

双波长茜素锆分光光度测定法应用的经济性

张 凯 (山西省地质勘查局二一七地质队有限公司, 山西 大同 037008)

摘 要: 利用茜素锆分光光度法进行地下水中无机氟化物的测定具有显著优势。本方法在锆盐茜素目视比色法的原理基础上, 进行了创新性的优化改进, 从光谱扫描曲线中找到两个特征波长 420nm 和 520nm, 采用双波长分光光度法, 使其能够在分光光度计上进行定量测定, 从人员目视改进为仪器测定, 灵敏度和精密度都大大提高, 并且有着大量样品检测用时短和低成本的显著优势, 具有一定的经济性。

关键词: 双波长分光光度法; 地下水; 无机氟化物; 低成本; 经济性

1 采用双波长茜素锆分光光度测定法符合实际应用需求

氟作为人和动物体内的化学微量元素之一, 为人体内微量元素中仅次于硅和铁的第三位, 可以促进牙齿及骨骼的形成和增加。缺氟会影响骨骼中钙和磷酸盐组成羟基磷灰石, 易导致骨密度降低, 同时也影响牙釉质表面的氟磷灰石保护层的形成, 易患龋齿病。而过量氟则会引起多种复杂的骨病变甚至导致氟中毒, 长期饮用氟超标水会影响牙胚矿化的发育, 易患氟斑牙^[1]。人体摄入氟的量基本受环境和食物的影响, 其中环境主要是水环境, 因为氟化物广泛存在于自然水体中, 在各种环境污染物当中工业废水内的氟化物为主要污染源, 因此水质检测中的氟化物往往是重要指标。

地下水水质检测氟化物常用分析方法基本上为地下水水质检验方法以及生活饮用水标准检验方法中的五种方法^[2-4]。采用双波长分光光度法, 此方法适用于地下水中可溶性无机氟化物的测定, 检测效率较高, 尤其是测定大量农村地下饮用水中的氟化物, 且成本最低。在实际检测工作中需要建立最佳的测定条件, 因此依据相关规范, 研究探讨其优化条件。当氟含量在 0.00~2.00mg/L 时, 标准曲线相关系数 $r=0.9997$ 。本法的相对标准偏差为 1.3%~2.9%, 回收率 96.5%~103.0%, 具有测试方法简单, 试剂用量少, 成本低等优点。同时, 考虑我国目前国情, 部分地区经济条件以及技术条件有所差异, 对所有方法的可行性和适用性均进行充分考虑, 本方法能够更好地满足实验室和实际生产的应用需求。

2 研发试验阶段

2.1 反应原理

方法的基本反应原理同 GB/T5750.5-2006 或者 HJ487-2009 标准^[2-4]。由此推断出溶液中共存的两种

显色物质变化规律, 其一是红色络合物茜素锆随氟浓度增加而减少, 其二是黄色茜素磺酸钠随着氟浓度增加而增多。根据两者的色度与氟离子浓度均在一定范围内呈线性关系, 可以通过曲线求得氟含量。

2.2 仪器与试剂

仪器: 双光束紫外可见分光光度计, TU-1901 型, 北京普析通用仪器有限责任公司。

试剂: 氟化钠, 氧氯化锆 ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) (分析纯) 均购于天津市天大化工实验厂; 茜素磺酸钠 ($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$, 又名茜素红 S) (分析纯) 购于天津汇通精细化工研究所; 浓盐酸 (分析纯) 购于成都市科隆化学品有限公司; 浓硫酸 (分析纯) 购于天津市永大化学试剂有限公司; 硫酸银 (分析纯) 购于北京化工厂; 亚砷酸钠 (分析纯) 购于天津市天大化工实验厂; 氟化钠 (基准试剂购于中国计量科学研究院); 实验用水均为超纯水。

氟化物标准储备溶液 [$\rho(F^-)=1mg/mL$]: 见 GB/T5750.5-2006 标准中的配置^[2]。氟化物标准使用溶液 [$\rho(F^-)=10\mu g/mL$]: 同上。

2.3 应用方法和步骤

2.3.1 显色剂茜素锆试剂的配制

称取 0.3g ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) 溶于 100mL 水中, 另称取 0.7g ($C_{14}H_7O_7SNa \cdot H_2O$), 溶于 100mL 水中, 将其缓缓倒入前者溶液中混匀, 放置, 使澄清。取 101mL 浓盐酸加到 300mL 纯水中, 另取 33.3mL 浓硫酸加到 400mL 纯水中, 冷却后合并两溶液。然后将盐酸-硫酸混合液和前者合并, 用纯水稀释至 1000mL, 配好后储存于棕色瓶中并置于冷暗处, 可稳定 3 个月^[5]。

2.3.2 水样预处理

①地下水大多数为清洁或较清洁水样, 可不用预处理直接测定; ②水样干扰物质较多时, 需将水样进

行预蒸馏处理,蒸馏装置安装及方法与 GB/T5750.5-2006 标准或者 HJ487-2009 标准中相同^[2-3]。

2.3.3 样品测定

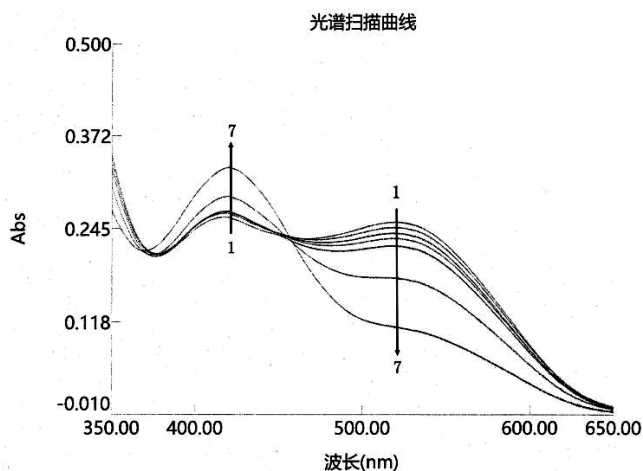
取 50mL 澄清水样或者经预处理后的水样置于 50mL 比色管内,当测定浓度值超过曲线最高点 2.0mg/L 时,可以用纯水进行一定比例的稀释后再重新测量。

依次吸取不同体积的氟化物标准使用溶液于 50mL 比色管内,用纯水稀释至刻度,配制 0.00~2.00mg/L 浓度的标准系列比色管。在样品和标准系列的比色管中加入 2.5mL 茜素锆显色剂,混匀,在室温放置 1h。设置紫外分光光度计仪器条件,由仪器双波长法自动得出 $Abs=A_{420}-A_{520}$,以空气调节仪器吸光度为 0,用 1cm 比色皿,空气为参比,依次测定标准管和样品管的含量。

3 实际应用情况汇总

3.1 条件选择:波长的选择

根据反应原理,随着氟离子浓度的增加,黄色增加,红色褪去,通过对空白和不同浓度标准的溶液进行光谱扫描后发现,在 420nm (茜素磺酸钠的吸收)左右随着氟浓度增加释放出的茜素红越多,吸光度增加;同时红色茜素锆减少在 520nm 左右吸光度减弱。因而可以选择 420nm 和 520nm 作为双波长进行测试,能达到更大的吸光度差值,得到更低的方法检出限。



1-7 浓度分别为 0.0mg/L、0.1mg/L、0.2mg/L、0.3mg/L、0.4mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L

图 2 不同浓度的光谱扫描曲线

Fig.2 Spectral scanning curves of different concentrations

3.2 茜素锆的配制和用量

改进 GB/T 5750.5-2006 标准中茜素锆溶液配制方法,原文中是 0.3g 氧氯化锆和 0.07g 茜素磺酸钠,反

应后溶液红色和黄色色差均不明显,仪器测试的吸收曲线也没有明显变化,且吸光度值在 0.1 以下。由此推断茜素磺酸钠试剂用量较少,反应不充分,因此要进行显色剂配制的改进。因为显色剂溶液中同时存在黄色的茜素磺酸钠与红色的茜素磺酸锆,选择标准系列中氟离子质量浓度为 0mg/L 的空白点进行考察,见表 1 所列。

表 1 茜素磺酸钠用量对 0 点吸光度 Abs 的影响

Table 1 Effect of the dosage of sodium alizarin sulfonate on the absorbance Abs at 0 point

茜素磺酸钠用量 /mL	0.2	0.4	0.6	0.7	0.8	1.0
A_{420}	0.205	0.224	0.271	0.307	0.328	0.373
A_{520}	0.224	0.249	0.288	0.297	0.302	0.312

考虑到 520nm 处的吸光度不能太小,要保证反应中的茜素磺酸锆是过量存在,用量过小时由于溶液中 420nm 波长处黄色的茜素磺酸钠比 520nm 波长红色的茜素锆含量少,导致零点吸光度是负值,不利于计算;但用量过大时,其溶解性和稳定性差,易产生浑浊,因此选择吸光度差值为正时的最低用量为宜,即称取 0.7g 茜素红、氧氯化锆 0.3g,配制为透明稳定的显色剂溶液。

由于采用双波长进行测量,显色剂茜素磺酸锆的用量对差减吸光度值影响较小,用量 1.0mL、2.0mL、2.5mL、5.0mL、7.5mL、10.0mL 时,2.0mg/L 浓度吸光度值与 0 浓度吸光度值的差值分别为 0.194、0.217、0.228、0.240、0.256、0.276,分别计算检出限为 0.10、0.09、0.09、0.09、0.08、0.07。用量过小时检出限较高,吸光度较低,同时灵敏度也较低,但用量过大时背景吸光度值也相应增大,而且试剂过量使用也不利于环境保护,综合考虑显色剂用量 2.5mL 即可。

3.3 反应时间的选择

表 2 时间对吸光度 Abs 的影响

Table 2 Effect of time on absorbance Abs

时间 /min	10	20	40	60	90	120	240	360	1440
A_{420}	0.395	0.362	0.355	0.349	0.348	0.346	0.346	0.341	0.321
A_{520}	0.157	0.206	0.215	0.221	0.222	0.224	0.228	0.235	0.255

取对应浓度为 1.0mg/L 氟化物标准溶液进行测定,

室温放置 1h 之内, 溶液吸光度变化较大, 1h 后变化趋于平缓, 在 1~2h 时基本稳定不变, 但之后随着时间的延长又有变化, 总体来看 420nm 吸光度在不断减小, 520nm 吸光度在不断增大, 故时间定为变化平缓初期的 1h。

3.4 反应温度的选择

取对应浓度为 1.0mg/L 氟化物标准溶液进行测定, 在不同温度下显色 1h, 测定其吸光度。自室温 (25℃) 至 60℃, 随着温度的升高, 反应速度加快, 当温差超过 2℃ 即差生色差, 选择室温可保证试验结果具有更高的灵敏度和准确度。

3.5 标准曲线的制作

在最佳条件下, 每个标准点平行测定三次取平均值, 绘制了氟离子的标准曲线, 结果见表 3, 曲线方程式: $Abs=0.1134 \cdot C+0.0132$, 相关系数 $R=0.9997$ 。

表 3 标准曲线测定结果

Table 3 Standard curve measurement results

浓度 / (mg/L)	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	1.00	2.00
A_{420}	0.307	0.314	0.317	0.319	0.328	0.349	0.384
A_{520}	0.297	0.290	0.280	0.271	0.269	0.221	0.145
Abs	0.011	0.024	0.037	0.048	0.059	0.128	0.239

4 实际应用效果

4.1 检出限测定

本法的检出限可按照分光光度法方法检出限的一般确定方法确定, 为吸光度 0.01 变差对应的浓度值, 即 $MDL=0.01/b$ (式中 b 为回归直线斜率)^[4], 可以计算得出本法测定氟化物的方法检出限为 0.09mg/L。

4.2 精密度

选取仪器的精密度测定功能, 分别对 0.10mg/L, 0.40mg/L, 1.00mg/L 三种浓度标准水样做精密度试验, 计算得出氟化物的相对标准偏差 (RSD) 分别为 2.9%, 2.4%, 1.3%。

4.3 回收率

在 4 种不同水样品中加入已知浓度的标准溶液, 测定实际水样的加标回收率为 96.5%~103.0%, 相对标准偏差 (RSD) 在 2%~8%, 得出本方法准确度符合相关水样测试的质量要求^[5]。

5 采用茜素锆光度法经济性分析

茜素锆光度法是测定氟化物最简单经济的方法,

本文采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定水样中的氟离子, 选择了各种最佳的分析条件, 其测定结果满足了国家标准规范中检验的要求, 其取得较好的回收率 (见表 4)。

表 4 氟元素加标回收率测定结果

Table 4 Determination results of spiked recovery rate

水样	含量 / (mg/L)	加标值 / (mg/L)	加标后含量 / (mg/L)	回收率 / (%)
1 号水样	0.44	1.00	1.46	102.0
		2.00	2.45	100.5
2 号水样	0.68	1.00	1.67	99.0
		2.00	2.70	101.0
3 号水样	0.88	1.00	1.86	98.0
		2.00	2.81	96.5
4 号水样	1.26	1.00	2.29	103.0
		2.00	3.29	101.5

由于本方法采用双波长茜素锆分光光度法测定, 不仅可以减少基体效应消除背景影响, 而且吸光度经过差减后幅度增大, 灵敏度大大提高, 应用此法成本低, 可行性和适用性良好, 在实际工作生产中具有一定的经济效益, 非常具有实际应用和 market 发展前景。

参考文献:

- [1] 边归国. 氟化物对人体健康的影响 [C]. 沈阳:2006 年国家环境与健康论坛论文汇编, 2006.
- [2] GB/T5750.5-2006. 生活饮用水标准检验方法 [S]. 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会, 2007.
- [3] DZ/T 0064.51~54-2021. 地下水水质分析方法 [S]. 中华人民共和国自然资源部, 2021.
- [4] HJ487-2009. 水质 氟化物的测定 茜素磺酸锆目视比色法 [S]. 中华人民共和国环境保护部, 2009.
- [5] HJ168-2010. 环境监测分析方法标准制修订技术导则 [S]. 中华人民共和国环境保护部, 2010.

作者简介:

张凯 (1990-), 男, 汉族, 山西省寿阳人, 工程师, 本科, 毕业于济南大学应用化学专业, 主要从事矿物、土壤及水质分析检验工作。