

基于本征矢量投影法的纺织品重金属含量分析

纪雷 孙健 昃向君 蔡发 张萍 王鹏功

(青岛出入境检验检疫局,青岛,266002)

摘要:对产自欧盟的 35 种生态纺织品及 69 种国产染色纺织品可萃取重金属含量按照 Oeko Tex-100 标准进行测定,通过本征矢量投影分析对数据进行降维处理,提取代表最大变异量的 PC1、PC2 主轴,使欧盟、国产纺织品可萃取重金属的差异在新变量空间得到有效表达,对聚类特征做出描述并对影响因子进行了分析。

关键词:生态纺织品 可萃取重金属 本征矢量投影 Oeko Tex 标准

中图分类号:TS 101 .9 文献标识码:A 文章编号:0253-9721(2004)01-0087-03

2002 版 Oeko Tex 标准中生态纺织品监控范围的生态毒性物质包含偶氮染料、致癌染料、致敏染料、可萃取重金属、甲醛等 14 大类,这个范围还在不断扩大变化之中;其中,对重金属项目的检测约占整个测试项目的四分之一。Oeko Tex 标准更强调可萃取重金属的检测,该项检测能更好体现游离重金属对人体健康造成的直接伤害,而目前国际上尚无特殊的限制或法令,但对部分重金属的总量确有多项法规和限定^[1]。

纺织品中重金属的来源主要包括:加工过程中使用的部分染料和助剂及工艺过程中使用的金属络和剂;天然纤维原料在生长过程中对周围环境重金属的富集^[2]。纺织品中重金属对人体的累积毒性是相当严重的,进入体内的重金属不仅对健康构成直接危害,当体内重金属达到一定程度时会对身体造成无法逆转的巨大损害。尤其对一些群体,如儿童的成长发育,重金属造成的损害远高于成人。纺织品的可萃取重金属是模仿人体皮肤表面环境,以人工酸性汗液对样品进行萃取而得到的溶出重金属的含量,而纺织品上可能含有的重金属绝大部分并非处于游离状态,对人体不会造成伤害。因此,对可萃取重金属的检测及分析是 Oeko Tex 标准的发展方向,应引起我们的重视。

本征矢量投影是现代化学计量学核心方法之一,在解决多变量实际问题中发挥了关键作用^[3-5]。对变量进行本征矢量分析的目的是将数据降维,以排除化学信息共存中相互重叠的信息,它是将原来变量进行转换,使新变量是原有变量的线性组合;同时,这些变量要尽可能多的表征原有变量的数据结构特征,保证数据信息不丢失。新变量互不相关,即正交。化学计量学中变量的本征矢量分析是通过求解矩阵的特征向量和特征值来完成的。文中对产自欧盟的 35 种生态纺织品及 69 种国产纺织品的可萃取重金属含量按照 Oeko Tex 标准 100 进行测定,通过本征矢量投影分析对数据进行降维处理,使欧盟产、国产纺织品在新变量空间重新聚类,对聚类特征做出描述并对影响因子进行了分析,找出造成欧盟产、国产纺织品在可萃取重金属方面质量差异的主要影响因素。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

As、Sb 的测定:SPECTRAA 220Z 型石墨炉原子吸收光谱仪,美国 VARIAN 公司生产;Pb、Cd、Cr、Cu、

Co、Ni 的测定 :SPECTRAA 300 型火焰原子吸收光谱仪,美国 VARIAN 公司生产;Hg 的测定 :XGY1012 型原子荧光光度计,国土资源部物化探研究所生产。

1.2 试剂

按照 2000 版 Oeko-Tex 标准规定使用人工酸性汗液作萃取液,萃取液准备按照 ISO105-E04:1994《纺织品-色牢度-耐汗渍色牢度》进行配置。人工酸性汗液配制:L-组氨酸盐酸盐-水合物(C₆H₉O₂N₃·HCl·H₂O)0.5 g,氯化钠(NaCl)5 g,磷酸二氢钠二水合物(NaH₂PO₄·2H₂O)2.2 g,用 0.1 mol 氢氧化钠溶液调至 pH 值为 5.5。

2 实验方法

2.1 样品处理

按照 Oeko-Tex 标准 100 规定的萃取条件对样品进行处理^[6]:称取切碎样品约 4 g(精确至 ±0.0001 g)于 150 mL 三角烧瓶中,加入 80 mL 人工酸性汗液充分浸润,在(37±2)℃水浴中振荡 1 h,然后在(37±2)℃水浴中放置 1 h,将萃取液过滤至 100 mL 容量瓶中,定容。

2.2 纺织品重金属含量的本征矢量特征分析

本征矢量分析是样本点 × 变量类型的数据表。本征矢量分析使用的数据表 X 为 n × p 维矩阵:

$$X = \begin{pmatrix} e_1 & x_{11} & \dots & x_{1p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ e_n & x_{n1} & \dots & x_{np} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e'_1 \\ \vdots \\ e'_n \end{pmatrix} = [x_1, \dots, x_p]$$

式中 $e_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})' \in R^p, i = 1, 2, \dots, n$,称为样本点空间,每个样本点均用 p 个指标变量来描述,n 个样本点组成一个样本点集合。纺织品中重金属含量的本征矢量分析,样本点空间为不同的 104(35+69)种织物样品,指标变量空间为重金属(9 种)含量。对矩阵进行标准化处理,即 $E(x_j) = 0, Var(x_j) = 1$ 。

现要求一个综合变量 F_1, F_1 是 x_1, \dots, x_p 的线性组合,即

$$f_1 = Xa_1, \|a_1\| = 1$$

使得 F_1 携带最多的变异信息,要求 F_1 的方差取到最大值;因此, F_1 的方差为

$$var(F_1) = \frac{1}{n} \|F_1\|^2 = \frac{1}{n} a'_1 X'Xa_1 = a'_1 Va_1$$

这里, $v = \frac{1}{n} X'X$ 是 X 数据表协方差矩阵,X 经标准化后,V 就是 X 的相关系数矩阵。

对于优化问题 $\|a_1\| = 1, a'_1 Va_1, Va_1 = \lambda a_1, a_1$

是 V 的一个标准化特征向量,它所对应的特征值是 λ, a_1 所对应的特征值是 λ 应该取到最大。 a_1 称为第一主轴, F_1 称为第一主成分。同样,可以得到第二主轴 a_2 ,与第二主成分 F_2 ^[7]。

本征矢量投影算法程序及相关数据处理均在 Matlab 6.1(Releasell)下编制,处理,在装有 Windows 2000 的台式 PC 机上调试,运行。

3 结果与讨论

3.1 国产与欧盟纺织品在可溶出重金属上的整体差异分析

对样本点 × 变量类型为 104 × 9 国产及欧盟纺织品可萃取重金属数据表(数据量过大,略)进行本征矢量投影分析。为便于观察分析,试验样品在本征矢量投影的第一和第二特征向量空间的分布结果见图 1,由表 2 的本征矢量投影特征值及特征向量累计解释率可以看出,第一和第二特征向量的平面分布所涵盖的信息量已占到总信息量的 82.27%,对于在本征矢量投影二维空间描述多变量体系,这一分析精度完全可以接受。从图 1 可以看出,在整体水平上,国产与欧盟纺织品在可溶出重金属方面还是存在差异,具体表现为:1)从聚类分析角度,国产与欧盟纺织品在可溶出重金属方面差异较大,表现为不聚类;2)欧盟纺织品在可溶出重金属上样品之间差异较小,产品质量整体水平均匀,而国产纺织品在可溶出重金属上样品之间差异较大,产品质量整体水平不均匀;3)部分国产纺织品在可溶出重金属方面已达到欧盟生态纺织品产品整体水平,其数量约占整个国产样品的 10%左右。

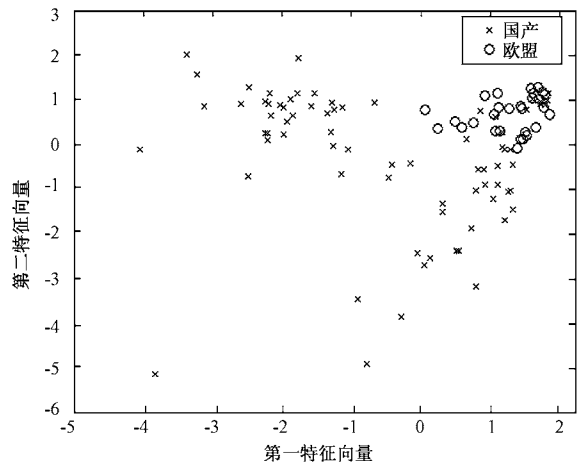


图 1 国产与欧盟样品在 PC1-PC2 特征向量空间的分布

3.2 国产与欧盟纺织品可溶出重金属的特征分析
试验样品本征矢量投影分析的特征向量列于表 1,特征向量及其特征值的分析精度列于表 2。表 1

中每个特征向量是9种被测元素的线性组合,每个特征向量间相互正交,因此,消除了原始变量间信息的重叠。从表2特征向量的累计贡献率可以看出,前3个特征向量(PC1、PC2、PC3)所对应的特征值代表的变异和占总变异的93.14%,已经达到了很高的水平,说明本征矢量投影分析对原始变量的降维是十分有效的,即能通过少量新变量来取代原有多元变量对样品的表现能力。鉴于二维平面表达的直观性,基本可采用PC1、PC2 2个特征向量来对试验样品进行表达,变异量已占到总变异量的82.27%,

表1 本征矢量投影所得特征向量值

特征向量	测定元素								
	Cd	Pb	Cr	Co	Cu	Ni	As	Sb	Hg
PC1	-0.0193	0.9804	0.1192	0.0266	0.0745	-0.0464	0.0241	0.1231	0.0071
PC2	-0.0159	0.0644	0.0246	0.0052	0.9955	-0.0439	0.0026	0.0451	0.0002
PC3	0.0154	0.0444	0.1426	0.1495	0.0416	0.9676	-0.0206	-0.1285	0.0149
PC4	0.0776	0.1642	-0.9124	-0.0260	0.0329	0.0813	-0.0028	-0.3550	-0.0110
PC5	-0.3363	-0.0617	0.3112	-0.0786	0.0163	-0.1475	-0.0163	-0.8763	-0.0190
PC6	-0.9344	-0.0305	-0.1885	0.1110	-0.0183	0.0630	-0.0206	0.2706	0.0116
PC7	-0.0784	0.0219	0.0032	-0.9775	0.0053	0.1627	-0.0417	0.0951	-0.0226
PC8	0.0059	-0.0018	-0.0047	-0.0240	0.0007	-0.0155	-0.0944	-0.0193	0.9949
PC9	-0.0266	-0.0214	-0.0017	-0.0399	0.0004	0.0258	0.9938	-0.0132	0.0936

表2 本征矢量投影特征值及特征向量累计解释率

	特征向量								
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
特征值	5.3004	2.8280	1.0743	0.2717	0.2476	0.1271	0.0248	0.0043	0.0020
累计解释率(%)	53.6465	82.2688	93.1424	95.8923	98.3983	99.6852	99.9366	99.9801	100

3.3 本征矢量投影技术对纺织品整体品质特征分析的有效性

本征矢量投影是现代化学计量学、计量经济学的核心方法,并在分析化学、宏观经济学领域得到广泛应用。通过本实验对国产及欧盟纺织品在可萃取重金属含量方面的聚类及特征分析,证明该方法对处理纺织品样品复杂数据信息重叠,直观描述样本分布特征,高效提取影响因子等方面可发挥有效作用。

4 结论

对产自欧盟的35种生态纺织品及69种国产纺织品(山东)可萃取重金属含量的检测结果,利用本征矢量投影技术对实验数据进行降维处理,使欧盟产、国产纺织品在新变量PC1、PC2空间得到清晰表达。从整体上看,国产与欧盟纺织品在可溶出重金属方面还是存在差异,且整体质量不均匀;通过特征向量组成权重分析,元素铅(Pb)、铜(Cu)是造成差异的主要原因,减少这两种元素的溶出量是缩小与

对于在本征矢量投影二维空间描述多变量体系,分析精度完全可以接受。对于PC1特征向量,其对总变异的贡献率达到了53.65%,起到了决定作用。在PC1的线性组合中,元素铅(Pb)占有很高比重,是导致国产与欧盟纺织品在可溶出重金属方面产生差异的主要原因;对于PC2,元素铜(Cu)占有较高比重,因此,造成这种差异的原因在于这2种元素含量上的差别,如何减少这2种元素的溶出量是缩短与欧盟纺织品在可溶出重金属方面差距的有效措施。

欧盟纺织品在可溶出重金属方面差距的有效措施。本征矢量投影技术对处理纺织品样品复杂数据信息重叠,直观描述样本分布特征,高效提取影响因子等方面可发挥有效作用。

参 考 文 献

- 1 Qian Jin et al. Distribution and Plant Availability of Heavy Metals in Different Particle-size Fractions of Soil. *The Science of Total Environment*, 1996(2): 131 ~ 141.
- 2 许 禄. 化学计量学方法. 北京: 科学出版社, 1997: 143.
- 3 古扎拉蒂[美]. 计量经济学. 北京: 中国人民大学出版社, 1999: 5.
- 4 William H. Greene[美]. 计量经济分析. 北京: 清华大学出版社, 2001: 9.
- 5 Kallithraka S et al. Instrumental and Sensory Analysis of Greek Wines; Implementation of Principal Component Analysis(PCA) for Classification According to Geographical Origin. *Food Chemistry*, 2001(4): 501 ~ 514.
- 6 国际纺织品生态学研究及检测学会. 生态纺织品标准100, 2000.
- 7 王惠文. 偏最小二乘回归方法及其应用. 北京: 国防工业出版社, 2001: 95.