

流动注射氯化亚锡还原光度法测定水中总磷

王庆霞, 苏苓, 黄晓菊

(徐州建筑职业技术学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 建立了流动注射氯化亚锡还原光度法测定水中总磷的方法。改进了氯化亚锡的配制方法, 优化了试验条件, 方法检出限为 0.02 mg/L, 精密度与准确度均符合要求。应用该方法测定天然水样, 分析速度加快, 结果令人满意。

关键词: 流动注射; 氯化亚锡; 分光光度法; 总磷; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)03-0021-02

Determination of Total Phosphate in Water Sample by Flow Injection Tin Chloride Reduction Spectrophotometry

WANG Qing-xia SU Ling HUANG Xiao-ju

(Xuzhou Vocational College of Architectural Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008 China)

Abstract A method for determination of total phosphate in water sample by using flow injection spectrophotometry and modification the preparation of Tin Chloride was described in this paper. Moreover, effects of concentration of reagents and other condition had been investigated. The detection limit was 0.02 mg/L. The proposed method was successfully applied to the analyses of several natural waters.

Key words Flow injection; Tin Chloride; Spectrophotometry; Total Phosphate; Water quality

氯化亚锡还原光度法^[1]测定总磷灵敏度低, 手工操作费时费事, 而且氯化亚锡很不稳定, 只能保存一周, 不利于样品的批量连续分析。基于氯化亚锡还原性强、显色时间短的特点, 采用流动注射分析技术 (FIA)^[2], 自动准确地控制注样体积、混合方式和留存时间, 可提高分析灵敏度、精密度和速度。配制氯化亚锡试剂时加入适量丙三醇^[3], 经试验证明至少可稳定两个月以上。应用该方法测定河水、湖水样品中的总磷, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

FA-3110型流动注射仪 (北京吉天仪器有限公司); UV-2300型紫外可见分光光度计 (上海天美科学仪器有限公司)。

50 mg/L磷标准溶液: 称取经 110 °C 干燥 2 h 并于干燥器中冷却的磷酸二氢钾 (KH₂PO₄) 0.2197 g 溶于水, 加 5 mL 50% 硫酸溶液, 定容于 1 000 mL 容量瓶中; 显色剂 R₁ (12 g/L 钼酸铵

- 1.0 mol/L H₂SO₄): 称取 6.0 g 钼酸铵 [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] 溶于 100 mL 水, 另取 27 mL 浓硫酸缓缓加入 200 mL 水中, 待冷却后, 将钼酸铵溶液在搅拌下注入硫酸溶液中, 加水稀释至 500 mL, 贮存在棕色玻璃瓶中, 置于冷处可保存一个月; 还原剂 R₂: 称取 2.0 g 氯化亚锡 (SnCl₂·2H₂O), 加 10 mL 浓盐酸完全溶解, 稍加热, 得透明溶液, 再加 30 mL 水和 40 mL 丙三醇, 稀释至 100 mL, 加一粒金属锡粒, 置暗冷处至少可稳定两个月以上, 临用前稀释 40 倍得 0.5 g/L 氯化亚锡使用液; 载流 C: 二次蒸馏水; 所用试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

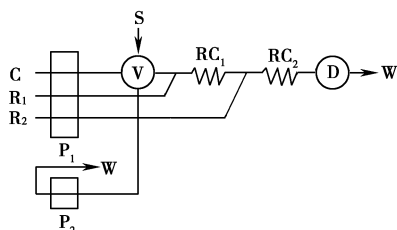
1.2 试验方法

收稿日期: 2006-01-19 修订日期: 2006-04-04

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目 (05KJD150219); 徐州建筑职业技术学院青年科研基金资助项目 (JYA₃04-06)

作者简介: 王庆霞 (1962-), 女, 辽宁抚顺人, 实验师, 本科, 从事分析化学教学及自动分析方法的应用研究。

FIA 流路见图 1。将载流 C、显色剂 R₁、还原剂 R₂ 和试样 S 注入流动系统, 启动程序。蠕动泵先转动 16 s 使试样充满 100 μL 采样环, 采样泵自动换位, 再控制蠕动泵转动 14 s 样品在载流载带下, 与显色剂 R₁ 在反应管 RC₁ 中汇合, 再与还原剂 R₂ 在反应管 RC₂ 中汇合, 反应生成蓝色溶液, 于 700 nm 波长处测定吸光值, 排出废液。每 30 s 自动分析一次, 样品分析速度达 120 个/h。



P₁、P₂——蠕动泵; V——采样阀; D——检测器;
RC₁、RC₂——反应管; C——载流; R₁——显色剂;
R₂——还原剂; S——试样; W——废液

图 1 FIA 流路

2 结果与讨论

2.1 钼酸铵溶液质量浓度的影响

钼酸铵溶液的质量浓度不仅影响测定灵敏度, 而且影响线性。分别试验 6 g/L、8 g/L、10 g/L、12 g/L、14 g/L、16 g/L 钼酸铵溶液的影响, 结果表明 12 g/L 钼酸铵溶液效果最佳。

2.2 酸度的影响

溶液酸度对蓝色络合物的形成影响很大, 试验表明硫酸的终浓度为 0.2 mol/L~0.3 mol/L 时显色最佳。配制显色剂钼酸铵溶液时加入 27 mL 浓硫酸 (浓度约 1.0 mol/L), 可获得最大吸光值。

2.3 丙三醇的作用

氯化亚锡溶液易被空气氧化, 丙三醇可以减慢空气对其的氧化作用。采用氯化亚锡-40% 丙三醇溶液, 对含磷 0.4 mg/L 的 KH₂PO₄ 标样进行两个月的间断测定, 吸光值仅降低 1.6%。试验还发现, 加入适量丙三醇可以消除反应管壁和流通式比色皿对钼蓝的吸附, 使基线走直。

2.4 氯化亚锡溶液质量浓度的影响

氯化亚锡溶液质量浓度过低, 体系灵敏度不够, 过高又使空白值增大, 基线漂移。试验表明, 使用 0.5 g/L 氯化亚锡-丙三醇溶液效果最佳。

2.5 载流流量与反应管长度的选择

由于体系反应速度较慢, 不宜采用大流量, 故显色剂 R₁ 和还原剂 R₂ 的流量均控制为 0.6 mL/min, 而载流流量过小会使试样分散程度增大, 降低灵敏度。试验表明, 选择载流流量为 1.2 mL/min, 反应管 RC₁ 和 RC₂ 长度分别为 30 cm 和 120 cm 为宜。

2.6 工作曲线、检出限与精密度

在选定的试验条件下, 测定 0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.8 mg/L、1.6 mg/L 标准系列的吸光值, 回归方程为 $A = 0.2318C + 0.0059$, 相关系数 $r = 0.9997$ 。连续测定试剂空白 11 次, 按 3 倍标准偏差计算检出限为 0.02 mg/L。连续测定 0.4 mg/L 磷标准溶液 11 次, RSD 为 0.7%。

2.7 准确度

使用该方法对国家标准物质研究中心标样 GBW (E) 080435 的测定结果为 0.997 mg/L ($n = 5$), 在保证值 (1.000 ± 0.013) mg/L 范围内。将采集的水样加硫酸酸化至 pH ≤ 1, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 滤液经过硫酸钾消解^[4]后, 用该方法测定, 并进行加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 水样测定及加标回收试验结果 ($n = 5$)

水样	测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD / %	回收率 / %
河水 1	0.581	0.5	102
河水 2	0.426	0.7	97.6
湖水	0.139	0.8	98.2

3 结语

改进氯化亚锡的配制方法, 利用流动注射分析技术测定水中总磷, 不仅节省了人力物力, 提高了工作效率, 而且方法灵敏度、精密度、准确度均令人满意, 具有一定的推广应用价值。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 285-286.
- [2] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 钟琼, 阿丽娅, 王惠, 等. 氯化亚锡还原光度法测定总磷的改进 [J]. 油气田环境保护, 2003, 13(1): 40-42.
- [4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 244.