

水体中铁的价态的反相流动注射分析^①

李和平 郑泽根

(测试分析中心)

摘要 本文用反相流动注射分析—分光光度法研究了自来水、江水和城市废水中铁的价态,以记录双峰加和作为定量依据。Fe(II)和 Fe(III)的检出限均为 $0.15\mu\text{g}/\text{ml}$, 线性关系 $0-4\mu\text{g}/\text{ml}$, 灵敏度 $\varepsilon 1.65 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。实际样品分析结果与原子吸收法和手工比色法接近。

关键词 铁的形态,反相流动注射分析,环境保护

1 前言

自来水中较多悬浮态铁存在,不仅对仪表、纺织、丝绸等工业产品质量有较大影响,而且对人体也有不良影响。水样品中铁的分析,常见的是全铁分析,而总铁浓度往往难于表征其价态变化。水化学工作者常以 Fe(III)和 Fe(II)离子间含量变化作为确定氧化—还原环境的方法之一。于振安^[1], 徐荃^[2], J.Alons^[3]先后用流动注射—分光光度法研究了水体中的 Fe(III)和 Fe(II)。反相流动注射分析(reverse Flow Injection Analysis, 简称 rFIA)^[4]研究水体中铁的价态,国内外尚未见报道。本文在流路中引入一个二通管控制,交替进样(试剂)法实现 Fe(II)和总 Fe 的同时测定,双峰加和作为定量依据,总 Fe 量与 Fe(II)量之差为 Fe(III)含量。灵敏度 $\varepsilon = 1.65 \times 10^4 \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 是流动注射法(FIA)的 2.5 倍、手工比色法的 1.5 倍。进样每小时 240 次,测定自来水、城市废水和嘉陵江水中的可溶态和悬浮态 Fe, 相对标准偏差 $< 1\%$, 加标回收 93.8—109%, 与原子吸收法和手工比色法测定结果接近。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Fe(II)和 Fe(III)标准溶液,称取 0.1755g 分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶解在 0.1mol 盐酸中,保持最终酸度为 0.1mol 盐酸并定容 250ml , 该溶液含 Fe(II) $100\mu\text{g}/\text{ml}$ (新配)。称取 0.4317g 分析纯 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 并按 Fe(II)标准溶液相同的配制方法配制,定容 250ml , 该溶液含 Fe(III) $500\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

试剂 A 称取 0.4g 邻菲罗啉,溶解在 10ml 无水乙醇中,再加入 2.7g 乙酸钠、 6ml 1mol 盐酸,溶解并稀释到 200ml , 控制最终酸度 $\text{pH}5.0$ 。

^①本课题系本院青年科研基金资助项目。

本文 1990 年 3 月 23 日收到。

试剂 B 在试剂 A 的配制基础上, 再加入 0.8g 盐酸羟胺作还原剂, 溶解并稀释到 200ml, 控制最终酸度 pH5.0.

仪器 FIA-12 流注仪主机, UV-260 自记分光光度计, 721 分光光度计.

2.2 反相流动注射分析方法

实验中以试样作载流, 以二通管 T 控制交替定量注入试剂 A 和试剂 B 到试样流中, 先注入的试剂 A 与试样流中的 Fe(II) 反应, 后注入的试剂 B 与试样流中的 Fe(II)

和 Fe(III) 反应, 从检测器先后获得其吸光度, 实现 Fe(II) 与总 Fe 的同时测定, 分析流路见图 1. 反应管长 190cm, 管径 0.5mm, 流量 3.10ml/min, 进样(试剂) 125 μ l, 采样时间 5-8 秒, 记录双峰的第二峰出现极大值转换进样阀至采样位置, 波长 512nm, 流通池光路长 10mm, 孔径 1.0mm.

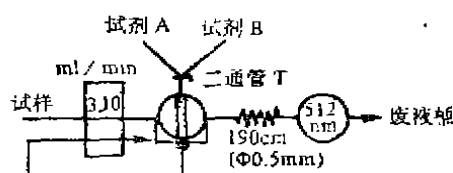


图 1 Fe(II) 和 Fe(III) 的反相流动注射分析流路

2.3 实际水样分析方法

移取上层清亮水样, 通过 0.8 μ m 滤膜过滤, 收集滤液并调节 pH2-3. 按 2.2 的分析方法测定并分别计算出 Fe(II) 及 Fe(III) 含量, 该结果为水样中可溶态 Fe(III) 和 Fe(II) 含量, 滤膜上的悬浮态 Fe 用 1 mol 盐酸溶解^[2], 收集于 50 ml 容量瓶中定容并调节 pH2-3. 用 2.2 的分析方法测定并计算出悬浮态 Fe(II) 和 Fe(III) 含量.

3 结果和讨论

3.1 试剂混和液中显色剂和还原剂含量、pH 值

本文用邻菲罗啉作为测定 Fe(II) 的显色剂, 盐酸羟胺作为测定 Fe(III) 的还原剂. 试剂 A 中不含盐酸羟胺, 只与试样流中的 Fe(II) 反应; 试剂 B 中既含显色剂邻菲罗啉, 又含还原剂盐酸羟胺, 同时与试样流中的 Fe(II) 和 Fe(III) 反应. 表 1 表明, 显色剂邻菲罗啉含量增加, 吸光度增大, 当其含量大于 0.20% 时, 吸光度不发生变化.

表 1 显色剂邻菲罗啉含量对吸光度的影响

| 邻菲罗啉(%) | 0.01 | 0.025 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.40 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 0.286 | 0.297 | 0.305 | 0.314 | 0.325 | 0.326 |

Fe(II) μ g/ml

表 2 表明, 还原剂盐酸羟胺含量大于 0.4% 时, 吸光度不发生变化. 表 3 表明, pH 值 2-5, 吸光度值较高. 实验确定: 试剂 A 为显色剂邻菲罗啉 0.2%, pH5.0 的溶液; 试剂 B 为显色剂邻菲罗啉 0.2%, 还原剂盐酸羟胺 0.4%, pH5.0 的混和液. 为防止 Fe(II) 和 Fe(III) 水解析出, 控制试样的 pH 值 2-3.

表2 还原剂盐酸羟胺对 Fe(III)测定的影响

| 盐酸羟胺(%) | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 1.6 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸光度 | 0.268 | 0.298 | 0.320 | 0.323 | 0.322 |

Fe(III)1.0 μ g/ml 邻菲罗啶 0.2%

表3 pH 值对测定结果的影响

| pH 值 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(II)的吸光度 | 0.276 | 0.295 | 0.294 | 0.296 | 0.293 | 0.286 | 0.270 |
| Fe(III)的吸光度 | 0.520 | 0.590 | 0.593 | 0.592 | 0.580 | 0.540 | 0.510 |

Fe(II)1.0 μ g/ml Fe(III)2.0 μ g/ml

3.2 反应管长、流量、进试剂量的影响

实验中采用单因素试验法优选反应管长、流量和进试剂量,表4表明,反应管长增大,吸光度增大,当反应管长大于190cm时,吸光度变化缓慢,表5表明,流量对吸光度的影响在一定范围内是流量增大、吸光度增大,当流量大于3.10ml/min时,吸光度反而下降,表六表明,进试剂量125 μ l时吸光度值较大,大于125 μ l吸光度反而下降,综合考虑 Fe(II)与 Fe(III)测定结果和进样频率,确定反应管长为190cm、流量3.1ml/min、进试剂量125 μ l。

表4 反应管长对吸光度和进样频率的影响

| 反应管长(cm) | 40 | 70 | 110 | 135 | 165 | 190 | 230 | 300 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(II)的吸光度 | 0.086 | 0.206 | 0.208 | 0.220 | 0.228 | 0.248 | 0.258 | 0.258 |
| Fe(III)的吸光度 | 0.187 | 0.212 | 0.248 | 0.246 | 0.252 | 0.256 | 0.254 | 0.253 |
| 进样频率 (次样/小时) | 750 | 600 | 545 | 461 | 400 | 333 | 300 | 286 |

Fe(II)1 μ g/ml Fe(III)1 μ g/ml

表5 流量对吸光度和进样频率的影响

| 流量(ml/min) | 2.20 | 2.60 | 3.10 | 3.50 | 3.75 | 4.00 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(II)的吸光度 | 0.209 | 0.223 | 0.230 | 0.224 | 0.226 | 0.220 |
| Fe(III)的吸光度 | 0.260 | 0.247 | 0.246 | 0.236 | 0.234 | 0.222 |
| 进样频率 (次样/小时) | 181 | 240 | 292 | 300 | 333 | 375 |

Fe(II)1 μ g/ml Fe(III)1 μ g/ml

表6 进试剂量对吸光度和进样频率的影响

| 进试剂量(μ l) | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(II)的吸光度 | 0.199 | 0.224 | 0.211 | 0.209 | 0.207 |
| Fe(III)的吸光度 | 0.260 | 0.268 | 0.244 | 0.238 | 0.221 |
| 进样频率 (次样/小时) | 300 | 240 | 222 | 200 | 182 |

Fe(II)1 μ g/ml Fe(III)1 μ g/ml

3.3 采样时间对吸光度的影响

表7表明, 采样时间大于8秒, 吸光度基本上不发生变化。注样后, 记录双峰的第二峰出现极大值时转换开关至“采样”位置。

表7 采样时间对吸光度的影响

| 采样时间(秒) | 1 | 3 | 5 | 8 | 10 | 12 | 15 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(II)的吸光度 | 0.181 | 0.275 | 0.298 | 0.296 | 0.300 | 0.297 | 0.298 |
| Fe(III)的吸光度 | 0.223 | 0.264 | 0.296 | 0.302 | 0.298 | 0.300 | 0.297 |

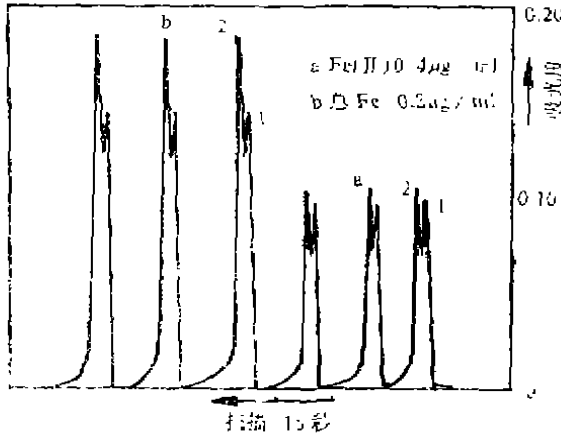


图2 Fe(II)和总Fe记录峰形图

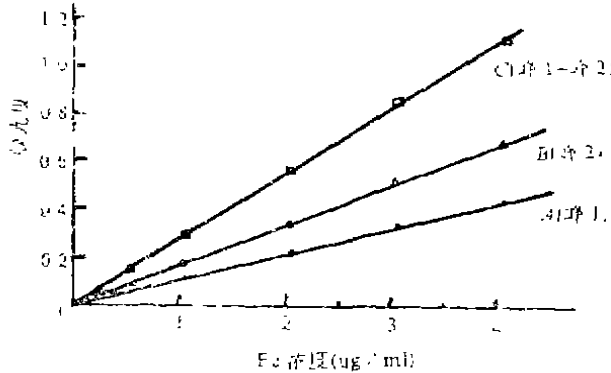


图3 响应信号不同峰的线性关系

3.4 Fe(II)和总Fe的记录峰形图

图2为所选实验条件下, Fe(II)和总Fe的记录峰形, 左右双峰或双峰加和的线性关系, 见图3, 数学处理结果见表8。

3.5 干扰离子对Fe(II)及Fe(III)的影响

下列浓度离子对1ppm Fe(II)及Fe(III)产生的误差 $< \pm 5\%$: 300ppm Pb(II), 200ppm Zn(II), 100ppm Cu(II)·Cd(II), 50ppm Co(II)·Ni(II), 20ppm W(VI)·Hg(II)。200ppm Fe(III)对1ppm Fe(II)产生的误差 $< 5\%$ 。

3.6 线性关系、检出限、精密度与灵敏度

Fe(II)与Fe(III)的混和液浓度0—4.0 μ g/ml, 线性关系见图3, 数学处理表8, 说明无论是单峰或双峰加和都有良好线性关系。从表8看出, 双峰加和能显著提高分析灵敏度。以三倍空白信号标准偏差表示, Fe(II)和Fe(III)检出限0.015 μ g/ml。对不同浓度未知液中的Fe(II)和Fe(III)分别7次同时测定, 计算相对标准偏差, 结果见表9。

表8 对图3曲线的回归分析结果

| | 回归系数 a | 截距 b | 相关系数 R | 摩尔吸收系数 ϵ $L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$ |
|----------|--------|--------|--------|---|
| A(峰1) | 0.1127 | 0.0006 | 0.9996 | 6.8×10^3 |
| B(峰2) | 0.1723 | 0.0002 | 0.9998 | 9.7×10^3 |
| C(峰1+峰2) | 0.2854 | 0.0007 | 0.9998 | 1.65×10^3 |

表9 测定结果的精密度

| 编号 | 测定值($\mu g/ml$) | 平均值 相对标准偏差 | |
|----|-------------------|---|------------|
| | | ($\mu g/ml$) | (%) |
| 1 | Fe(II) | 0.101 0.098 0.102 0.103 0.099 0.101 0.98 | 0.100 1.40 |
| | Fe(III) | 0.121 0.123 0.120 0.121 0.119 0.118 0.119 | 0.120 1.07 |
| 2 | Fe(II) | 1.26 1.27 1.24 1.25 1.25 1.24 1.23 | 1.25 0.80 |
| | Fe(III) | 1.10 1.11 1.09 1.12 1.08 1.10 1.09 | 1.10 0.90 |

3.7 工作曲线

在总铁的线性范围内, 分别移取 Fe(II) 和 Fe(III) 标准溶液, 配制成一系列浓度 Fe(II) 和 Fe(III) 混和溶液, 按测定方法测定, 以双峰加和为准分别绘制 Fe(II) 和 Fe(III) 的工作曲线, 计算出回归方程。

3.8 加标回收

分别在可溶态和悬浮态水样中加入一系列浓度的 Fe(II) 和 Fe(III), 按测定方法测定并计算回收率 (表 10), Fe(II) 93.8—109%、Fe(III) 91.9—103%。

表10 加标回收实验结果

单位: $\mu g/ml$

| 水样中铁的 形态 | 水样含铁 | | 加入铁量 | | 测定值 | | 回收铁量 | | 回收率(%) | |
|-------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| | Fe(II) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) |
| 可溶态 | | | 0.065 | 0.095 | 0.061 | 0.128 | 0.061 | 0.087 | 93.8 | 91.9 |
| | | 0.041 | 0.130 | 0.190 | 0.131 | 0.236 | 0.131 | 0.196 | 101 | 103 |
| | | | 0.260 | 0.380 | 0.256 | 0.398 | 0.254 | 0.357 | 97.7 | 94.0 |
| 悬浮态 | | | 0.065 | 0.095 | 0.065 | 0.345 | 0.065 | 0.098 | 100 | 103 |
| | | 0.247 | 0.130 | 0.190 | 0.142 | 0.432 | 0.142 | 0.185 | 109 | 97.4 |
| | | | 0.260 | 0.380 | 0.254 | 0.605 | 0.254 | 0.358 | 97.7 | 94.3 |

测定值为 11 次测定结果的均值

3.9 方法对照

将本测定方法与手工比色法和原子吸收法对照, 测定结果见表 11。本文方法分析速度比手工比色法快 15 倍, 与原子吸收法接近。

3.10 实际水样测定结果

分别取沙坪坝水厂的自来水, 中渡口嘉陵江水和乌龟山污水场的城市污水进行处理和测定, 结果见表 12, 与原子吸收法对照相接近。

表 11 方法对照结果

单位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

| 手工比色法(SP) | | 反相流动注射分析(rFIA) | | 原子吸收法(AAS) |
|-----------|---------|----------------|---------|------------|
| Fe(II) | Fe(III) | Fe(II) | Fe(III) | 总 Fe |
| 0.052 | 0.050 | 0.051 | 0.050 | 0.105 |
| 0.100 | 0.097 | 0.099 | 0.101 | 0.202 |
| 0.198 | 0.202 | 0.200 | 0.201 | 0.405 |
| 0.403 | 0.405 | 0.402 | 0.399 | 0.796 |
| 0.797 | 0.803 | 0.802 | 0.798 | 1.580 |

表 12 实际水样测定结果

单位: $\mu\text{g}/\text{ml}$

| | | 可 溶 态 | | 悬 浮 态 | |
|------|---------|-------|-----------|-------|-----------|
| | | rFIA | AAS(总 Fe) | rFIA | AAS(总 Fe) |
| 自来水 | Fe(II) | | | | |
| | Fe(III) | 0.117 | 0.120 | 0.343 | 0.338 |
| 嘉陵江水 | Fe(II) | 0.069 | | 0.127 | |
| | Fe(III) | 0.032 | 0.105 | 0.205 | 0.330 |
| 城市废水 | Fe(II) | 0.030 | | 0.097 | |
| | Fe(III) | 0.085 | 0.110 | 0.194 | 0.280 |

从表 12 中看出, 自来水中未测出 Fe(II), 可能由于原江水经漂白处理后, Fe(II) 转化为 Fe(III), 致使自来水中 Fe(II) 含量降低。

参 考 文 献

- 1 于振安, 张楠, 理化检验, (化) 24 (2), 89 (1988)
- 2 徐茎, 袁秀颖, 环境化学, 8 (4), 35 (1989)
- 3 J. Alons et al., Anal. Chim. Acta, 219, 345 (1989)
- 4 K.S. Johnson, R.L. Petty, Anal. Chem., 54, 1185 (1982)

(编辑: 姚国安)

THE REVERSE FLOW INJECTION ANALYSIS OF THE IRON SPECIATION IN THE WATER

Li Heping Zheng Zegen

(The Center of Test and Analysis)

ABSTRACT In this paper, the reverse flow injection analysis of the iron speciation in tap water, river water and urban wastewater is presented. The sum of the recording double peak is used as basis of quantitative analysis. The detection limit of Fe(II) and Fe(III) is 0.015 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The linear relation is 0-4 $\mu\text{g}/\text{ml}$. The sensitivity is $1.65 \times 10^4 \text{ l cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. The results of the practical sample analysis approach the results of atomic absorption spectroscopy and the colorimetric analysis method.

KEY WORDS iron speciation, reverse flow injection analysis, environmental protection