

· 监测技术 ·

多元线性回归 pH 滴定同时测定垃圾渗滤液中重金属浓度

童庆^{1,2}, 李晔¹, 樊霆³, 鄢建成¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2 安徽建筑工业学院, 安徽 合肥 230022; 3 湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:垃圾渗滤液中的高浓度重金属离子严重抑止了废水生化处理过程中微生物的生长与代谢。通过建立多元线性回归模型, 结合 pH 络合滴定方法, 实现了同时测定垃圾渗滤液中络合稳定常数极为接近的多种重金属离子浓度。该方法操作简便, 准确可靠, 适用于大批量相同组成试样的分析。

关键词:多元线性回归; pH 滴定; 垃圾渗滤液; 重金属离子

中图分类号: O655. 2 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2005)06-0027-03

Multiple Linear Regression of pH Titration and Detecting Concentration of Heavy Metal Simultaneously from Leachate

TONG Qing^{1,2}, LI Ye¹, FAN Ting³, YAN Jian-cheng¹

(1. School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China; 2 Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei, Anhui 230022, China;

3 Department of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan 410082, China)

Abstract: The high concentration of heavy metal ion from landfill leachate restrains the growth and metabolize of microorganism badly in bio-chemical treatment of wastewater. This article combines regression equation with the method of pH complexometric titration through the building of multiple linear regression method principle model. The method realizes the determination of multi-component heavy metal concentration which have very similar stability constants simultaneously from landfill leachate. This method is simple and credibility.

Key words: Multiple linear regression; pH titration; Landfill leachate; Heavy metal ion

0 引言

垃圾渗滤液中不仅含有高浓度的 COD、NH₃-N, 还含有大量的重金属如铅、锌、镉、锰、铬等。垃圾渗滤液中高浓度的重金属离子无法被微生物降解, 只能转移其存在位置和改变其物理、化学形态, 是一种永久性的污染物, 严重抑止了废水生化处理过程中微生物的生长与代谢。若含有超标重金属的废水直接排放, 重金属还可通过食物链在人体内富集, 严重损害人体健康^[1]。

在水质分析试验中往往采用 pH 络合配位滴定法测定多组分重金属离子浓度, 但该方法操作繁琐, 准确度难以保证。现将多元线性回归分析方法用于 pH 络合滴定中, 通过建立多组分混合物中 pH 络合滴定多元分析原理及多元线性回归方程组

求解, 以 pH 玻璃电极为指示电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA) 为络合滴定剂, 实现同时测定络合稳定常数极为接近的 Pb²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺ 浓度 (log K_稳 分别为 18.04、16.50、16.46)。

1 试验原理与方法

1.1 多元线性回归数学模型的建立^[2-6]

设因变量 Y 与另外 M 个自变量组 $X_1, X_2, X_3, \dots, X_M$ 的内在联系是线性的, 通过试验得到 N 组监测

收稿日期: 2005-09-08; 修订日期: 2005-10-14

基金项目: 湖北省科技攻关基金资助项目 (2002AA301C102)

作者简介: 童庆 (1977—), 男, 安徽合肥人, 讲师, 在读研究生, 主要从事水污染控制方向的教学与科研。

数据: $(X_{1t}, X_{2t} \dots X_{Mt}; Y_t)$, 其中 $t=1, 2, 3 \dots N$ 。

$$Y_N = 0 + {}_1X_{N1} + {}_2X_{N2} + \dots + {}_M X_{NM} + N$$

式中, $0, {}_1, {}_2 \dots {}_M$ 为 $(M+1)$ 个待估计参数; $X_1, X_2, X_3 \dots X_M$ 为 M 个实测的相关项目的监测值; $1, 2 \dots N$ 是 N 个相互独立且服从同一正态分布 $N(0, \sigma^2)$ 的随机变量。其多元线性回归数学模型可以写成矩阵形式:

$$\hat{Y} = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (1)$$

pH 络合滴定法基于反应: $M^{2+} + H_2 Y^{2-} = MY + 2H^+$ (Y 代表 EDTA)。随着滴定的进行, 质子将不断释放, pH 值随之下降, 达到化学计量点时将降至最低点。过量的滴定剂只能使上述反应平衡向右移动, 而所产生的质子很少, 故 pH 值发生转折, 借此可确定络合滴定终点。从上述反应看出, 当溶液 pH 值一定时, 试液中某组分物质的量与滴定剂加入量成正比。

$$Y_{EDTA} = C_{EDTA} \times V_{EDTA} = a + C_i V_i \quad (2)$$

式中, C_{EDTA} 为 EDTA 浓度, V_{EDTA} 为滴定剂体积, 其乘积即为所加滴定剂物质的量; $C_i V_i$ 为试液中被测组分物质的量; a 为常数。若体系中有 m 个能被滴定的离子, 配制 n 个试液, 进行 n 次滴定, 由于滴定剂 EDTA 浓度不变, 且试液起始体积可以固定, 则

$$V_{jEDTA} = \sum_{i=1}^m {}_i C_{ij} + b \quad j=1, 2, 3 \dots n \quad (3)$$

采用多元线性回归分析方法, 用计算机将指定 pH 值处的 C_{ij} 对 V_j 进行回归, 即可得到 m 个线性方程。再对线性方程进行矩阵求逆, 即可得到 m 个计算各组分浓度的线性方程。

$$x_j = a'_1 \times V_1 + a'_2 \times V_2 + \dots + a'_m \times V_m + f \quad (4)$$

式中, x_j 为被测组分浓度; $V_1, V_2 \dots V_m$ 为滴定剂体积; $a'_1, a'_2 \dots a'_m$ 为比例常数; f 为截距常数。根据公式 (4) 即可计算各组分浓度。

指定 pH 值的选择, 依据以下情况确定。当用 EDTA 标准溶液滴定某组分至化学计量点时, 根据物料平衡存在下述关系:

$$C_M V_M - Q_M V_{总} = C_{EDTA} \times V_{EDTA} - C_{H_2Y} V_{总} \quad (5)$$

式中, $C_M V_M$ 为被测组分物质的量; $C_{EDTA} \times V_{EDTA}$ 为所加 EDTA 物质的量; Q_M 为待测组分浓度, $Q_M V_{总}$ 为反应后剩余被测组分物质的量; $C_{H_2Y} V_{总}$ 为反应生成物离解的物质的量。将公式 (5) 改写并进行微分处理可得:

$$dC_M / C_M = (1 - C_{EDTA} \times V_{EDTA} / C_M V_M) \times d(Q_M -$$

$$C_{H_2Y}) / (Q_M - C_{H_2Y}) \quad (6)$$

式中, dC_M / C_M 为 pH 络合滴定法总误差; $d(Q_M - C_{H_2Y}) / (Q_M - C_{H_2Y})$ 为直接电势测量误差; $C_{EDTA} \times V_{EDTA} / C_M V_M$ 为滴定度 (百分数)。可见当滴定百分率达 100% 时, 理论上络合电势滴定法误差为零。滴定愈接近化学计量等当点, 其误差愈小。显然加入滴定剂体积的多少即指定 pH 值的选择将会影响测定准确度。因此, 公式 (6) 为提高 pH 络合滴定法准确度和选择络合滴定指示 pH 值提供了理论依据。

1.2 试验方法

以某垃圾填埋场渗滤液中常含有的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 为例, 通过该法实现三者的同时测定。

1.2.1 试剂

EDTA 标准溶液: 以 EDTA 二钠盐 (基准试剂) 配制并标定为 0.020 05 mol/L, 标定前将其酸度调节至 pH 值为 10.21; Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 标准溶液: 将 $PbCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $CdCl_2$ (AR) 配制成 0.02 mol/L, 经 EDTA 标准溶液标定至所需浓度。在 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的指示 pH 值分别为 3.92、4.00、3.98 条件下, 取离子试液 10.00 mL 于烧杯中, 加 5 mL 饱和 KCl 溶液与 5 mL 0.2 mol/L HAc 溶液, 用水稀释到 100 mL, 插入 pH 玻璃电极和饱和甘汞电极, 在搅拌下用 NaOH 与盐酸调节试液 pH 值为 4.10, 并用 EDTA 标准溶液滴定, 记录滴定剂用量和体系 pH 值。

1.2.2 回归方程数据测定

配制一系列不同浓度比例的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 混合液, 按上述步骤滴定, 记录各组分在指定 pH 值的滴定剂用量, 进行相应的计算。 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} (配位) 络合电势滴定数据见表 1。

表 1 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} (配位) 络合电势滴定数据

| 编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c(Pb^{2+})$ | 112 | 122 | 113 | 123 | 132 |
| $c(Zn^{2+})$ | | | | | |
| $c(Cd^{2+})$ | | | | | |
| V_1 / mL | 25.26 | 29.72 | 33.58 | 38.04 | 34.18 |
| V_2 / mL | 34.18 | 43.10 | 42.50 | 51.42 | 52.02 |
| V_3 / mL | 16.64 | 21.10 | 24.96 | 29.40 | 25.56 |

以等浓度试液 10.00 mL 为基数; V_1 、 V_2 、 V_3 分别为 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 在指定 pH 值的滴定剂用量。

2 试验结果与讨论

将表 1 中所列数据用多元线性回归原理计算, 以

Pb²⁺为例。Pb²⁺在 pH 值为 3.92 处以上述 5 种不同比例混合滴定,由公式 (3)得:

$$V = v_0 + v_1 C_{Pb^{2+}} + v_2 C_{Zn^{2+}} + v_3 C_{Cd^{2+}}$$

式中, $V = [25.26, 29.72, 33.58, 38.04, 34.18]$; $C = [1.02, 2.04, 1.02, 4.04, 1.02, 2.06, 1.02, 0.40, 6.10, 2.06, 0.40]$ 。由公式 (1)得 $V = (C^T C)^{-1} \times C^T V_0$ 。利用 MATLAB 语言 $V = \text{inv}(C^T C) \times C^T V_0$,得 $V = [-4.462, 8.621, 4.462, 8.320]$ 。

由此得出 Pb²⁺回归方程及相关系数为:

$$V_1 = -4.462 + 8.621 C_{Pb^{2+}} + 4.462 C_{Zn^{2+}} + 8.320 C_{Cd^{2+}} \\ r = 0.9987 \quad (7)$$

同理,求得 Zn²⁺、Cd²⁺回归方程及相关系数分别为:

$$V_2 = -0.03075 + 8.620 C_{Pb^{2+}} + 8.921 C_{Zn^{2+}} + 8.321 C_{Cd^{2+}} \\ r = 0.9993 \quad (8)$$

$$V_3 = -8.767 + 4.309 C_{Pb^{2+}} + 4.458 C_{Zn^{2+}} + 8.319 C_{Cd^{2+}} \\ r = 0.9923 \quad (9)$$

三式相关系数 r 均 > 0.99 ,可见测试数据线性关系良好。

对 (7) ~ (9)式进行矩阵求逆,可得计算各组分浓度的线性方程。

$$C_{Pb^{2+}} = -1.00909 + 0.232354 V_1 + 3.40312 \times 10^{-4} V_2 + 0.232723 V_3$$

$$C_{Zn^{2+}} = -0.990016 - 0.223712 V_1 + 0.223791 V_2 - 1.06125 \times 10^{-4} V_3$$

$$C_{Cd^{2+}} = 2.11044 - 8.60862 \times 10^{-4} V_1 - 0.120102 V_2 + 0.241199 V_3$$

用上述线性方程对测定数据验算,结果表明各组分加入量与计算值相对误差约为 0.2%,说明线性方程组可靠。线性方程验算结果见表 2。

表 2 线性方程验算结果

| 浓度 $c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 编号 | | | | |
|--|----------|---------|----------|---------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Pb ²⁺ | 0.999289 | 0.99858 | 0.999052 | 1.00276 | 0.997428 |
| Zn ²⁺ | 1.00645 | 2.00667 | 1.00622 | 2.00644 | 3.00689 |
| Cd ²⁺ | 1.99716 | 1.99776 | 2.99752 | 2.99331 | 1.99836 |

3 结语

多元线性回归算法与 pH 络合配位滴定法相结合,实现了包括垃圾渗滤液在内的环境废水中多种重金属离子浓度的同时测定。该法操作简便、快捷,结果准确,同样适用于其他二元及多元组分的同时测定,如钴、镍、铜等,尤其适用于大批量相同组成试样的分析。一旦多元线性方程组建立,只需测定指定 pH 值处的滴定体积,通过专门软件,可以方便地选用多种线性拟合分析,计算出各分组的浓度。

[参考文献]

- [1] 童庆,龚安华.不同场龄垃圾渗滤液的处理研究[J].辽宁化工,2004,33(9):546-549.
- [2] 童恒庆.经济回归模型及计算[M].武汉:湖北科学技术出版社,1997.42-50.
- [3] 邹家庆.工业废水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2003.272-275.
- [4] 汪葆浚,樊行雪,吴婉华.线性滴定法[M].北京:高等教育出版社,1985.48-59.
- [5] 王沫然.MATLAB与科学计算[M].北京:电子工业出版社,2003.
- [6] 俞汝勤.化学计量学导论[M].长沙:湖南教育出版社,1991.120-137.

· 简讯 ·

江苏省主要河流市界断面 2005 年 10 月水质状况

2005 年 10 月,江苏省列入市长环保目标责任状考核的主要跨市河流 19 个市界断面中,有 13 个断面高锰酸盐指数浓度符合控制目标要求,达标率为 68.4%;有 6 个断面高锰酸盐指数浓度超过控制目标,超标幅度在 4%~30%之间,其中镇江入常州的丹金溧漕河黄埭桥断面超标幅度最大。与上月相比,高锰酸盐指数平均浓度略有上升,其中有 12 个断面高锰酸盐指数浓度上升,升幅为 1%~54%;与 2004 年同期相比,断面整体达标率略有下降,下降了 11 个百分点。地处太湖流域的 6 个市界断面总磷和总氮平均质量浓度分别为 0.134 mg/L 和 3.49 mg/L。6 个断面总磷质量浓度在 0.110 mg/L~0.170 mg/L 之间,均符合《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) Ⅲ类标准(0.400 mg/L),平均质量浓度比上月下降了 26%,比 2004 年同期下降了 37%;6 个断面总氮质量浓度在 1.56 mg/L~5.41 mg/L 之间,除镇江入常州的京杭运河新河口断面总氮质量浓度符合《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) Ⅲ类标准(2.00 mg/L)外,其余 5 个断面均超标,平均质量浓度比上月上升 11%,比 2004 年同期下降了 11%。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2005 年第 10 期