

P 矩阵化学计量法测量饮用水中 Cd^{2+} 含量

周姣, 唐书泽*, 腾久委, 罗勇

(暨南大学 理工学院, 广东 广州 510632)

摘要: 为探讨 *P* 矩阵模型预测饮用水中 Cd^{2+} 浓度量增的可行性, 在 pH 9.0 的 $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$ 缓冲体系下, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 与 0.01% 的显色剂 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(2-((Bromo-2-pyridyl)-azo)-5-diethyl-aminophenol, 5-Br-PADAP) 发生显色反应, 在波长 400~700 nm 用 *P* 矩阵化学计量法测量饮用水中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的含量, 在不进行化学分离的情况下用光谱方法对共存金属离子的干扰进行校正, 结果表明, Cu^{2+} 回收率接近 100%; 当 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度很小时, Cd^{2+} 回收率为 95.8%~104.0%, 表明运用 *P* 矩阵化学计量法可以对饮用水中 Cd^{2+} 的量增变化情况准确而快速地进行测量。

关键词: 饮用水; Cd^{2+} ; *P* 矩阵法; 光度法

中图分类号: TU991.25 文献标志码: A 文章编号: 1007-1032(2010)01-0106-04

Variations of Cd^{2+} in drinking water with *P*-matrix

ZHOU Jiao, TANG Shu-ze*, TENG Jiu-wei, LUO Yong

(College of Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Quantitative changes of Cd^{2+} in drinking water system could reflect directly or indirectly the risk of safety in the drinking water. Therefore, possibility for predicting rapid increases of Cd^{2+} in the drinking water by *P*-matrix model was investigated. At the buffer solution (pH 9.0) of $NH_4Cl-NH_3 \cdot H_2O$, the Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} were colored with 2-((Bromo-2-pyridyl)-azo)-5-diethyl-aminophenol, in the presence of Triton X-100. Under the absorbent spectrum of 400~700 nm wavelength, the recoveries of Cu^{2+} was close to 100%, and that of Cd^{2+} was 95.8%~104.0% when Cu^{2+} and Zn^{2+} were in low concentration, showing that the *P*-matrix model construction could predict successfully for the quantitative change of Cd^{2+} in the drinking water system.

Key words: drinking water; Cd^{2+} ; *P*-matrix; spectrophotometry

饮用水安全日益受到人们关注。供水系统具有先天的脆弱性, 恐怖袭击等突发事件是饮用水安全的潜在隐患^[1]。镉是一种神经性毒素, 可造成急、慢性中毒和致畸、致癌、致突变, 是常见的人工投毒物之一^[2]。镉中毒主要源自食物和水中含量过高的 Cd^{2+} 污染, 中国有 93% 的河流已被污染^[3], 因此, 对水中 Cd^{2+} 含量进行检测尤为重要。 Cd^{2+} 含量的检测方法目前主要有原子吸收光谱法和分光光度法。前者测量数据准确, 专一性强, 但样品前处理繁琐, 难以满足基层单位快速检测的要求; 后者

操作简单, 灵敏度高, 检测极限低, 但易受到环境条件和显色剂专一性的限制。 Cd^{2+} 与 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 在水体中通常同时存在, 由于性质极为相似, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的存在会对 Cd^{2+} 的测定造成严重干扰。如何避免 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的干扰成为检测 Cd^{2+} 准确性的关键。

赵桦萍^[4]采用 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(2-((Bromo-2-pyridyl)-azo)-5-diethyl-aminophenol, 5-Br-PADAP) 与 Cd^{2+} 反应, 在 pH 9.0、Triton X-100、 β 环糊精体系下实现对 Cd^{2+} 的测定, 加入 10 g/L KCN 溶液 0.5 mL、20 g/L 乙二胺溶液 0.5 mL、5 g/L

收稿日期: 2009-07-02

基金项目: 广东省应急办项目(51208043)

作者简介: 周姣(1985-), 女, 湖南浏阳人, 硕士研究生, 主要从事食品安全控制研究; *通讯作者, tangsz@jnu.edu.cn

酒石酸钾钠溶液 2 mL 和 20 g/L 六偏磷酸钠溶液 2 mL, 可掩蔽 18 μg Mn²⁺、13 μg Pb²⁺、10 μg Cu²⁺、8 μg Ni²⁺、8 μg Co²⁺、5 μg Fe²⁺, 但未提及 Zn²⁺的掩蔽. 文献报道^[5]中一般采用硫脲来掩蔽 Cu²⁺, 但掩蔽剂量低, 极不稳定. 笔者拟通过化学计量法中的 P 矩阵校正测量饮用水中 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的含量, 在不进行化学分离的情况下用光谱方法对共存金属离子的干扰进行校正, 对饮用水中 Cd²⁺的含量变化进行测定, 以预防饮用水突发公共安全事件.

1 材料与方法

1.1 材料

主要化学试剂有氯化镉、硫酸铜、硫酸铁氨、七水合硫酸锌、氯化铵、氨水、氯化锰、氯化钙、硝酸铅、氯化汞、焦磷酸钠(均购自广州化学试剂厂)、Triton X-100(sigma)、5-Br-PADAP(天津化学试剂厂)、无水乙醇(大茂化学试剂厂). 试剂均为分析纯. 试验用水为双蒸去离子水.

主要仪器为 UV-1800 分光光度计(北京瑞利分光仪器厂)、pH-3C(上海雷磁仪器厂)、电子天平(梅特勒·托利多公司).

1.2 方法

1.2.1 试剂配制

按饮用水重金属测定方法^[6]配制各种金属离子储备液, 储备液质量浓度 1 mg/mL, 临用前分别稀释至 10 μg/mL 和 1 μg/mL; 显色剂 5-Br-PADAP 质量浓度 0.1 g/L, 无水乙醇溶解; Triton X-100 溶液质量浓度 5 g/L; NH₄Cl-NH₃·H₂O 缓冲溶液(pH 9.0)的配制为 5.4 g NH₄Cl 加水溶解, 氨水调 pH 至 9.0, 定容于 100 mL 容量瓶; 焦磷酸钠质量分数 5%.

1.2.2 测定方法

于 25 mL 比色管中分别加入适量的 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺标准溶液, 3 mL pH 9.0 NH₄Cl-NH₃·H₂O 缓冲液, 2 mL Triton X-100 溶液, 适量 5-Br-PADAP 溶液, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇晃混匀, 静置 5 min, 以试剂空白作为参比溶液, 在 400~700 nm 扫描吸收光谱.

1.2.3 预测模型

在化学量测模型中, 响应矩阵即吸光度矩阵 Y

与浓度矩阵 X 之间存在线性关系, 在与 Y 矩阵换位后, 浓度矩阵 X 和响应矩阵 Y 之间也具有线性关系^[7]:

$$X_{n \times m} = Y_{n \times p} P_{p \times m} + E_{n \times m}.$$

式中 E 为随机误差矩阵, P 为 X 与 Y 线性关系的系数矩阵. 这一方程式即为 P 矩阵的预测模型. 利用校正集浓度阵和相应的量测响应矩阵求出系数矩阵 P 后, 用该模型可测定未知样品的浓度.

1.2.4 P 矩阵的求法

根据最小二乘法, 对式 $X_{n \times m} = Y_{n \times p} P_{p \times m} + E_{n \times m}$ 求 P : $P_{p \times m} = (Y_{n \times p}^T Y_{n \times p})^{-1} Y_{n \times p}^T X_{n \times m}$ ($n \geq p$). 其中, p , n 分别为测量通道数(波长数)和校正集样本数^[8-9]. P 矩阵校正是建立在线性模型上的一种校正技术, 对光度分析而言, 由于受入射光源单色性的影响, 线性模型并非在任何波长都可满足, 同时, P 矩阵校正要求各组分的吸收光谱在研究的波长有显著的区别, 所以, 选取合适的分析波长才可以获得良好的校正效果. 波长选择参考文献^[8]. 通过迭代运算, 优选出 p 个分析波长.

取 9 个 25 mL 比色管, 按照 $U_9(9)$ 均匀设计表, 分取不同含量的 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺标准溶液构成标准混合试样, 如试验方法显色. 在选定的 p 个分析波长下测定吸光度, 构成校正集吸光度矩阵. 将此吸光度矩阵 A 和标准样品的浓度矩阵 C 代入程序中, 得出吸光度系数矩阵 P .

1.2.5 预测样品中 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺含量的测量

若有 s 个未知样本, $X_{s \times m} = Y_{s \times p} P_{p \times m}$. 重新配制 5 个样品在 p 个波长处测量吸光度矩阵 $Y_{s \times p}$, 采用 Matlab 7.0 进行程序运算^[10], 利用上面得出的系数矩阵 P 得 $X_{s \times m}$, 即得样品中 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的质量浓度.

2 结果与分析

2.1 吸光波长的选择

质量浓度均为 0.4 mg/L 的 Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 3 种溶液显色后, 测其吸收光谱如图 1. 由图 1 可知, 在 pH 9.0 下, 3 种金属离子的吸收曲线有较大不同, 最大吸收峰出现在 560 nm 处. 在 400~490 nm 下, Zn²⁺和 Cu²⁺的吸收曲线重叠, 所以, 校正集吸光矩阵的波长应选取 490~600 nm.

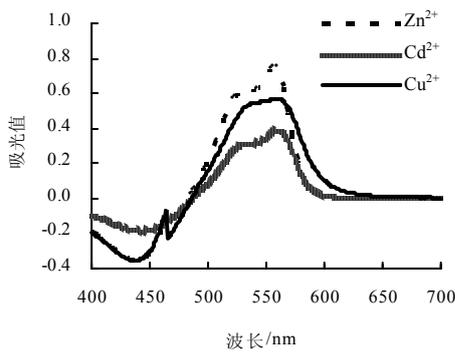


图1 3种金属离子在pH 9.0时的吸收光谱

Fig.1 Absorption spectrum of the three metal ions at pH 9.0

2.2 显色剂 5-Br-PADAP 的用量

质量浓度均为 0.2 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液，在 pH 9.0 下，用不同量的 5-Br-PADAP 溶液显色，于 560 nm 处测吸光度。试验结果表明，显色剂用量为 0.5~1.0 mL 时，吸光值增加最快；显色剂用量为 2~3 mL 时，吸光值最大，且趋于稳定，所以显色剂用量以 2 mL 为宜。

表1 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 溶液的回归方程参数

Table 1 Regression equation parameter of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}

金属离子	离子质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	线性方程 ^①	相关系数	截距标准偏差	斜率标准偏差	最低检测限质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cu^{2+}	0.12~0.60	$A=1.227 6x+0.065$	0.999 6	0.000 9	0.015 4	1.7×10^{-3}
Zn^{2+}	0.04~0.52	$A=1.755 1x+0.016$	0.999 3	0.001 0	0.016 2	1.3×10^{-3}
Cd^{2+}	0.04~0.60	$A=0.715 8x+0.032$	0.998 5	0.000 6	0.013 8	2.0×10^{-3}

①A 为吸光值，x 为离子质量浓度(mg/L)。

2.5 波长选择

预先配制好质量浓度均为 0.4 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 3 种溶液，根据吸收光谱曲线特点，在 400~600 nm，每隔 6 nm 选取 1 个点，得到吸光值，经过矩阵迭代，每一轮迭代都将灵敏度(矩阵条件数)最低的那个波长删除。为避免过少的波长造成模型失真，最后选取 494、518、536、566、580、589、600 nm 为最佳波长组合。

2.6 校正集浓度矩阵、吸光度矩阵和检验集样品浓度矩阵、吸光度矩阵的确定

在显色试验条件下，测定 9 种溶液的吸光度(表 2)组成校正集吸光度矩阵。采用 $U_9(9)$ 均匀设计表设计的校正集质量浓度见表 3。由表 4 数据确定检验集样品浓度矩阵和吸光度矩阵，利用所建立的校

2.3 共存离子的干扰

试验结果表明，在质量浓度均为 0.2 mg/L 的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合溶液中，相对误差不大于 5% 的情况下，下列离子不干扰测定： Hg^+ (4.0 mg/L)、 K^+ (2.0 mg/L)、 Na^+ (4.0 mg/L)、 NH_4^+ (2.0 mg/L)、 Ca^{2+} (0.8 mg/L)、 Al^{3+} (0.72 mg/L)、 Pb^{2+} (0.8 mg/L)，而 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 在浓度为 1 倍目标金属浓度时严重干扰测定，采用浓度为 5% 的焦磷酸钠能有效掩蔽 0.8 mg/L 的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 。

2.4 单个组分回归参数比较

配制一系列的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 单个标准溶液，按最优试验条件显色后，分别在 560 nm 下进行测定，每个标准溶液测量 3 次，取平均吸光值。由表 1 可见，3 种离子都有良好的线性范围。最低检测限根据 IUPAC 认定的校正曲线的截距来估算检测限或判断限： $y_{x=0.095}=b+t_{0.05}\cdot Sb$ ， $y_{x=0.095}$ 为 95% 置信度时的截距值，b 为校正曲线方程中的截距， $t_{0.05}$ 为 t-分布在自由度(r)等于 n-2 时的单尾 t 值。

正模型对 5 组不同浓度的 3 组分混合预报组溶液进行浓度测定，根据 P 矩阵算法，得出预测浓度(表 5)矩阵 t。

表2 校正集吸光度

Table 2 Absorbance of calibration samples

溶液编号	吸光度						
	494 nm	517 nm	532 nm	568 nm	580 nm	589 nm	600 nm
1	0.096 7	0.405 6	0.517 0	0.496 5	0.211 2	0.093 8	0.039 7
2	0.079 3	0.444 4	0.569 4	0.535 8	0.214 7	0.093 8	0.039 1
3	0.032 5	0.231 1	0.313 1	0.305 7	0.145 6	0.071 7	0.033 7
4	0.094 9	0.478 5	0.617 8	0.583 2	0.258 3	0.123 7	0.056 4
5	0.072 4	0.381 1	0.513 0	0.512 6	0.252 3	0.126 2	0.059 9
6	0.069 8	0.414 5	0.550 7	0.533 1	0.246 5	0.118 6	0.051 8
7	0.057 8	0.386 2	0.534 9	0.535 2	0.282 8	0.149 2	0.072 1
8	0.087 2	0.457 8	0.610 3	0.589 7	0.294 6	0.153 5	0.074 7
9	0.145 9	0.604 3	0.774 2	0.739 2	0.342 9	0.168 6	0.077 9

表3 校正集质量浓度

Table 3 Concentration matrix of the calibration samples

金属离子	校正集质量浓度/(mg·L ⁻¹)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu ²⁺	0.12	0.12	0.12	0.2	0.2	0.2	0.28	0.28	0.28
Zn ²⁺	0.16	0.24	0.08	0.24	0.08	0.16	0.08	0.16	0.24
Cd ²⁺	0.20	0.12	0.04	0.04	0.20	0.12	0.12	0.04	0.20

1~9 示溶液编号。

表4 预测集吸光度

Table 4 Absorbance of verification samples

溶液 编号	预测集吸光度						
	494 nm	517 nm	532 nm	568 nm	580 nm	589 nm	600 nm
1	0.041 6	0.230 3	0.317 0	0.322 4	0.165 7	0.083 6	0.038 3
2	0.062 4	0.324 1	0.435 7	0.430 2	0.214 7	0.109 4	0.052 3
3	0.060 3	0.345 3	0.449 0	0.424 1	0.184 0	0.085 1	0.035 5
4	0.073 0	0.410 3	0.556 0	0.541 7	0.273 0	0.141 9	0.068 4
5	0.085 2	0.472 4	0.628 6	0.610 8	0.294 5	0.147 6	0.068 0

表5 P矩阵法对3种金属离子的预测结果

Table 5 Determination of the three ions by P-matrix method

溶液编号	加入质量浓度/(mg·L ⁻¹)			预测质量浓度/(mg·L ⁻¹)			回收率/%		
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
1	0.28	0.02	0.08	0.29±0.004	0.18±0.011	0.13±0.007	102.5	90.3	163.2
2	0.08	0.04	0.32	0.08±0.029	0.02±0.005	0.25±0.006	100.3	47.3	78.9
3	0.24	0.12	0.08	0.25±0.006	0.12±0.011	0.09±0.005	105.7	102.7	114.7
4	0.16	0.08	0.16	0.17±0.011	0.08±0.011	0.15±0.006	104.7	96.7	95.8
5	0.12	0.16	0.12	0.12±0.008	0.15±0.006	0.12±0.004	101.9	95.1	104.0

由表5可见，Cu²⁺的回收率为100.3%~105.7%。Zn²⁺回收率除加入质量浓度0.04 mg/L下为47.3%外，其余为90.3%~102.7%，说明该模型在Zn²⁺浓度较低时预测偏差大，但在Zn²⁺质量浓度大于0.08 mg/L时基本符合预测要求。在Cu²⁺和Zn²⁺质量浓度很小时，Cd²⁺回收率为95.8%~104.0%；在Cu²⁺和Zn²⁺质量浓度很大而Cd²⁺质量浓度很小时，Cd²⁺回收率仅为78.9%，可见，该模型能较好地预测饮用水中Cd²⁺的含量变化。

3 结论

在3 mL NH₄Cl-NH₃·H₂O 缓冲溶液(质量分数5.4%，pH 9.0)，2 mL 0.1 g/L 5-Br-PADAP 显色剂，2 mL 5 g/L Triton X-100 溶液条件下，在最大吸收峰560 nm处，Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺的吸光值分别在0.12~0.60、0.04~0.52、0.04~0.60 mg/L成线性。在此质量浓度线性范围内，选取494、518、536、566、580、589、600 nm为测定波长构建校正模型，Cu²⁺的回收率接近100%；当Cu²⁺和Zn²⁺浓度很小时，Cd²⁺回收率为95.8%~104.0%，因此，用P矩阵模型可以准确而快速地测量饮用水中Cd²⁺的含量。

参考文献:

- [1] Peter H G . Water and terrorism[J]. Water Policy , 2006(8) : 481-503 .
- [2] Stanley E , Manahan . Environment Chemistry[M] . New York : Spinger-Verlag , 1994 : 380-383 .
- [3] 迟橙 , 龙岳林 . 水生植物修复城市富营养化污水的研究进展[J] . 湖南农业大学学报 : 自然科学版 , 2009 , 35(1) : 51-54 .
- [4] 赵桦萍 , 赵丽杰 , 白丽 , 等 . 5-Br-PADAP-Triton X-100-β-环糊精体系分光光度法测定电镀废水中镉[J] . 冶金分析 , 2007 , 27(10) : 47-49 .
- [5] 肖新峰 , 王照丽 , 罗娅君 . 流动注射分光光度法测定镉的研究与应用(II)[J] . 化学研究与应用 , 2007 , 19(8) : 911-913 .
- [6] GB5750—1985 , 饮用水标准检验法[S] .
- [7] 许禄 , 邵学广 . 化学计量学方法 [M] . 2版 . 北京 : 科学出版社 , 2004 : 179-190 .
- [8] 王勇 , 倪永年 . 多元校正-多波长分光光度法同时测定水样中锌、镉和钴[J] . 南昌大学学报 : 理科版 , 2007 , 31(1) : 82-84 .
- [9] 倪永年 . 最小二乘分光光度法用于多组分分析[J] . 岩矿测试 , 1989 , 8(4) : 258-261 .
- [10] 许国根 , 许萍萍 . 化学化工中的数学方法及 MATLAB 实现[M] . 北京 : 化学工业出版社 , 2008 : 117-126 .

责任编辑: 王赛群

英文编辑: 罗文翠