

结晶紫 - 聚乙烯醇体系分光光度法测定水中溶解氧

沙鸥^{1,2}, 许兴友^{1,2}, 马卫兴^{1,2}, 郭妍³, 龚强¹

(1 淮海工学院化学工程学院, 江苏 连云港 222005; 2 江苏省海洋生物技术重点实验室, 江苏 连云港 222005; 3 连云港金兆水务有限公司, 江苏 连云港 222005)

摘要: 在碘量法测定水中溶解氧的基础上, 利用 I_2^- 与结晶紫在聚乙烯醇存在下结合成电中性的离子缔合物, 以碘酸钾为标准溶液, 与过量碘化钾反应生成碘, 加入结晶紫后在 550 nm 处有最大吸收的原理测定水中溶解氧, 优化了试验条件, 考察了共存离子的干扰。方法在 0.002 7 mg/L ~ 0.55 mg/L 范围内符合比尔定律, 检出限为 0.001 1 mg/L, 蒸馏水平行测定的 RSD ≤ 0.2%, 加标回收率为 100% ~ 101%, 实际水样测定与碘量法和溶解氧测定仪结果一致。

关键词: 溶解氧; 结晶紫; 聚乙烯醇; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)05-0042-04

Determination of DO in Water by $IO_3^- - I^-$ -Crystal Violet-Polyvinyl Alcohol Spectrophotometry

SHA Ou^{1,2}, XU Xing-you^{1,2}, MA Wei-xing^{1,2}, GUO Yan³, GONG Qiang¹

(1 School of Chemical Engineering, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005 China; 2 Jiangsu Key Laboratory of Marine Biotechnology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005 China; 3 Lianyungang Jinzhao Water Co. Ltd., Lianyungang, Jiangsu 222005 China)

Abstract The method was established for determining dissolved oxygen in water by $IO_3^- - I^-$ -crystal violet-PVA spectrophotometry. A ion-association complex (maximum absorbance at 550 nm) was formed after the reaction of I_2^- and crystal violet to determine DO in water. Test conditions were optimized and interference of co-existence ions were observed to produce following results: Beer's law was obeyed at the DO concentration from 0.002 7 mg/L to 0.55 mg/L; the detection limits 0.001 1 mg/L; RSD of distilled water parallel samples ≤ 0.2%; the recoveries of spiked samples from 100% to 101%; water samples detection results in agreement with those results of Winkler method and dissolved oxygen meter method.

Key words Dissolved oxygen; Crystal violet; Polyvinyl alcohol; Spectrophotometry; Water quality

溶解氧 (Dissolved oxygen, DO) 指溶解于水中的分子态氧, 是水体与大气平衡或经化学、生物化学反应后存在于水体中的氧。溶解氧是维持水生生物生存的基本条件, 其测定在化学工业、临床医学、工业处理、环境监测、生态及食品卫生等领域具有重要意义。目前溶解氧的测定通常采用碘量法 (即 Winkler 法)^[1-3] 和氧电极法等^[4-9], 分光光度法的相关报道较少^[10-11]。今依据碘量法析出碘, 利用 I_2^- 与结晶紫在 H_2SO_4 -聚乙烯醇 (PVA) 介质中反应生成离子缔合物, 采用分光光度法测定水中溶解氧, 操作简便, 结果准确。

1 试验

1.1 方法原理

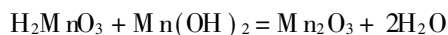
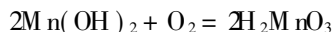
在水中加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液, 生成氢氧化锰沉淀, 此时氢氧化锰性质极不稳定, 迅速与

收稿日期: 2009-02-08 修订日期: 2009-08-12

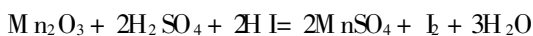
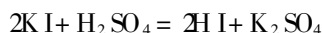
基金项目: 江苏省高校自然科学基金研究计划基金资助项目 (05KJB150003); 江苏省海洋生物技术重点实验室基金资助项目 (2005HS010); 淮海工学院自然科学基金研究基金资助项目 (Z2007045)

作者简介: 沙鸥 (1979-), 女, 江苏扬州人, 讲师, 硕士, 从事环境监测分析及分析化学教学与研究。

水中溶解氧化合成三氧化二锰:



加入浓硫酸,使已固定的溶解氧(以 Mn_2O_3 的形式存在)与溶液中的碘化钾发生反应而析出碘:



以碘酸钾为溶解氧标准溶液,与过量碘化钾反应生成碘,利用 I_2 与结晶紫在 PVA 介质中结合成电中性的离子缔合物,且于 550 nm 处有最大吸收的原理测定水中溶解氧。

将待测水样经碘量法处理固定溶解氧后,取一定体积加入结晶紫,溶液吸光值明显增加。根据氧化还原反应转移电子数: $2I^- \rightarrow O_2$, $IO_3^- \rightarrow 3I^-$, 推出 $IO_3^- \rightarrow 1.5O_2$, 即 1×10^{-3} mol/L 碘酸钾标准溶液相当于 48 mg/L O_2 。

1.2 主要仪器与试剂

UV-2501PC 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司; Sension-8 型溶解氧测定仪,美国 Hach 公司。

10.0 mg/L 碘酸钾标准溶液(相当于 $2.74 \text{ mg/L } O_2$); 0.02 mol/L 碘化钾溶液; 5×10^{-4} mol/L 结晶紫溶液; 10 g/L PVA 溶液; 0.9 mol/L 碱性碘化钾溶液(其中氢氧化钠浓度为 12.5 mol/L); 0.05 mol/L 硫酸锰溶液; 6 mol/L 硫酸锰溶液; 0.5 mol/L 硫酸溶液。

1.3 试验方法

1.3.1 工作曲线绘制

吸取一定体积碘酸钾标准溶液于 10 mL 具塞比色管中,依次加入碘化钾溶液、硫酸溶液、0.05 mol/L 硫酸锰溶液、结晶紫溶液和 PVA 溶液各 1.0 mL,用蒸馏水稀释至刻度,混匀后于暗处静置 10 min,在 550 nm 波长下,用 1 cm 玻璃比色皿,以试剂空白为参比,测定溶液吸光值,以吸光值对应质量浓度绘制工作曲线。

1.3.2 样品测定

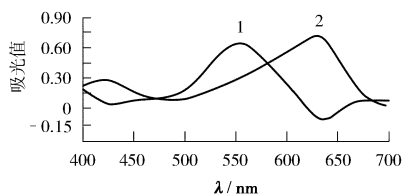
取一定体积待测水样于溶解氧瓶中,将吸管插至液面下,加入 1 mL 6 mol/L 硫酸锰溶液和 2 mL 碱性碘化钾溶液,盖好瓶盖,颠倒混合数次,静置。待棕色沉淀物降至瓶内一半时,再颠倒混合一次。待沉淀物下降到瓶底,打开瓶塞,立即用吸管插入液面下加入 2 mL 浓硫酸,盖好瓶塞,颠倒混合摇

匀,至沉淀物全部溶解,置于暗处 5 min,即得待测样液。准确移取一定体积样液于 10 mL 比色皿中,测定吸光值,由工作曲线计算溶解氧质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱曲线

准确吸取 10.0 mg/L 碘酸钾标准溶液 1.0 mL 置于 10 mL 比色管中,依次加入碘化钾溶液、硫酸溶液、0.05 mol/L 硫酸锰溶液、结晶紫溶液和 PVA 溶液各 1.0 mL,用蒸馏水稀释至刻度,充分摇匀后静置 10 min 待测,同时制作相应的试剂空白。于不同波长下测定吸光值,绘制吸收光谱曲线,见图 1。由图 1 可见, IO_3^- 加入后,结晶紫与 I_2 形成的离子缔合物最大吸收波长位于 550 nm,故该试验选择 550 nm 为测定波长。



1— IO_3^- - I_2 -结晶紫-PVA(试剂空白); 2— I_2 -结晶紫-PVA(水空白)。

图 1 吸收光谱曲线

2.2 试剂用量

按试验方法,分别考察了碘化钾、硫酸锰、结晶紫和 PVA 用量对体系显色的影响,见图 2—图 5。试验结果表明,上述溶液各加入 1.0 mL 时,体系吸光值较大且基本稳定。

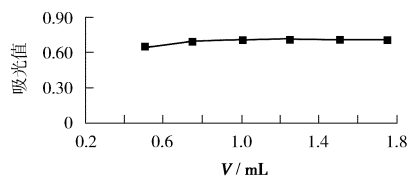


图 2 碘化钾用量对显色的影响

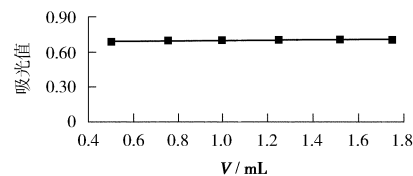


图 3 硫酸锰用量对显色的影响

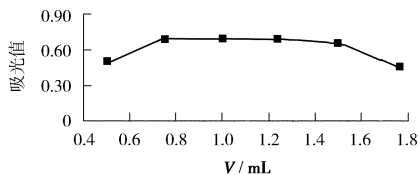


图 4 结晶紫用量对显色的影响

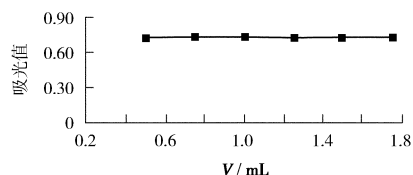


图 5 PVA 用量对显色的影响

2.3 酸度的影响

按试验方法, 分别考察了磷酸、硫酸、硝酸、盐酸对体系显色的影响, 结果表明, 加入 0.5 mol/L 硫酸溶液 1.00 mL~1.75 mL 时, 体系吸光值较大且基本稳定, 该试验选择加入 1.0 mL。硫酸用量对显色的影响见图 6。

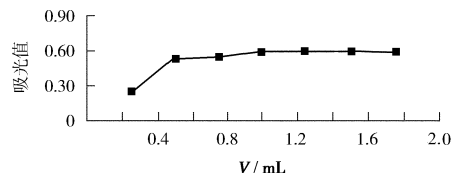


图 6 硫酸用量对显色的影响

2.4 显色时间的选择

I⁻ 在酸性介质和光作用下, 能缓慢氧化而析出 I₂。将酸化后的水样密闭放置, 考察反应时间对体系显色的影响, 结果表明, 室温放置 10 min 后, 显色趋于稳定, 且于 50 min 内无明显变化, 该试验选择显色时间为 10 min。反应时间对显色的影响见图 7。

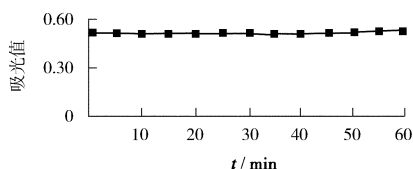


图 7 反应时间对显色的影响

2.5 干扰试验

按试验方法测定 0.274 mg/L 溶解氧标准溶液, 当相对误差 $\leq \pm 5\%$ 时, 共存离子允许倍数分别为: NH_4^+ 、 Ni^{2+} (200), Zn^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 Cl^- (100), Cu^{2+} (30), NO_2^- (20), Cr^{6+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Fe^{3+} (2)。一般而言, Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 等在天然水中的含量与溶解氧相比可忽略不计, 对测定基本无干扰。 NO_2^- 能与碘化钾作用析出游离碘, 当其在水中的质量浓度 $> 0.1 \text{ mg/L}$ 时, 会造成测定结果偏高。用浓硫酸溶解沉淀之前, 在水样瓶中加入数滴 50 g/L 叠氮化钠溶液, 即可消除此干扰。

2.6 工作曲线与检出限

按试验方法绘制溶解氧工作曲线, 在 0.0027 mg/L~0.55 mg/L 范围内符合比尔定律, 回归方程为 $A = 0.043 + 1.6426\rho$, $r = 0.9990$ 表观摩尔吸光系数为 $5.2563 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 按 $3s/k$ 计算方法检出限为 0.0011 mg/L。

2.7 精密度与加标回收试验

按试验方法, 测定蒸馏水中溶解氧并做加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果 ($n = 10$)

序号	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%	回收率 /%
1	0.101	0.137	0.138	0.2	101
2		0.274	0.274	0.2	100
3		0.411	0.412	0.1	100

2.8 实际样品测定

分别用该方法、碘量法和溶解氧测定仪测定蒸馏水、校内河水和连云港海域海水, 结果表明, 3 种方法测定值基本一致。实际样品测定结果见表 2。

表 2 实际样品测定结果 ($n = 12$) mg/L

样品	该方法	碘量法	溶解氧测定仪
蒸馏水	10.4	10.5	10.3
河水	8.90	8.99	8.84
海水	7.45	7.54	7.52

3 结语

采用 $\text{IO}_3^- - \text{I}^-$ - 结晶紫 - PVA 体系分光光度法测定水中溶解氧, 操作简便、快速, 准确度高, 精密度好, 避免了碘量法中硫代硫酸钠标准溶液使用前需标定及水样滴定的繁琐过程, 解决了溶解氧测

定氧电极需经常更换电解液和透气薄膜等问题,具有一定的推广价值。

[参考文献]

- [1] 张世仙, 陈文兴. 碘量法测定遵义凤凰山山泉水的溶解氧 [J]. 遵义师范学院学报, 2006 8(4): 59- 60
- [2] 王琪, 袁翠, 李雪花, 等. 碘量法测定水中溶解氧有关问题的探讨及改进 [J]. 干旱环境监测, 2006 20(3): 181- 183.
- [3] 金中华, 陈飞. 碘量法测定地表水溶解氧的改进 [J]. 中国环境监测, 1992 8(5): 47- 48.
- [4] 陈炜庆. 覆膜电极溶解氧测定仪示值误差的探讨 [J]. 中国测试技术, 2006 32(5): 72- 73, 76
- [5] 陈浩, 苏杭, 李庆, 等. 水中溶解氧的测定 [J]. 分析科学学

- 报, 2005 21(2): 215- 216.
- [6] 袁东, 付大友, 张新申, 等. 溶解氧的测定方法研究进展 [J]. 皮革科学与工程, 2006 16(3): 42- 46.
- [7] 陈浩, 苏杭, 李庆, 等. 水中溶解氧的微量滴定 [J]. 理化检验-化学分册, 2006 42(3): 169- 170, 173
- [8] 荆森, 李文龙, 于振花, 等. 光学溶解氧分析仪研究 [J]. 现代科学仪器, 2006(5): 57- 59
- [9] 陈春华. 海口湾的溶解氧及海水水质指标限值制值问题 [J]. 海洋学报, 2006 28(2): 146- 150.
- [10] 沙鸥, 马卫兴, 徐国想, 等. 地表水中溶解氧监测及变化规律 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20(1): 48- 51
- [11] 沙鸥, 马卫兴, 郭妍, 等. 碘酸碱-淀粉光度法测定水样中生化需氧量 [J]. 冶金分析, 2008, 27(8): 23- 27

• 征稿启事 •

《环境监控与预警》征稿启事

《环境监控与预警》经国家新闻出版总署批准, 即将于 2009 年 8 月面向全国公开发行(双月刊)。刊物由江苏省环境保护厅主管、江苏省环境监测中心主办, 国内统一连续出版物号为 CN32- 1805/X, 国际标准连续出版物号为 ISSN 1674- 6732。本刊坚持学术性、创新性、时代性的特点, 聚焦热点环境问题, 关注环境科技前沿, 力求给读者带来全新的视角、权威的观点和前沿的技术。读者对象为从事环境管理、环境监测、环境监察、环境信息、环境治理、环境科学研究及其他环境工作者。跟踪国家及地方的环境政策、环境标准的变化, 聚焦环境监控与预警管理、技术中的热点难点问题, 关注与介绍国内外环境领域的新动态、新技术、新科研成果。设有政策与管理、专论与综述、监测技术、预警技术、在线监控、质量控制、环境评估、调研透析、经典案例、仪器设备、风向标等栏目。

稿件要求

- 稿件内容与本刊定位一致, 主题突出、数据准确、逻辑严谨、文字精练。每篇稿件一般控制在 3000~ 5000 字为妥。
 - 文稿应包括: 题名, 作者姓名, 摘要, 关键词, 正文和参考文献。
 - ①文章标题字数在 20 字以内;
 - ②摘要以 100~ 200 汉字为妥。摘要应是正文的浓缩, 请用第三人称写法;
 - ③关键词以 3~ 8 个为妥;
 - ④参考文献应引自正式出版物。在稿件的正文中依其出现的先后顺序用阿拉伯数字加方括号在段末上角标出。参考文献按引用的先后顺序列于文末。
 - 4 文内编号用阿拉伯数字左起顶格递层式书写, 如 1、1. 1、1. 1. 1、2、2. 1、2. 1. 1、...
 - ①图、表、照片力求精练, 大小适当。图稿必须核对无误, 图中文字符号清晰规范。图下方列有图序、图题;
 - ②建议采用三线表, 并在表上方标注表序、表题;
 - ③照片要求层次清晰(若是显微照片应注明放大倍数)。
 - 署名作者应为合法著作权人, 文责自负, 作者排序以原稿为准。
 - 请作者自留底稿。来稿请附作者真实姓名、出生年月、性别、籍贯、民族、工作/学习单位全称、学历/学位、职称/职务、学术经历、主要研究领域和详细通讯地址(邮政编码、电话和电子邮箱等), 以便及时联系。
 - 计量单位以国家法定计量单位为准。正确使用标点符号。
 - 基金项目文章, 请注明基金名称、立项编号, 并请附上立项批准文件复印件。
- 稿件录用与否请在“江苏环境监测网(www.jsen.net.cn)”《环境监控与预警》期刊“稿件状态”中查询。谢谢合作!
- 投稿邮箱: hjkjyy@163.com
- 地 址: 南京市凤凰西街 241 号(210036)
- 联 系 人: 周立平 熊光陵 邓爱萍
- 电 话: (025) 86575218
- 传 真: (025) 86575220