

卡尔曼滤波-分光光度法同时测定长江、嘉陵江 地表水中微量铜、镉、锌和铅*

刘信安** 左江帆

(重庆大学化学化工学院, 重庆, 400044)

摘要 以2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚为螯合剂, 三氯甲烷为萃取剂, 采用卡尔曼滤波和分光光度法同时分析长江和嘉陵江现场采集的地表水样中 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度. 4种金属离子的实验室回收率在91.0%—113.1%之间; 比较长江、嘉陵江国控点例行监测数据, 本方法具有较好的可比性和可靠性, 能直接应用于江河水样多种金属污染物的同时定量分析.

关键词 卡尔曼滤波/分光光度法, 重金属, 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚.

卡尔曼滤波(KF)是一种递推优化滤波算法, 在混合体系的光谱分析中已广泛应用^[1,2]. 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)为葡萄酒红色固体, 可用作测定金属离子的显色试剂和螯合滴定的金属指示剂^[3,4].

本文应用卡尔曼滤波-分光光度法, 以2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)为金属螯合剂, 在优化实验条件下, 分析了铜、镉、锌和铅4种金属离子的标准混合水样, 同时测试了长江和嘉陵江现场采集的水样中这4种金属离子.

1 实验方法

分别移取适量金属离子溶液置于25.00ml容量瓶中, 依次加入2.0ml $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pH} = 9.0$) 缓冲溶液, 0.50ml $1.0\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 酒石酸溶液, 5.0ml 0.02%的5-Br-PADAP氯仿溶液, 用去离子水定容至25.00ml, 强震荡2min, 以试剂空白为参比, 静置30min, 转入1.0cm石英比色皿, 在550—565nm区间每隔0.05nm用Lambda850分光光度计(PE公司)对螯合物和参比进行吸光度测定.

2 线性范围及相关系数

4种金属离子螯合物的线性分析范围、相关系数和摩尔吸光系数(ϵ)如表1所示.

表1 4种金属离子光谱分析的线性范围、相关系数和摩尔吸光系数

Table 1 Linear range, relation coefficients and mole absorbcency coefficients of four metal ions

金属离子	$\epsilon/\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	线性范围/ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	相关系数
Cu^{2+}	7.48×10^4	0.001—1.000	0.99988
Zn^{2+}	1.03×10^5	0.0001—0.833	0.99987
Cd^{2+}	1.06×10^5	0.0001—1.000	0.99981
Pb^{2+}	2.21×10^5	0.0001—1.000	0.99994

3 干扰分析

根据文献[5], Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Mo^{6+} , Mg^{2+} , NO_3^- , Cl^- 和 PO_4^{3-} 等离子基本不与5-Br-PADAP螯合; 由文献[6]和实验可知, 以5-Br-PADAP为显色剂的螯合反应中, 调节pH值可控制 Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Se^{3+} , Hg^{2+} 和 Mn^{2+} 等离子对测试的影响. 实验表明, 加入掩蔽剂酒石酸可掩蔽 Fe^{3+} , Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子.

2008年2月3日收稿.

*国家自然科学基金项目(20877105). **通讯作者 E-mail: xaliu@cqu.edu.cn, Tel: 13036399396

4 回收率

取不同浓度的金属离子配成混合液, 用 KF-分光光度法进行分析, 结果如表 2 所示。

表 2 4 种金属离子标准混合液的 KF 分光光度法分析结果

Table 2 KF/spectrophotometry analyze results of standard mixture solutions of four metal ions

编号	标准含量/ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$				实测值/ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$				回收率%			
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Pb^{2+}
1	0.0200	0.0200	0.0300	0.0100	0.0195	0.0206	0.0291	0.0104	97.5	103.0	97.0	104.0
2	0.0500	0.0100	0.0200	0.0300	0.0531	0.0091	0.0206	0.0291	106.2	91.0	103.0	97.0
3	0.0400	0.0400	0.0400	0.0400	0.0393	0.0426	0.0387	0.0405	98.3	106.5	96.8	101.3
4	0.0320	0.0160	0.0200	0.0300	0.0294	0.0181	0.0223	0.0287	91.9	113.1	111.5	95.7

5 实际水域现场采样分析

聚乙烯器皿和玻璃容器均用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 硝酸溶液浸泡 48h, 再用去离子水冲洗后低温烘干。取现场水样 200.0ml 置于圆底烧瓶中, 加入 5.0ml 浓硝酸消解, 加热煮沸且蒸发至近干, 用少量去离子水溶解可溶盐, 再过滤。冷却滤液转移至 50.0ml 容量瓶, 用去离子水定容、振荡、摇匀备用。

以长江、嘉陵江各水质监测国控点(符合 GB3838-2002)的监测数据为参考, 用本文的 KF/分光光度法测试了长江(寸滩)、嘉陵江(磁器口和大溪沟)三个国控点附近采集的现场地表水。由于取样时间与国控点采集的水样有差异, 且长江、嘉陵江地表水中金属离子浓度随时都有变化^[7], 但大体上存在一定规律性。因此, 国控点监测数据主要用于考察本文分析结果的适应性、数量级范围和比例关系。对比表 3 数据可知, 这两种分析手段检出的 4 种金属离子浓度基本处于同一数量级, 同时具有相似的变化比例。从金属离子的浓度可知, 长江和嘉陵江水体属于 I 类和 II 类水质, 与重庆市环保局水质监测^[8]结果一致, 而且具有可比性。

表 3 KF/分光光度法分析长江和嘉陵江地表水的监测数据 ($\times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

Table 3 KF/Spectrophotometry monitoring results of surface water from Yangtze and Jialing river ($\times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

	金属离子	本法测试值	国控点监测值 ^[10]	加标量	加标测试值	加标回收率/%
寸滩	Cu^{2+}	0.492	0.542	1.000	1.457	97.7
	Zn^{2+}	0.372	0.255	1.000	1.297	94.5
	Pb^{2+}	0.084	0.100	0.500	0.605	103.6
	Cd^{2+}	0.060	0.036	0.500	0.590	105.4
大溪沟	Cu^{2+}	0.432	0.265	1.000	1.395	97.4
	Zn^{2+}	3.968	4.050	1.000	5.204	104.8
	Pb^{2+}	0.752	0.940	0.500	1.289	103.0
	Cd^{2+}	0.112	0.128	0.500	0.601	98.2
磁器口	Cu^{2+}	0.413	0.290	1.000	1.426	101.0
	Zn^{2+}	3.770	3.056	1.000	4.708	98.7
	Pb^{2+}	0.524	0.651	0.500	0.931	90.9
	Cd^{2+}	0.106	0.097	0.500	0.645	106.4

综上所述, 本文建立的 KF/分光光度法能适应江河环境水质定量分析的要求, 且具有较好的精确度、可靠性和实用方便性。

参 考 文 献

- [1] 曹海峰, 吴尊, 王淑琴, 聚苯乙烯基硫代磷酸树脂对水中卤代物的选择性结构分析 [J]. 环境化学, 1998, 17 (3): 243—249
- [2] 梁逸曾, 俞汝勤, 分析化学手册 (第十分册): 化学计量学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000; : 203—205

- [3] 杨武, 高锦章, 康敬万, 光度分析中的高灵敏反应及方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2000, : 51—53
- [4] 王正辉, 陈永亨, 黄建辉等, 高分子螯合剂的制备、表征及性能研究 [J]. 环境化学, 1999, 18 (3) : 244—248
- [5] 白铃, 倪永年, 偏最小二乘分光光度法同时测定痕量铁、锰、铜、锌、钴和镍 [J]. 分析实验室, 2002, 21 (1) : 39—42
- [6] 张文治, 任桂铃, 5-Br-PADAP 与金属离子显色反应最佳 pH 值的计算 [J]. 齐齐哈尔大学学报, 2006, 22 (5) : 38—42
- [7] 重庆环境科学研究院, 长江、嘉陵江 2007 年 10—12 月国控点水质监测数据统计表
- [8] 重庆市环保局, 重庆市 2007 年 7—10 月水质监测月报 [N]

APPLICATION OF KALMAN FILTER AND SPECTROPHOTOMETRY TO SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRACE Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} AND Pb^{2+} IN SURFACE WATER FROM YANGTSE RIVER AND JIALING RIVER

LIU Xin-an ZUO Jiang-fan

(Chemistry & Chemical Engineering College, Chongqing University, Chongqing, 400044, China)

ABSTRACT

Using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol as chelating reagent and chloroform as extracting reagent, four metal ions namely Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in water samples from directly Yangtse river and Jialing river have been simultaneously determined with Kalman filter and spectrophotometric analysis. The determining results showed that recovery of the method is between 91.0%—113.1% to samples of laboratory. The analysis results by Kalman filtering compared with the corresponding pollution data from the governmental water quality monitoring sites has also shown a well consistency and reliability. The method could be directly used for monitoring simultaneously real samples containing multi heavy metal ions in various surface water of rivers quantitatively.

Keywords: Kalman filter/spectrophotometry, heavy metal ions, 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol