

流动注射分光光度法测定水的总硬度

王林芹¹, 洪陵成^{1,2}, 石宁宁², 蒋春刚¹

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 南京德林环保仪器有限公司, 江苏 南京 210001)

摘要 :以铬黑 T 溶液为显色剂,在碱性条件下,利用流动注射技术及分光光度法实现了对水的总硬度的自动检测。对流动注射系统的反应条件进行优化,在波长 520 nm、载流液流速 0.8 mL/min、反应管长 250 cm、采样环 25 cm、显色剂浓度 0.02% 时得到最大吸光值。线性范围为 5 ~ 500 mg/L,回收率为 96.8% ~ 104.0%。

关键词 :流动注射;水质硬度;分光光度法

中图分类号 :X830.2 **文献标识码** :B **文章编号** :1004-693X(2009)04-0061-03

Measuring total hardness of water by flow injection spectrophotometry

WANG Lin-qin¹, HONG Ling-cheng^{1,2}, SHI Ning-ning², JIANG Chun-gang¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Nanjing Delin Environmental Instruments Co., Ltd., Nanjing 210001, China)

Abstract :Using eriochrome black T solution as the color reagent, a method of automatic detection of the total water hardness was realized through flow injection spectrophotometry under alkaline conditions. The reaction conditions of the flow injection system were optimized. The maximum absorbance was reached when the wave length was 520 nm, the flow velocity was 0.8 mL/min, the length of the reaction pipe was 250 cm, the length of the sampling ring was 25 cm, and the concentration of the color reagent was 0.02%. The linear measuring range was 5 ~ 500 mg/L and the recovery rate was 96.8% ~ 104.0%.

Key words :flow injection; total hardness of water; spectrophotometry

测定水的硬度的方法有偶氮氯磷 I 光度法^[1]、酸性铬蓝 K 分光光度法^[2]、4—甲基偶氮胂 III 光度法^[3]等。这些方法都是对水样中钙、镁离子的单一测定或分别测定,应用于水硬度的自动检测,达不到简便快速的要求。研究表明:在一定条件下,铬黑 T 与钙、镁形成的络合物具有相同的最大吸收波长,并且在 pH 值为 11.6 时 ϵ_{Mg} 和 ϵ_{Ca} 基本一致^[4]。由此建立了一种测定水的总硬度的流动注射方法,该方法简便、快速、灵敏度高,适用于自来水和饮用水硬度的自动测定。

1 试验部分

1.1 主要试剂和仪器

1.1.1 试剂

a. Ca^{2+} 标准溶液(0.100 0 mol/L):准确称取于

105 ~ 110℃干燥至恒重的基准 $CaCO_3$ 10.710 8 g,溶于 40 mL 6 mol/L 盐酸中,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度线,摇匀。

b. Mg^{2+} 标准溶液(0.100 0 mol/L):准确称取于 800℃灼烧至恒重的基准 MgO 4.030 4 g,溶于 50 mL 6 mol/L 盐酸中,移入 1 L 容量瓶,用水稀释至刻度线,摇匀。

c. 钙、镁混合标准溶液(总浓度 0.100 0 mol/L):钙、镁标准溶液等摩尔混合,该溶液硬度为 10 000 mg/L,用水稀释。本文中硬度的表示以 $CaCO_3$ 质量为标准,即 1 mmol/L 的钙、镁总量相当于 100.1 mg/L 以 $CaCO_3$ 表示的硬度。

d. 0.05% EBT 显色剂溶液:分别称取 0.5 g 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟氨,溶于适量无水乙醇溶液中,加入 30 mL 浓氨水,移入 1 L 容量瓶中,用水稀释至刻度

线 摇匀。使用时根据所需浓度进行稀释。

1.1.2 仪器

S54 紫外-可见分光光度计 ;六通注入阀(南京德林环保仪器有限公司);三通排空阀(南京德林环保仪器有限公司);耐高压不留存气泡流通池(南京德林环保仪器有限公司);蠕动泵(南京德林环保仪器有限公司);松下 FPG-C32TH 型可编程控制器 (PLC)。

1.2 实验流程

自行组装的 FIA 装置流程如图 1 所示。当阀 V6 和阀 V7 位于取样态位置时 ,样品由蠕动泵注入 采样环。当 2 个阀切换到测量态位置时 ,EBT 显色剂溶液作为载流液由蠕动泵泵入 ,混合液在反应管中反应后进入流通池 ,根据反应颜色变化引起吸光度的不同 ,从而引起负峰 ,PLC 自动记录。

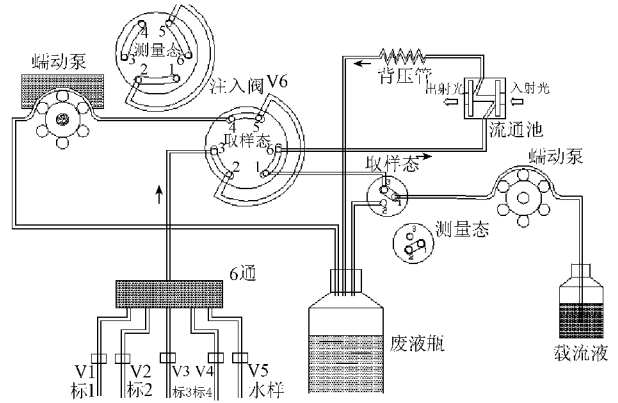


图 1 FIA 装置流程

2 结果与讨论

本实验中影响因素虽很多 ,但主要是 EBT 浓度、反应管长、采样环长度、流速等。为使测定结果具有较高的精确度和准确性 ,必须选择合适的测定条件。

2.1 检测波长的选择

在碱性介质(pH 值为 11.6)中 ,铬黑 T 显色剂与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子迅速反应生成紫红色络合物。以试剂空白为参比溶液 ,在分光光度计上测量不同波长下 EBT 溶液与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的络合物 ,结果见图 2。由图 2 可以看出 ,最大的吸收波长位于 520nm 处 ,因此选择 520 nm 为测定波长。

2.2 载流液流速的选择

采用质量分数为 0.01% 的 EBT 显色剂、质量浓度为 100 mg/L 的 CaCO_3 标样液、20 cm 的采样环 ,改变蠕动泵流速 ,分别测定了长 75 cm、150 cm、400 cm 的反应管长度下吸光度随载流液流速的变化情况。由实验知 :反应管较短时 ,吸光度随载流液流速增加而增加 ,表明此种情况下显色反应不完全 ,需要增加

反应管长度。当反应管长度为 4 m、载流液流速为 0.8 mL/min 时 ,吸光度最大 ,故本实验选该流速为载流液流速。

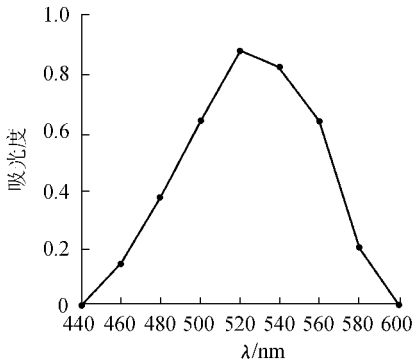


图 2 波长与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 络合物吸光度关系

2.3 采样管长度的影响

在相同条件下改变采样管长度 ,测定了吸光度随采样管长度的变化情况(图 3)。由图 3 可见 ,采样管长度在 20 ~ 40 cm 范围吸光度较大 ,本实验采用 25 cm。

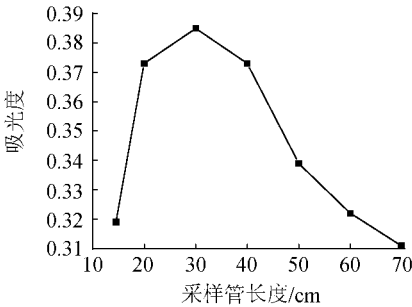


图 3 吸光度随采样管长度的变化

2.4 反应管长度的选择

在相同条件下 ,分别测定了不同反应管长度下吸光度的变化情况(图 4)。由图 4 可见 ,反应管长度在 160 ~ 420 cm 时吸光度较大 ,本实验选择 250 cm 反应管。

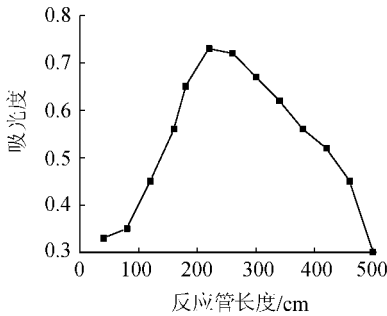


图 4 吸光度随反应管长度的变化

2.5 EBT 显色剂浓度的选择

在相同条件下 ,分别测定了 EBT 显色剂的浓度对吸光度的影响(图 5)。本实验选择 EBT 质量分数为 0.02%。

2.6 线性范围、相关系数及检出限(DL)

按照实验方法配置一系列标准溶液 ,在不同的

线性范围分别作标准曲线 ,计算用的线性方程、相关系数(表 1)。

配制 $\rho = 10\text{ mg/L}$ 的 CaCO_3 标样液连续测定 7 次数据 ,见表 2。

根据公式 $DL = 3.143\delta$,可得 $DL = 1.66\text{ mg/L}$ 。

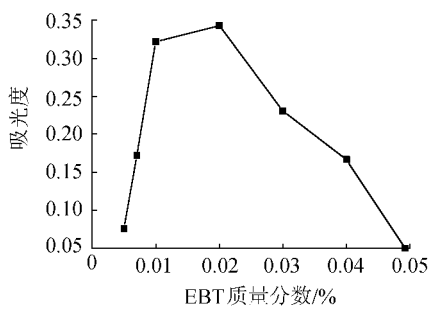


图 5 吸光度随 EBT 显色剂质量分数的变化

表 1 分光光度法测定水的总硬度的线性范围及相关系数

线性范围	线性方程	相关系数
$\rho = 0 \sim 100\text{ mg/L}$	$Y = 0.04073 + 9.79336 \times 10^{-4} X$	0.99991
$\rho = 50 \sim 500\text{ mg/L}$	$Y = 0.06669 + 7.30638 \times 10^{-4} X$	0.99997

表 2 检出限实验测定值 mg/L

测 次							均值	标准 偏差 δ
1	2	3	4	5	6	7		
5.5	5.3	5.8	4.3	4.6	5.4	5.1	5.1	0.53

2.7 精密度实验

对高、中、低 3 种浓度的标准溶液各测 7 次 ,并计算其标准偏差和相对标准偏差 ,结果见表 3。

表 3 水的总硬度精密度实验结果

样品 序号	各次测定值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)							均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	δ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对 标准 偏差/%
	1	2	3	4	5	6	7			
1	461.2	457.7	442.6	445.3	459.1	438.9	466.7	453.1	10.6	2.35
2	102.7	105.2	98.1	102.9	102.8	97.4	96.1	100.7	3.5	3.45
3	15.8	14.8	15.2	16.1	14.1	14.7	15.6	15.2	0.7	4.62

由表 3 可见 ,使用本法检测水中的总硬度对同一样品多次测定值的标准偏差和相对标准偏差都较小 ,有较好的重现性和精密度。

2.8 样品分析及加标回收实验

取不同的自来水样 3 种 ,利用本实验建立的流动注射系统对其硬度进行测量 ,并按标准加入法进行回收实验 ,实验结果见表 4。加标回收试验相对标准偏差在 96.8% ~ 104.0% 之间 ,结果证明该法准确、可靠。

表 4 样品加标回收实验结果

样品 序号	初始值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/%
4	47.2	5.0	52.4	104.0
5	243.7	50.0	292.1	96.8
6	364.5	50.0	416.3	103.6

3 结 论

该流动注射系统分析流路和操作简单 ,取样少 ,测定速度快 ,灵敏度及准确度高 ,能较好地实现水硬度的自动在线监测。

参考文献 :

[1] 阎吉昌 ,徐书绅 .环境分析[M].北京 :化学工业出版社 ,2002 520-522.
[2] 王伟 .酸性铬蓝 K 分光光度法测定水的硬度[J].宁波化工 ,2000(2) 32-35.
[3] 聂天明 ,樊学忠 .4—甲基偶氮胂Ⅲ 光度法与钙、镁显色反应及其应用的研究[J].冶金分析 ,1995 ,15(4) :1-4.
[4] 刘文明 .络黑 T 光度法测定水的硬度[J].理化检验 :化学分册 ,2000 36(9) 426-427.
[5] JAVIER S. Determination of calcium and total hardness in natural waters using a potentionmetric sensor array[J]. Analytical Chimica Acta ,2002 464 89-98.
[6] 王照丽 ,张新申 .自动参比流动注射分析法测定铬粉 Fe (Ⅲ) 中的研究[J].皮革科学与工程 ,2004 ,14(2) 5-17.

(收稿日期 2008-03-17 编辑 :傅伟群)

· 简讯 ·

“ 2009 水资源与可持续发展高层论坛 ”将在武汉举行

“ 2009 水资源与可持续发展高层论坛 ”将于 2009 年 9 月 22 ~ 24 日在武汉大学举行。本次论坛将由中国工程院和水利部联合主办 ,中国工程院土木、水利与建筑工程学部、武汉大学、中国水利学会、长江水利委员会承办。本次论坛旨在通过这一高层平台 ,汇集相关领域专家、学者和广大水利科技工作者 ,交流各国在水资源开发利用和保护方面的经验 ,深化对水资源与社会经济可持续发展之间关系的理解 ,探讨水资源与可持续发展方面的学术、工程技术、管理以及政策等问题。

本次论坛的主题是 “ 水资源与可持续发展 ”。论坛将设置 4 个议题 :①水资源时空变异及其配置 ,包括分布式水文模型 ,气候变化及人类活动影响下的水资源变化 ,水资源配置与可持续发展 ;②农业水资源高效可持续利用 ,包括农业用水效率 ,控制排水、湿地及其环境效应 ,参与式灌溉管理体制 ;③流域管理与河流健康 ,包括水土保持与泥沙治理 ,水体营养负荷与富营养化 ,经济发展与河流健康 ;④水能资源开发与环境保护 ,包括大坝的环境及生态效应 ,水能资源的可持续开发 ,多目标水库的平衡利用。

(编辑部供稿)