

铁显色检测片测定水体中铁

许夏伟, 郜洪文*

(同济大学 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 根据二价铁与邻菲罗啉显色反应的原理, 试验将粉末状的氨基磺酸、邻菲罗啉、盐酸羟胺和乙酸钠依次按 0.2, 0.003, 0.03, 0.3 g 的比例充分混匀后, 用压片机在 5 MPa 压力下压制成直径为 10 mm, 厚度为 0.3~0.4 cm 的试剂片, 专用于环境水体中铁的现场快速检测。使用时, 于 10 mL 水样中投入试剂片一片, 摇动溶液待试剂片溶解完全后 5 min, 在波长 510 nm 处测量其吸光度。用铁标准溶液制作工作曲线, 曲线的线性范围为 0.2~4.0 mg·L⁻¹。方法的检出限(3σ)为 0.07 mg·L⁻¹。对 1.5 mg·L⁻¹ 铁标准溶液进行 6 次重复测定, 计算得其相对标准偏差为 0.57%。应用所提出的方法测定了 3 种水样中的铁量, 所得测定值与国家标准方法的测定值相符。

关键词: 试剂片检测法; 水体; 铁; 邻菲罗啉

中图分类号: O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2013)11-1294-03

Rapid Determination of Iron in Waters with the Reagent Tablet

XU Xia-wei, GAO Hong-wen*

(State Key Lab. of Pollution Control and Resources Exploitation, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on the principle of color reaction of Fe(II) with *o*-phenanthroline, a reagent tablet used specifically for rapid field analysis of water samples for iron contents was prepared and tested. Powdered reagents of sulfamic acid, *o*-phenanthroline, hydroxylamine hydrochloride and sodium acetate with their mass ratio of 0.2 g : 0.003 g : 0.03 g : 0.3 g respectively were mixed thoroughly and pressed into a tablet having its diameter of 10 mm and thickness of 0.3–0.4 cm under a pressure of 5 MPa with a tableting press. When in use, one piece of the tablet was added into 10 mL of water sample, measure the absorbance of the solution at 510 nm 5 min after complete dissolution of the tablet. Standard working curve with linearity range between 0.2 to 4.0 mg·L⁻¹ was prepared by using Fe(III) standard solution. Detection limit (3σ) found was 0.07 mg·L⁻¹, and value of RSD (n=6) found was 0.57% at the concentration of 1.5 mg·L⁻¹ of Fe(III). Three kinds of water samples were analyzed by this method, giving values of Fe-contents in consistency with those obtained by the GB standard method.

Keywords: Testing with reagent tablet; Water; Iron; *o*-Phenanthroline

近年来,我国重金属污染事故频发,如广西龙河镉污染^[1]、云南砷污染^[2]、湘江重金属污染^[3]和陕西凤翔血铅中毒^[4]等。如何对水体中的重金属进行简便、快速的检测是重金属污染防治中亟待解决的问题。

铁是人体和动物的必需元素,但超量摄入会对人体产生毒性^[5],造成潜在危害。目前,测定铁的方法有原子吸收光谱法^[6]、分光光度法^[7]、化学发光法^[8]、极谱法^[9]和流动注射法^[10]等。

为防止污染扩散,减少经济损失、环境破坏和人员伤亡,环境保护监测人员需要在尽可能短的时间内对污染物的种类、污染物的浓度和污染范围及其可能的危害做出判断^[11]。采样量少、准确度和灵敏度较高,监测仪器或装置操作简单、使用便捷、易于携带,是环境保护现场监测发展的趋势。目前较为

收稿日期: 2013-04-23

基金项目: 国家“十二·五”科技支撑计划(2012BAJ24B01)资助

作者简介: 许夏伟(1989—),女,江苏金坛人,硕士研究生,研究方向环境污染现场检测。

* 联系人。E-mail: EMSL@tongji.edu.cn

• 1294 •

成熟的现场检测方法有试纸法^[12]、检测管法^[13]、微型滴定法^[14]和便携式仪器法^[15]等。

邻菲罗啉分光光度法适用于地表水、地下水及废水中铁的测定,方法简单,灵敏度和选择性高,但实验室操作需配制多种溶液,有效期短,且需特定保存条件,不方便在污染现场使用。本工作研制的铁显色检测片以片剂形式一次性加入,具有便携、准确的优点,密封可长期保存,结合便携式分光光度计或色差仪,可实现环境水体铁的现场快速检测。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

S-4100 型紫外-可见分光光度计;HY-15 型台式粉末压片机。

铁标准储备溶液:100 mg·L⁻¹。

盐酸羟胺、无水乙酸钠、邻菲罗啉、聚乙二醇(6000)均分析纯,试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 铁显色检测片的制备

将盐酸羟胺 0.03 g,乙酸钠 0.3 g,邻菲罗啉 0.003 g,氨基磺酸 0.2 g,或按此比例,充分研磨搅拌混合均匀后,称取 0.6 g 放入压片机模具中,在 5 MPa 的压力下,用压片机压成直径为 10 mm,厚度为 0.3~0.4 cm 的片剂。

1.2.2 样品测定

移取样品溶液 10.00 mL 于 10 mL 比色管中,投入一片铁显色检测片,摇动比色管,在检测片充分溶解后显色后 5~15 min 内,用 1 cm 比色皿,以水为参比,于波长 510 nm 处测量其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 检测片组分及用量

试验以邻菲罗啉分光光度法为原理,即亚铁离子在 pH 3~9 的溶液中与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物,在波长 510 nm 处测其吸光度。其中盐酸、盐酸羟胺溶液的作用是还原三价铁离子,乙酸-乙酸钠溶液起缓冲作用,邻菲罗啉溶液与亚铁离子发生显色反应。

试验改变传统光度法为检测片法,用氨基磺酸粉末代替盐酸,并与邻菲罗啉、盐酸羟胺、乙酸钠粉末混合压制成片,改变传统光度法中各试剂分步加入为同时加入一定量待测液中,待粉末完全溶解,溶

液显色后,在 510 nm 处测其吸光度。考虑到药剂投加方式的改变可能影响体系的显色反应,因此以邻菲罗啉分光光度法中各试剂加入量为理论值,在此基础上采用控制变量法,调节组分用量,测定铁标准溶液,以得到最佳显色效果。

固定盐酸羟胺、乙酸钠和氨基磺酸的用量分别为 0.02,0.4,0.2 g。改变邻菲罗啉用量,按试验方法对 10 mL 样品溶液进行测定,结果表明:邻菲罗啉用量大于 0.003 g 后,吸光度变化不大。考虑到邻菲罗啉浓度过高可使空白值增加,试验选择邻菲罗啉用量为 0.003 g。

固定乙酸钠、氨基磺酸和邻菲罗啉的用量分别为 0.4,0.2,0.003 g,改变盐酸羟胺用量,按试验方法对 10 mL 样品溶液进行测定,结果表明:盐酸羟胺用量为 0.03 g 时,吸光度最大,虽高于理论值 0.02 g,但盐酸羟胺在实际水样的测定中除了与铁离子发生反应外,还可消除强氧化剂的干扰,试验选择盐酸羟胺用量为 0.03 g。

固定邻菲罗啉、盐酸羟胺的用量分别为 0.003,0.03 g,改变乙酸钠的用量,按试验方法对 10 mL 样品溶液进行测定,结果表明:乙酸钠用量 0.3 g,氨基磺酸用量 0.2 g 时,吸光度达到最大。试验选择乙酸钠、氨基磺酸的用量分别为 0.3,0.2 g。

2.1.2 压制检测片的压力

按试验方法将盐酸羟胺、乙酸钠、邻菲罗啉、氨基磺酸混合粉末压制成直径为 10 mm 的检测片,若压力过小,检测片易散成粉末,而压力过大时,检测片难以溶解。试验考察了 2~20 MPa 压力下压制的检测片的溶解时间,结果表明:在 2 MPa 压力下压制的检测片易碎裂,在 5 MPa 压力下压制的检测片紧实,且充分溶解所耗时间较短,溶解时间约为 5 min。在大于 5 MPa 压力下压制的检测片紧实,但考虑到压力过大,检测片难以溶解,试验选择压片压力为 5 MPa。

2.1.3 显色时间

由于检测片在投入样品溶液溶解的过程中,已经开始发生显色反应,因此,其测定时间不能确定。为研究显色时间对测定效果的影响,试验选择对标准溶液测定时,在检测片充分溶解后的 0,5,10,15 min 时,分别测量体系的吸光度,结果显示,最佳测定时间是在检测片充分溶解后的 5~15 min 内,期间测定结果的相对误差为 -1.13%~0.60%。试验选择检测片溶解后 5~15 min 内进行测定。

2.1.4 检测片质量

为了使检测片稳定保存,试验将邻菲罗啉用惰性试剂包裹并与其它试剂分层压片:Ⅰ层为0.003 g 邻菲罗啉和0.1 g 聚乙烯比咯烷酮 K-30,Ⅱ层为0.03 g 盐酸羟胺、0.3 g 乙酸钠和0.2 g 氨基磺酸。在实际称量以及未来批量化生产的机械操作中,可能会产生单片质量的增减,为考察其质量增减对测定效果产生的影响,分别取Ⅰ层0.05~0.15 g、Ⅱ层0.4~0.6 g 粉末分层压制成片并测定1.00 mg·L⁻¹铁标准溶液,其测定结果的相对误差为-0.69%~0.60%。因此,当检测片质量Ⅰ层在0.05~0.15 g,Ⅱ层在0.4~0.6 g 范围内变化时,均能实现对铁的准确测定。

2.2 工作曲线与检出限

按试验方法对0,0.20,0.50,1.00,2.00,3.00,4.00 mg·L⁻¹铁标准溶液进行测定,结果表明:铁的质量浓度在0.2~4.0 mg·L⁻¹范围内符合比耳定律,线性回归方程为 $y=0.2118x-0.0061$,相关系数为0.9991。使用检测片,对试剂空白进行21次测定,按IUPAC规定方法计算铁的检出限(3σ)为0.07 mg·L⁻¹。

2.3 精密度

按试验方法对1.5 mg·L⁻¹铁标准溶液进行6次平行测定,测定值的相对标准偏差为0.57%。说明该检测片有较高的灵敏度和精密度。

2.4 样品分析

按试验方法和国家标准方法(邻菲罗啉分光光度法)对某铜业废水(稀释200倍)、地窖水和生活污水进行分析,结果见表1。

表1 水样品中铁的测定结果(n=3)

Tab. 1 Results of det'n. of iron in water samples

样品	测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)		加标量 ρ/(mg·L ⁻¹)	回收量	回收率 /%
	检测片法	国标法			
铜业废水	1.099	1.108	1.00	1.00	100
地窖水	0.967	0.818	1.00	0.992	99.2
生活污水	0.696	0.668	0.500	0.520	104

由表1可知:本法与国标法的测定结果相符,加标回收率在99.2%~104%之间,表明该方法可靠,可用于实际水体中铁的检测。

2.5 检测片的稳定性

为延长检测片保质期,采用如下方法进行处理:先将熔化的聚乙二醇4000和邻菲罗啉混匀,冷却后研磨成粉末和聚乙烯比咯烷酮 K-30 混匀,得到混

合粉末Ⅰ;再将盐酸羟胺、乙酸钠、氨基磺酸混合,得到混合粉末Ⅱ;将混合粉末Ⅰ、Ⅱ依次放入压片机,压制成双层片,再使用泡罩机进行包装封存。将显色剂进行包裹并与其他试剂分层,以避免显色剂与其他试剂互相渗透接触发生反应而失效。将检测片保存10,20,30,60,90,120,150d,对1.00 mg·L⁻¹铁标准溶液进行检测,误差小于5%,说明检测片可稳定五个月。

检测片法测定多种水体中铁的结果与国标法的测定结果相符,表明测定效果准确可靠,且具备以下特点:①可长期大量储备,使用时省去多种溶液的配制,该法仅需在液体中直接投加检测片剂,摇动使检测片充分溶解5 min后即可测定,提高了检测效率;②试剂来源广泛,价格低廉,产品为片剂,易于实现批量生产;③配合便携式分光光度计或色差仪,可进行多种环境水体中铁的现场检测。

参考文献:

- [1] 邓玉良. 镉的应用和镉污染[J]. 化学世界, 2012(11): 702-704.
- [2] 金雪莲,任婧,夏峰. 我国河流湖泊砷污染研究进展[J]. 环境科学导刊, 2012,31(5):26-31.
- [3] 刘耀驰,高栗,李志光,等. 湘江重金属污染现状、污染原因分析与对策探讨[J]. 环境保护科学, 2010,36(4):26-29.
- [4] 马可. 环境事件背后的制度体认和责任考量-从凤翔血铅事件切入[J]. 贵州社会科学, 2011,260(8):95-98.
- [5] 宣亚文,武文. 分光光度法测定工业废水中的铁[J]. 光谱实验室, 2011,28(3):1560-1562.
- [6] 陈京京,陈静,卞卫东. 火焰、石墨炉原子吸收法测定自来水中微量铁[J]. 中国资源综合利用, 2011,29(12):35-37.
- [7] 王文元,吴瑕. 愈创木酚催化光度法测定痕量铁[J]. 理化检验-化学分册, 2011,47(6):633-635.
- [8] 陈林英. 化学发光法测定己内酰胺中的痕量铁[J]. 化工技术与开发, 2010,39(8):45-46.
- [9] 宗水珍,钱小英,陈俊. 示波极谱法连续测定太湖流域大米中锌、铁、锰、铜、铅、镉含量[J]. 常熟理工学院学报, 2008,22(8):51-57.
- [10] 米建萍,黎源倩,邹晓莉,等. 二极管阵列检测-流动注射分光光度法同时测定食品中铁铜钴[J]. 光谱学与光谱分析, 2007(6):1188-1191.
- [11] 刘耀龙,陈振楼,毕春娟,等. 中国突发性环境污染事故应急监测研究[J]. 环境科学与技术, 2008,31(12):116-120.

(下转第1304页)

表 2 苯甲酸和邻苯二甲酸氢钾双组分混合物的分析误差试验

Tab. 2 Test for analytical error of binary mixture of benzoic acid and potassium hydrogen phthalate

样号	组分	真实值 $w/\%$	FT-MIR		二阶导数红外光谱法	
			预测值 $w/\%$	$R_{rp,i}$ $/\%$	预测值 $w/\%$	$R_{rp,i}$ $/\%$
1	苯甲酸	0.40	0.43	7.5	0.41	2.5
	邻苯二甲酸氢钾	0.90	0.85	-5.6	0.86	-4.4
2	苯甲酸	0.48	0.53	9.0	0.50	4.2
	邻苯二甲酸氢钾	0.66	0.71	6.9	0.69	4.5
3	苯甲酸	0.52	0.49	-6.0	0.50	-3.8
	邻苯二甲酸氢钾	0.73	0.77	5.4	0.76	4.1
4	苯甲酸	0.44	0.40	-8.7	0.42	-4.5
	邻苯二甲酸氢钾	0.85	0.90	6.1	0.88	3.5

参考文献:

[1] KAPPLERA B, TUCHBREITER A, FALLERB D, et al. Real-time monitoring of ethene/1-hexene copolymerizations; determination of catalyst activity, copolymer composition and copolymerization parameters[J]. Polymer, 2003,44:6179-6186.

[2] DU Yi-shing, HU Chang-chi, KAO Chen-shan, et al. Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation[J]. Thermochimica Acta, 1996,285:67-79.

[3] NOMEN R, SEMPERE J, AVILLES K. Detection and characterisation of water alcohol hydrates by on-line FTIR using multivariate data analysis[J]. Chemical Engineering Science, 2001,56:6577-6588.

[4] JAAP V D, WEERD S, KAZARIAN G. Combined approach of FTIR imaging and conventional dissolution tests applied to drug release[J]. Journal of Controlled Release, 2004,98:295-305.

[5] YOKOYAMAN Y, ISHIGURO R, MAEDA H, et al. Quantitative analysis of protein adsorption on a planar surface by Fourier transform infrared spectroscopy: lysozyme adsorbed on hydrophobic silicon-containing polymer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003,68:23-32.

[6] 陈闯军,程翼宇,刘雪松. 用局部拟合主成分回归计算光度分析法测定黄连生物碱[J]. 化学学报, 2003,61(10):1623-1627.

[7] RICHARDS S, ROPIC M, BLACKMOND D, et al. Quantitative determination of the catalysed asymmetric transfer hydrogenation of 1-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisoquinoline using in situ FTIR and multivariate curve resolution[J]. Anal Chim Acta, 2004,519:1-9.

[8] BROWN C, LYNCH P, OBREMSKI R, et al. Matrix representations and criteria for selecting analytical wavelengths for multicomponent spectroscopic analysis[J]. Anal Chem, 1982,54:1472-1479.

[9] 陈洁梅,潘涛,陈星旦. 二阶导数光谱预处理在用 FT-IR/ATR 方法定量测定葡萄糖-6-磷酸和果糖-6-磷酸中的应用[J]. 光学精密工程, 2006,14(1):1-7.

[10] GORRY P A. General least-squares smoothing and differentiation by the convolution (Savitzky-Golay) method[J]. Anal Chem, 1990,62:570-573.

[11] SAVITZKY A, GDLAY M J E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures[J]. Anal Chem, 1964,36:1627-1639.

[12] 齐小明,张录达,杜晓林,等. PLS-BP 法近红外光谱定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2003,23(5):870-872.

(上接第 1296 页)

[12] 段博,袁斌,吕松. 试纸法快速检测水中重金属铬[J]. 工业水处理, 2008,28(10):68-70.

[13] 王玲玲,王媛媛,王盈,等. 检测管法与纳氏试剂光度法测定氨氮的比较研究[J]. 环境科学导刊, 2012,31(1):101-103.

[14] 王俊,夏平洋. 微型滴定法检测水的硬度[J]. 咸宁学院学报, 2010,30(6):85-86.

[15] 王纪华,韩平,陆安祥,等. 重金属快速测定方法与仪器研发应用[J]. 农产品质量与安全, 2012(1):48-52.