

顺序注射环定量光度法在线测定水中总铁

牛二超¹,洪凌成^{1,2},李文¹

(1. 河海大学 环境科学与工程学院,江苏 南京 210098;

2. 江苏德林环保技术有限公司,江苏 南京 210001)

摘要: 选用邻菲罗啉作为显色剂,采用顺序注射环定量(SIA)光度法,结合一整套系统的PLC程序,成功建立了测定水中总铁的新方法.实验过程中对各条件进行了优化,在最优条件下,体系的检测范围为0~10 mg/L,线性回归方程为 $A = 0.0995c + 0.0421$ (c :mg/L, $n = 8$),相关系数 r 为0.999 6,方法检出限为0.02 mg/L,相对标准偏差(RSD)为2.3% (0.50 mg/L, $n = 11$)和1.7% (2.00 mg/L, $n = 11$),实际水样的加标回收率为97.1%~102.0%.

关键词: 总铁;顺序注射环定量;邻菲罗啉;在线分析;水质

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2011)03-0164-05

铁是人体必需的微量元素,但过量摄入会导致铁中毒.我国《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006中规定铁是常规检测项目之一,其浓度不得超过0.3 mg/L.此外,工业用水要求铁含量在0.1 mg/L以下^[1],高浓度铁盐会在一些工业制品上形成黄斑,影响产品质量,因此,对水体中总铁的实时检测有重要意义.

目前铁的检测方法有分光光度法^[2-4]、原子吸收法^[5]、化学发光法^[6]、等离子发射光谱法^[7]等.本文方法原理上选用了邻菲罗啉分光光度法.在流路分析技术上,参照了顺序注射分析法(SIA)^[8-10],采用了多个精度更高、操作简单的电磁阀来代替传统的多状态阀,并加入了溶液定量技术,使各试剂在最佳配比中进行反应,检测比色池采用高透光性、耐高温、防划玻璃材料加工而成.

本仪器可实现全自动运行,无需人工守护.具备人工随时测量、自动定时测量、自动周期测量等多样化测量方式.方法重现性可达到3%,且精确度高,相对标准偏差满足要求,方法检出限为0.02 mg/L,优于国家标准方法.在实际水样总铁的测定中,效果令人满意.此外,本方法体系可满足多种测定指标的需要而无需改变流路系统,提供了一个简单、可靠的在线检测方法.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

蠕动泵(DL-RDB-A)、四通阀(DL-4TXZF-A)、消解比色池(DL-GD-A)(以上均为江苏德林环保技术有限公司);电磁阀(LVM112-5A-1,日本CKD公司);GT-32可编程控制器(日本松下公司);所有的管路均采用内径为0.5mm的聚四氟乙烯(PTFE)管;V-5600型可见分光光度计(上海元析仪器有限公司);雷磁pH复合电极(上海精密科学仪器有限公司).

六水合硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、盐酸羟胺、乙酸铵(国药集团化学试剂有限公司);98%硫酸、36.6%盐酸、冰乙酸(上海久亿化学试剂有限公司).以上所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水.

1.2 溶液配制

铁标准储备液:准确称取0.7020 g六水合硫酸亚铁铵 $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ 溶于50 mL 50%硫酸溶液,转移至1000 mL容量瓶中,加水至标线,摇匀.

(1+3)盐酸.

0.5%邻菲罗啉水溶液:准确称取0.5000 g邻

收稿日期:2011-06-30; 修订日期:2011-08-01.

作者简介:牛二超(1986-),男,在读硕士,研究方向为水环境在线分析仪器的研制. E-mail:rmman11@126.com

通讯作者:洪凌成,男,副教授,电话:025-84643021.

菲罗啉溶于 100 mL 水中,加数滴盐酸帮助溶解.

10% 盐酸羟胺溶液:准确称取 10.000 0 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 水中.

缓冲溶液:准确称取 40.000 0 g 乙酸铵,加 50 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL.

1.3 测试

实验装置如图 1 所示.蠕动泵首先吸取蒸馏水对整个流路以及消解比色池进行清洗,同时系统获得基线.分别吸取盐酸、盐酸羟胺和水样于消解比色池中,并吸取空气进行混合.随后进行加热消解,至 110 ℃,持续 6 min,然后降温至 25 ℃.接着依次吸取缓冲液、显色剂,进入空气混合,根据峰高定量寻找基值.最后排液.

试剂进入比色池过程:首先蠕动泵正转(如图中所示顺时针转动)吸取溶液,相关电磁阀的各个通道进行切换,从而使溶液充满定量管.然后蠕动泵反转,将流路中多余溶液通过 V1 的 2-3 通道排出,从而确保仅定量管中存有溶液.最后蠕动泵继续反转,同时 V1 切换为 1-2 通道、V2 为 2-3 通道,定量管中溶液通过四通阀进入到比色池内.其中,蠕动泵转动的每个阶段都可以通过设定时间来控制.

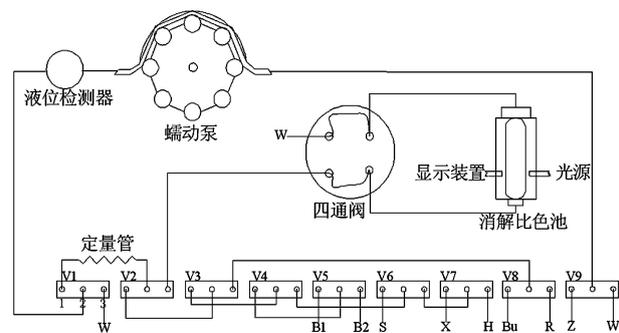


图 1 总铁流程图

Fig. 1 Flow chart of total iron

V: 电磁阀; W: 废液; B1: 标液 1; B2: 标液 2; S: 水样; X: 盐酸羟胺; H: 盐酸; Bu: 缓冲溶液; R: 邻菲罗啉; Z: 蒸馏水

2 结果与讨论

2.1 工作条件的确定

2.1.1 光源

根据 Fe(II) 与邻菲罗啉生成络合物的吸收光谱,选定 510 nm 为最大吸收波长,特选用峰值波长为 510 nm,带宽 15nm 的高亮度稳定的发光二极管

(LED)作为仪器光源.

2.1.2 缓冲溶液 pH 值

在室温下选测 2 mg/L 的 Fe²⁺ 溶液,定量管内径为 1.0 mm、长 30 cm,进而考察缓冲溶液 pH 值分别为 2.1、3.2、4.1、4.5、4.8、5.1 时对反应体系的影响(图 2).试验表明:当 pH 值为 4.5 时反应体系的相对吸光度值最大,故选择 HAc-NH₄Ac 缓冲溶液的酸度为 4.5.

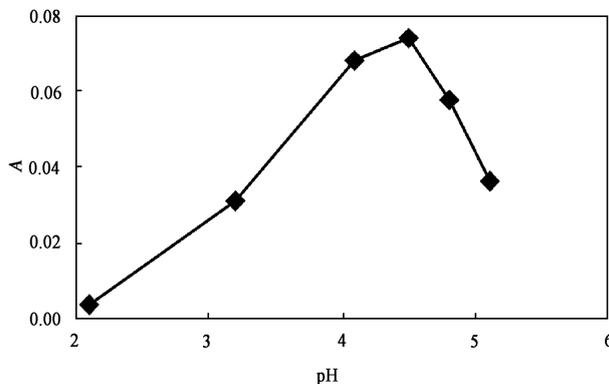


图 2 缓冲液 pH 值对体系的影响

Fig. 2 Effect of pH of buffer solution on system

2.1.3 定量管长度的优化

选定缓冲液 pH 值为 4.5,定量管内径为 1.0 mm,其他条件不变,考察定量管长度分别为 10、20、30、40 cm 对反应体系的影响(图 3).结果表明:定量管长度为 20 cm 时,体系相对吸光度值最大,故选择定量管的长度为 20 cm.

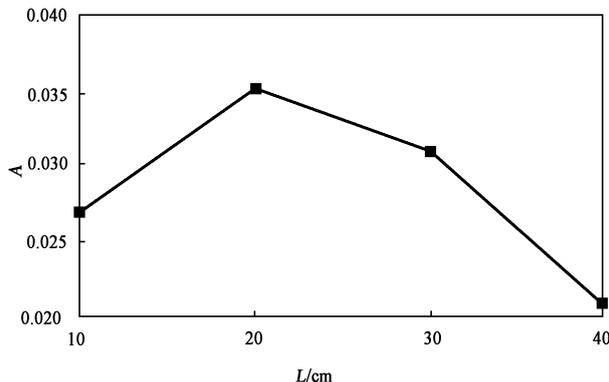


图 3 定量管长度对体系的影响

Fig. 3 Effect of length of quantitative tube on system

2.1.4 各溶液反应的最佳配比

其他条件不变,在定量管长度为 20 cm、内径为

1 mm 的情况下,通过正交试验确定消解液、还原剂、缓冲溶液、显色剂以及水样的进管次数.共有 5 个因素,每个因素设 4 个水平,见表 1.建立 $L_{16}(4^5)$ 正交试验表,测定浓度为 2.0 mg/L 铁标准溶液,结果见表 2.

表 1 因素与水平
Table 1 Factors and levels

因素	盐酸	盐酸羟胺	缓冲溶液	邻菲罗啉	水样
水平	1	1	1	1	1
	2	2	2	2	2
	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4

表 2 $L_{16}(4^5)$ 正交试验
Table 2 $L_{16}(4^5)$ Orthogonal test

试验号	进管次数				
	盐酸	盐酸羟胺	缓冲溶液	邻菲罗啉	水样
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

由实验结果可看出:试验号为 5 的体系吸光度值最大.因此可以确定各试剂的进管次数:盐酸进管 2 次,盐酸羟胺进管 1 次,缓冲溶液进管 2 次,显色剂进管 3 次,水样进管 4 次.即各溶液的反应最佳配比为 2:1:2:3:4.

2.1.5 干扰实验

实际水样中会存在各种干扰离子.其中,水样的加酸煮沸可将氰化物及亚硝酸盐除去,并使焦磷酸、偏聚磷酸盐转化为正磷酸盐以减轻干扰.盐酸羟胺则可消除强氧化剂的影响.

某些金属离子能够与邻菲罗啉发生显色反应影响测定结果.在选定的最佳实验条件和仪器参数下,对 1 mg/L 的铁标准溶液进行干扰试验.当其相对误差小于 $\pm 5\%$ 时,下列金属离子不干扰:10 倍以下的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} ; 2 倍的 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cd^{3+} .对于浓度较大的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} ,可分别选用硫脲、EDTA、氟化钠掩蔽. Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Cr_3 则加入过量的邻菲罗啉生成沉淀.表 3 为对 1 mg/L 的锌标准溶液进行连续 3 次测定后,各种常见金属离子的允许倍数及相对误差.

表 3 干扰试验
Table 3 Interference test

干扰离子	不加掩蔽剂的允许倍数	加掩蔽剂后的允许倍数	相对误差 /%
Cu^{2+}	9	100	3.2
Zn^{2+}	10	80	4.1
Co^{2+}	8	100	2.9
Cr^{2+}	5	50	3.8
Ni^{2+}	8	80	3.7
Hg^{2+}	2	25	2.7
Ag^+	2	25	3.6
Cd^{2+}	2	25	2.8

2.1.6 校准曲线、检出限、精密度

在上述条件下,总铁浓度在 0 ~ 10 mg/L 范围内与体系的吸光度存在良好的线性关系,其线性方程为 $A = 0.0995c + 0.0421$ (A 为不同 Fe^{2+} 浓度对应的体系的吸光度值, c 为 Fe^{2+} 的质量浓度,单位为 mg/L),线性相关系数 r 为 0.999 6,其检出限 (3σ) = 0.02 mg/L.分别对质量浓度 0.5 mg/L 和 2.0 mg/L 的 Fe^{2+} 标液平行测定 11 次,进行精密度试验,结果如表 4.

3 样品分析与回收率测定

用该方法和实验室常用方法^[1]分别平行测定水样,并做加标回收试验,结果如表 5.

4 结语

本实验采用顺序注射环量分析法测定水中总铁含量,方法原理简单,测定结果准确、重现性好,能够满足常规检测的需要.整个检测系统由可编程序控制器控制,实现在线自动化,操作简单,此法能够满足不同分析的需要且无须改变流路系统,为分析

表4 精密度试验结果($n=11$)

Table 4 Precision test of samples

标液	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	均值	RSD/%
0.5	0.465	0.478	0.486	0.490	0.485	0.490	0.495	0.492	0.503	0.505	0.498	0.490	2.3
2.0	1.990	1.897	1.995	1.985	2.010	2.000	2.030	2.025	1.998	1.994	1.987	1.992	1.7

表5 样品测定及加标回收率试验($n=5$)

Table 5 Results and spiked recoveries for determination of total iron in water samples

水样	平均/(mg/L)	加标量/(mg/L)	测定总值/(mg/L)	RSD/%	回收率/%	实验室法/(mg/L)
秦淮河	0.603	0.70	1.283	2.1	97.1	0.583
污水	1.205	1.00	2.225	0.9	102.0	1.247

工作者提供了一个可靠而简单的在线检测方法。

参考文献:

[1] 魏复盛. 水和废水监测分析方法:第四版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:368-370.

[2] GB5750-85 生活饮用水标准检验方法[S].

[3] Dimosthenis L Giokas, Evangelos K Paleologos. Speciation of Fe(II) and Fe(III) by the modified ferrozine method, FIA-spectrophotometry, and flame AAS after cloud-point extraction[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2002, 373(4-5):237-243.

[4] 笪海文. 流动注射分光光度法在线分析水中总铁[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(4):48-50.

[5] Huseyin BAG, A Rehber TURKER, Adalet TUNCELLI. Determination of Fe(II) and Fe(III) in water by flame atomic absorption spectrophotometry after their separation with aspergillus niger immobilized on sepiolite[J]. Analytical Sciences,2001, 17(7):901-906.

[6] W Rudolf Seitz, David M Hercules. Determination of trace amounts of iron(II) using chemiluminescence

analysis[J]. Analytical Chemistry,1972,44(13):2143-2149.

[7] K Sreenivasa Rao, T Balaji, T Prasada Rao, Y Babu. Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Spectrochimica Acta,2002,57(8):1333-1338.

[8] 周娜,赵燕,谢振伟. 顺序注射分析及其在环境监测中的应用进展[J]. 现代科学仪器,2005,6:21-26.

[9] Van Staden J F, Naidoo E B. Determination of total iron as Fe(II) in multivitamins, haematinics and natural waters using a sequential injection(SIA) system[J]. South African Journal Chemistry,2000,53(3):191-205.

[10] Rui Cerdeira de Campos Costa, Alberto Nova Araujo. Determination of Fe(III) and total Fe in wines by sequential injection analysis and flame atomic absorption spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2001,438(1-2):227-233.

On – Line Determination of Total Iron in Water by Quantitative – Tube Equential Injection Spectrometry

NIU Er – chao¹, HONG Ling – cheng^{1,2}, LI Wen¹

(1. Institute of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Delin Environmental Instrument Co Ltd, Nanjing 210001, China)

Abstract: A new method for the determination of total iron in water with 1,10 – Phenanthroline as the chromogenic agent was developed using the quantitative – tube sequential injection spectrometry coupled with a completely set of PLC program system. Under optimized conditions, the detection range is 0 ~ 10 mg/L, the linear regression equation is $A = 0.0995c + 0.0421$ (c : mg/L, $n = 8$) with correlation coefficient of 0.9996. The detection limit was 0.02 mg/L, and the recoveries of environmental samples were between 97.1% ~ 102.0% with the relative standard deviation less than 2.3%.

Key words: total iron; quantitative – tube sequential injection; 1,10 – Phenanthroline; on – line determination; water quality

Classifying number: O657.31

动态

仪器信息网"网络讲堂"栏目全新上线

仪器信息网"网络讲堂"栏目全新改版升级后与广大用户见面,用户可通过网络参加在线会议,与讲座专家进行"面对面"的提问和交流.此次升级改版将更加方便用户查看直播会议安排及各类仪器视频,满足仪器信息网用户对学习仪器知识的需求,解决工作中的问题.

网络讲堂栏目分为网络会议与视频点播两部分.网络会议增加了安捷伦、Waters、PerkinElmer、岛津 4 家厂商系列技术讲座及 ICPMS、GCMS 与核磁共振波谱仪三类仪器的专家系列讲座.每月为用户提供近 10 场在线讲座.内容涵盖有机质谱、ICPMS 和 TOC 等多种仪器技术知识,涉及"瘦肉精"、代谢产物及环境等多个热点领域.

另外,本栏目即将于 2011 年 10 月举办"第二届质谱技术网络研讨会",邀请国内外质谱专家介绍质谱新技术及相关热点应用,欢迎感兴趣的用户报名参加.

往期在线讲座内容如下:

- 1、应用 AB SCIEX QTRAP? 系统进行三级 MRM 定量分析技术
- 2、岛津 LCMS – 8030 超快速三重四极杆液质联用仪在相关领域中的分析应用
- 3、如何应对复杂基质中的"瘦肉精"的检测
- 4、如何应对代谢产物鉴定中化合物结构确定的挑战
- 5、不同类型 GCMS 仪器性能特点及用途
- 6、ICP – MS 仪器的基本结构、性能及维护

注:网络会议视频均上传至网络讲堂点播栏目供用户观看.

点播栏目汇集了近千个优质仪器视频,改版后优化了视频分类,目前共有仪器新产品、基础原理、维护保养、操作/数据处理、应用技术/方法标准、实验室管理认证及其它 7 大类,更加便于用户搜索相关视频.另外,我们还对视频的浏览器进行了升级,给用户更加优质的视听体验.

仪器信息网"网络讲堂"栏目更多详情,敬请访问:<http://webinar.instrument.com.cn>

仪器信息网供稿

