2.59	3.93	4.75	-19.46	-2.61
4.66	0.008975	2.403	3.73	4.34	-19.85	-6.97
4.44	0.009096	2.486	3.66	4.47	-17.59	+0.715
4.44	0.009457	2.588	3.65	4.38	-17.70	-1.29
5.312	0.001168	2.423	4.82	5.42	-9.25	+2.05
4.88	0.00928	2.537	3.66	4.77	-25.04	-2.34
5.732	0.01207	2.578	4.68	5.68	-18.30	-0.88
6.28	0.01294	2.57	5.04	6.14	-19.82	-2.23
5.732	0.01161	2.671	4.35	5.35	-24.14	-6.71
5.312	0.01095	2.642	4.14	5.12	-21.98	-3.67
5.096	0.01087	2.318	4.69	5.16	-7.97	+1.34
5.732	0.0126	2.756	4.57	5.48	-20.24	-4.47
6.28	0.0139	2.567	5.41	6.16	-13.78	-1.84
6.28	0.01518	2.688	5.65	6.33	-10.07	+0.81
6.28	0.0141	2.610	5.40	6.16	-13.98	-1.94

4 结果讨论

从表4可知,用线性回归方法处理热释汞分析数据所得结果的误差,要比简单地套用比耳定律所得结果的误差要小得多。由伍思杭同志起草的局标准《土壤热释汞分析方法》中的计算方法实质上是比耳定律,仅由计算这一项所引入的误差是很大的。因此,本文建议用线性回归方法处理实验数据,其方法既简单、又准确。

(收稿日期:1993年9月27日)

(下转94页)

A DIRECT MEASUREMENT ON TRACE STRONTIUM AND BARIUM FROM ORGANIC SOLUTION WITH LIQUID PHASE NON-FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Xu Yang

(Central Lab of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

The paper introduces a direct measurement on trace metal elements of strontium and barium in organic liquid phase by atomic absorption spectrophotometry. Compared with an ash test, it is simpler and quicker, by which sample preparation can be greatly simplified, with an improved sensitivity and accuracy.

(上接 98 页)

A LINEAR REGRESSION APPLIED TO PROCESSING THE ANALYTICAL DATA OF THERMALLY RELEASED MERCURY

Hang Yiping

(Jingzhou Normal University)

Tian Shuyun You Gexin

(Research Party of Petroleum Geology, MGMR)

Abstract

The paper mainly describes the application of the linear regression method to processing the analytical data of thermally released mercury for chemical exploration. As the experimental data from all the sampling points in a measured area are taken into consideration, the functional expressions derived from the linear regression will completely reflect an overall regularity for experiments, thereby distinguish the mercury geochemical anomaly. The method brings about far less error than that of Beer's law.