

文章编号: 1674 - 6139(2017)01 - 0103 - 05

改进国标方法检测海岸带水体铁的研究

王晨晨¹ 潘大为^{1,2} 韩海涛¹ 林明月^{1,2} 胡雪萍^{1,2} 朱云^{1,2}

(1. 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了更加准确地检测海岸带水体中的铁含量, 将邻菲罗啉分光光度法测定水质铁(国标法)的方法进行了改进。在邻菲罗啉分光光度法的基础上, 在 pH 调节方式、比色皿皿差和显色剂三个方面进行改进。结果表明, 改进后方法的线性、准确度和精密度都优于国标法。但改变 pH 调节方式和扣除比色皿皿差后检测低浓度铁的水样的精密度依然较差 ($RSD > 5\%$), 说明邻菲罗啉的灵敏度较低。以 5-Br-PADAP 为显色剂用分光光度法检测水样时, 方法的准确度和精密度较好 ($RSD < 5\%$, 加标回收率在 96.0% ~ 106% 之间), 该方法可以用于海岸带水体中铁的检测。

关键词: 邻菲罗啉分光光度法; 方法改进; 海岸带水体; 铁检测

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

Determination of Iron in Coastal Zone Water with Improved National Standard Method

Wang Chenchen¹, Pan Dawei^{1,2}, Han Haitao¹, Lin Mingyue^{1,2}, Hu Xueping^{1,2}, Zhu Yun^{1,2}

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences (CAS), Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, Yantai 264003, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The determination of iron with phenanthroline spectrophotometry (National Standard Method) was improved in order to detect coastal zone water more accurately. The improvement was carried out from three aspects: the adjustment of pH values, the difference between the cuvettes and chromogenic agent. The results demonstrated that the linearity, accuracy and precision of the improved methods were better than that of the National Standard Method. But the precision of the improvement of the adjustment method of pH and the difference between the cuvettes was still poor for detecting samples with low concentration. This indicated that the sensitivity for iron by using phenanthroline was low. However, the sensitivity, the accuracy and precision for iron by using 5-Br-PADAP was relatively more excellent when it was utilized for detecting coastal water ($RSD < 5\%$, recoveries were in the range of 96.0% and 106%). It implied that the spectrophotometry based on 5-Br-PADAP could be used to determine the iron in coastal waters.

Key words: phenanthroline spectrophotometry; method improvement; coastal waters; iron

铁在自然环境和生物系统中是一种非常重要的元素, 它的缺乏或过量均会对自然环境和生物系统产生影响^[1]。铁对海洋初级生产力有明显的限制

作用, 海水中的铁是浮游植物生长的必须营养元素之一, 铁的缺乏将使浮游植物的生长受到限制, 而铁含量过高会改变浮游植物的群落结构进而引发赤潮。近海河流是海水中铁的重要来源, 流域水环境中铁的动态将会直接影响海洋生态环境。因此, 近海河流水环境中的铁的检测非常值得重视。

水体中铁的检测方法很多, 主要有分光光度法^[2]、原子吸收法^[3]、电感耦合等离子体质谱/发

收稿日期: 2016 - 10 - 11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41276093)

作者简介: 王晨晨(1991 -), 女, 硕士研究生, 研究方向: 环境分析与检测。

通讯作者: 潘大为

射光谱法^[4-5]和电化学分析方法^[6]等。以上各种分析方法各有利弊,原子吸收法和电感耦合等离子体质谱/发射光谱法方法检出限低、灵敏度高,但需要较昂贵的仪器,检测成本较高。电化学分析方法检测铁时分析方法简便、快速,仪器设备简单^[7],但存在电极稳定性和重现性不好等问题。分光光度法仪器廉价,操作简单,稳定性好,是检测铁最常用的方法。

邻菲罗啉分光光度法(国标法)是目前检测铁使用最多的分光光度法,该法适用于地表水、地下水及废水中铁的测定,方法的检出限为0.03 mg/l,测定下限为0.12 mg/l,测定下限为5.00 mg/l。海岸带水体处于陆地和近岸海域之间,水体较复杂,是海水中铁的主要来源。为了更加准确地检测海岸带水体中的铁含量,本文在国标法的基础上,在pH调节方式、比色皿皿差、显色剂三个方面进行了改进。结果表明改进后方法的准确度和精密度均优于国标法,可用于海岸带水体铁的检测。

1 仪器与试剂

仪器:(1) T6 新悦分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;(2) 电热恒温水浴锅,江阴市保利科研器械有限公司。

试剂:1 000 mg/l 铁标准溶液,北京坛墨质检科技有限公司;10 mg/l 铁标准溶液,准确移取1 ml 1 000 mg/l 铁标准溶液,置于100 ml 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀;水质铁标样 202424、202425,北京坛墨质检科技有限公司;水质铁标样 7439-89-6,北京翰隆达科技发展有限公司;10% 盐酸羟胺水溶液、0.5% 邻菲罗啉水溶液、盐酸溶液(1 体积盐酸和3 体积水)、饱和乙酸钠溶液、1 mol/l 乙酸钠溶液、乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 5)、乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 5)、1 mmol/l 5-Br-PADAP 溶液、80 mmol/l SDS 溶液等。所有试剂均为分析纯试剂。

2 国标法检测海岸带水体铁

2.1 国标法标准曲线的绘制

将10 mg/l 铁标准溶液分别配制0、5、10、20、

40、80、160、320、640、1 280、2 560、5 120 μg/l 系列标准溶液于50 ml 比色管中,加水至25 ml,加1 ml 盐酸溶液,1 ml 10% 盐酸羟胺,混匀后于沸水浴中加热30 min。取出比色管冷却至室温,加一小片刚果红试纸,滴加饱和乙酸钠至试纸刚刚变红(pH ≈ 5.2),加5 ml 乙酸铵缓冲溶液(pH = 5)和2 ml 0.5% 邻菲罗啉溶液,加水至50 ml,混匀后,显色15 min,以水为参比,在510 nm 处测量吸光度,以铁浓度和对应吸光度值绘制标准曲线。

因电炉加热易爆沸,而且煮沸后剩余体积难于掌握,液体的转移、洗涤也易造成玷污或丢失,因此,本实验使用沸水浴加热。检测水样时加25 ml 水样,最后定容到50 ml,因此水样是在稀释两倍后检测的。

2.2 结果与讨论

2.2.1 标准曲线

由表1可知,国标法的检出限为0.030 mg/l。国标法在铁浓度为0~5 mg/l 的范围内线性相关系数为0.999 6,线性关系较好;在铁浓度为0~0.1 mg/l 的范围内相关系数为0.971 8(小于0.998),线性关系较差。

表1 国标法的回归方程、相关系数、检出限

方法	线性范围/ mg/l	回归方程	相关系数	检出限/ mg/l
国标法	0~0.1	$y = 0.2x + 0.0011$	0.971 8	0.030
	0~5	$y = 0.2x + 0.0023$	0.999 6	0.030

2.2.2 精密度及准确度实验

铁标样1为水质铁标样202424,铁浓度标准值为0.349 mg/l,标准值与测量值之间的误差为5.6%。水样取至烟台牟平区鱼鸟河,从入海口开始,每隔1公里取一个水样。从表2可以看出,当检测浓度大于0.1 mg/l 时,测量结果的相对标准偏差较小(<5%),加标回收率在98%~105%之间,方法的精密度和准确度较高。当检测浓度小于0.1 mg/l 时,测量结果的相对标准偏差大于5%,加标回收率在102%~108%之间,方法的精密度和准确度相对较差。为了准确检测海岸带水体中的铁,国标法需进一步改进。

表 2 国标法的精密度和准确度试验 (n = 4)

水样编号	国标法			AAS	
	均值/(mg/l)	水样浓度/(mg/l)	RSD/%	回收率/%	水样浓度/(mg/l)
1	0.055	0.110	18.1	103	0.100
2	0.147	0.294	4.86	105	
3	0.292	0.584	3.51	104	
4	0.018	0.036	34.0	93.0	0.040
5	0.058	0.116	13.1	102	
6	0.048	0.096	14.8	103	
7	0.060	0.120	17.6	108	
8	0.200	0.400	3.61	102	0.350
铁标样 1	0.184	0.368	4.75	98.0	

3 改进国标法检测海岸带水体铁

3.1 pH 调节方式的改进

邻菲罗啉与亚铁离子在 pH = 3 ~ 9 之间的溶液中生成稳定的橙红色络合物。国标法在调节溶液 pH 值时,向比色管加入刚果红试纸,滴加饱和乙酸钠溶液至试纸刚刚变红(pH ≈ 5.2)。加入刚果红试纸会产生絮状物质,对待测溶液造成污染,而且每个比色管加入的饱和乙酸钠溶液的量不同也会影响吸光度值。直接加入 5 ml 1 mol/l 乙酸钠溶液,即可将 pH 调至 5 左右。加入缓冲溶液可以稳定溶液 pH,由于乙酸-乙酸钠缓冲溶液的空白吸光度值为 0.028 左右,乙酸-乙酸钠缓冲溶液空白吸光度值 0.002 左右,乙酸-乙酸钠缓冲溶液空白值相对较大,会影响低浓度铁的测定,所以本实验乙酸-乙酸钠缓冲溶液代替乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

3.1.1 标准曲线的绘制

将 10 mg/l 铁标准溶液分别配制 0、5、10、20、40、80、160、320、640、1 280、2 560、5 120 g/l 系列标准溶液于 50 ml 比色管中,加水至 25 ml,加 1 ml 盐酸溶液,1 ml 10% 盐酸羟胺,混匀后于沸水浴中加热 30 min。取出比色管冷却至室温,加 5 ml 1 mol/l 乙酸钠溶液、5 ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 5)和 2 ml 0.5% 邻菲罗啉溶液,加水至 50 ml,混匀后,显色 15 min,以水为参比,在 510 nm 处测量吸光度,以铁浓度和对应吸光度值绘制标准曲线。

3.1.2 标准曲线

从表 3 可以看出,国标法改进后线性相关系数

和检出限明显优于国标法。在 0 ~ 0.1 mg/l 浓度范围内,线性相关系数也有所提高。

表 3 国标法改进 1 的回归方程、相关系数、检出限

方法	线性范围/ mg/l	回归方程	相关系数	检出限/ mg/l
国标法	0 ~ 0.1	$y = 0.2x + 0.0015$	0.9813	0.027
改进 1	0 ~ 5	$y = 0.2x + 0.0023$	0.9999	0.027

3.1.3 精密度及准确度实验

铁标样 2 为水质铁标样 202425,铁浓度标准值为 0.760 mg/l。从表 4 可以看出改进国标法检测水样相对标准偏差和加标回收率均好于国标法,铁标样 1 浓度相对于国标法更接近标准值(相对误差 2.58%)。但当水样浓度小于 0.1 mg/l 时,测量结果的相对标准偏差依然大于 5%,方法的精密度较差。

3.2 比色皿皿差

本实验所用分光光度计为 T6 新悦分光光度计,有 8 个样品池,比色皿之间由于比色皿本身和清洗问题可能会存在差值,所以在测定吸光度时扣除比色皿之间的差值。

3.2.1 标准曲线的绘制

标准曲线的绘制方法步骤同 3.1.1。绘制标准曲线时,扣除对应的比色皿皿差。

3.2.2 标准曲线

从表 5 可以看出扣除比色皿皿差后在 0 ~ 0.1 mg/l 和 0 ~ 5 mg/l 浓度范围内都呈很好的线性关系, $R^2 > 0.998$ 。扣除比色皿皿差后,线性关系有所提高。

表 4 国标法改进 1 的精密度和准确度试验 (n = 4)

水样编号	国标法改进 1				AAS
	均值/(mg/l)	水样浓度/(mg/l)	RSD/%	回收率/%	水样浓度/(mg/l)
1	0.049	0.098	14.3	106	0.100
2	0.108	0.216	4.42	99.8	
3	0.266	0.532	2.37	98.8	
4	0.018	0.036	33.7	105	0.040
5	0.051	0.102	12.4	98.7	
6	0.038	0.076	12.5	101	
7	0.058	0.116	21.5	106	
8	0.192	0.384	3.36	102	0.350
铁标样 1	0.179	0.358	4.49	98.0	
铁标样 2	0.375	0.750	1.89	95.0	0.750

表 5 国标法改进 2 的回归方程、相关系数、检出限

方法	线性范围/ mg/l	回归方程	相关 系数	检出限/ mg/l
国标法	0 ~ 0.1	$y = 0.2x - 0.0002$	0.9998	0.024
改进 2	0 ~ 5	$y = 0.2x + 0.0013$	0.9999	0.024

从表 6 可以看出扣除皿差后水样的相对标准偏差和加标回收率明显好于扣除皿差之前,说明方法的精密度和准确度提高,但是低于 0.1 mg/l 的水样的精密度仍然较低(大于 5%),说明邻菲罗啉检测低浓度铁水样时灵敏度较低。为准确检测较低浓度的水样,需使用灵敏度高的显色剂。

3.2.3 精密度和准确度试验

表 6 国标法改进 2 的精密度和准确度试验 (n = 4)

水样编号	国标法改进 2				AAS
	均值/(mg/l)	水样浓度/(mg/l)	RSD/%	回收率/%	水样浓度/(mg/l)
1	0.047	0.094	6.14	105	0.100
2	0.112	0.224	4.46	100	
3	0.263	0.526	0.95	99.3	
4	0.018	0.036	29.6	105	0.040
5	0.048	0.096	5.18	106	
6	0.042	0.084	8.42	107	
7	0.056	0.112	15.3	105	
8	0.196	0.392	3.80	101	0.350
铁标样 1	0.180	0.360	2.90	101	
铁标样 2	0.373	0.746	2.02	98.4	0.750

3.3 5-Br-PADAP 分光光度法

分光光度法检测铁最常使用的显色剂为邻菲罗啉,邻菲罗啉分光光度法稳定性好,操作简便,但邻菲罗啉灵敏度不高,检测低浓度水样时的精密度和准确度不高。

2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基酚(5-Br-PADAP)是一种高灵敏度显色剂,且具有较好的选择性,由于 5-Br-PADAP 与铁的络合物不溶于水,可加入 SDS 作为增溶增敏剂。

3.3.1 标准曲线的绘制

将 10 mg/l 铁标准溶液分别配制 0、5、10、20、

40、80、160、320、640、1280、2560、5120 $\mu\text{g/l}$ 系列标准溶液于 50 ml 比色管中,加水至 25 ml,加 1 ml 10% 盐酸羟胺,摇匀,放置 20 min。再加入 5 ml 1 mol/l 乙酸钠溶液,5 ml 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH = 6.0),2 ml 1 mmol/l 5-Br-PADAP 溶液,1 ml 80 mmol/l SDS 溶液,定容至 50 ml,摇匀,静置 20 min,以纯水为参比,在 745 nm 处测量吸光度,以铁浓度和对应吸光度值绘制标准曲线。

3.3.2 标准曲线

从表 7 可以看出,在 0 ~ 0.1 mg/l 和 0 ~ 1.2 mg/l 浓度范围内,线性相关系数 $R^2 > 0.998$,显色

剂 5 - Br - PADAP 灵敏度比邻菲罗啉灵敏度(斜率)高。

表7 国标法改进3的回归方程、相关系数、检出限

方法	线性范围/ mg/l	回归方程	相关系数	检出限/ mg/l
5 - Br - PADAP	0 ~ 0.1	$y = 0.5x - 0.0003$	0.9994	0.008
分光光度法	0 ~ 1.2	$y = 0.5x + 0.0026$	0.9995	0.008

表8 国标法改进3的精密度和准确度试验(n=4)

水样编号	5 - Br - PADAP 分光光度法				AAS
	均值/(mg/l)	水样浓度/(mg/l)	RSD/%	回收率/%	水样浓度/(mg/l)
1	0.053	0.106	3.02	96.0	0.100
2	0.116	0.232	2.39	106	
3	0.256	0.512	1.73	96.8	
4	0.021	0.042	6.58	98	0.040
5	0.042	0.084	2.75	102	
6	0.050	0.100	3.80	98.0	
7	0.047	0.094	3.48	106	
8	0.184	0.368	1.28	98.8	0.350
铁标样3	0.332	0.664	3.63	98.3	

4 结论

本实验在国标法的基础上,从 pH 调节方式、比色皿皿差和显色剂三个方面对国标法进行改进。结果表明,改进后的国标法的线性相关系数和检出限都优于国标法。而且更换显色剂 5 - Br - PADAP 后,检测海岸带水体中的铁的准确度和精密度较好,适用于海岸带水体的检测。但是当水样浓度为 0.02 mg/l 时 RSD 略大于 5%,方法的精密度不好。为提高低浓度水样的准确度和精密度,分光光度法有待进一步改进,可以选择灵敏度高的显色剂或结合萃取浓缩技术。

参考文献:

[1] Mohammad Reza Jamali, Maedeh Tavakoli, Reyhaneh Rahnama. Development of ionic liquid - based in situ solvent formation microextraction for iron speciation and determination in water and food samples [J]. Journal of Molecular Liquids 2016, 216: 666 - 670.
[2] Peng Bo, Shen Ying - ping, Gao Zhuan - tao, et al. Determination of total iron in water and foods by dispersive liquid

3.3.3 精密度及准确度试验

铁标样 3 为水质铁标样,铁浓度标准值为 0.646 mg/l。除了水样 4 相对标准偏差相对较差以外(检测结果跟原子吸收结果相近),其他水样的相对标准偏差均小于 5%,加标回收率在 96.0% ~ 106% 之间,方法的精密度和准确度较好,可以用于海岸带水体的检测(见图 8)。

- liquid microextraction coupled with microvolume UV - vis spectrophotometry [J]. Food Chemistry 2015, 176: 288 - 293.

[3] Chen Yao - jin, Feng Si - hao, Huang Yong - ming, et al. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters with on - line solid phase extraction and graphite furnace atomic adsorption spectrometry detection [J]. Talanta 2015, 137: 25 - 30.

[4] Angela Milne, William Landing, Michael Bizimis, et al. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR - ICP - MS) [J]. Analytica Chimica Acta 2010, 665: 200 - 207.

[5] He Qun, Hu Zheng, Jiang Yin, et al. Preconcentration of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) with 2 - ((2 - aminoethylamino) methyl) phenol - functionalized activated carbon followed by ICP - OES determination [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 175: 710 - 714.

[6] Ajar Kamal, Neetu Sharma, Vandana Bhalla, et al. Electrochemical sensing of iron(III) by using rhodamine dimmer as an electroactive material [J]. Talanta 2014, 128: 422 - 427.

[7] Min Lu, Neil V. Rees, Alex S. Kabakaev, et al. Determination of Iron: Electrochemical Methods [J]. Electroanalysis 2014, 24(8): 1693 - 1702.