

差示分光光度法在水质监测中的应用

凌彦群, 阚莉, 戴秀英, 龚涛
(乐山环境监测中心站, 四川 乐山 614000)

摘要: 通过测定高浓度氨氮标准品 (GSBZ20005—88) 的试验, 验证了差示分光光度法在测定高浓度样品时的准确度和精密密度, 说明差示分光光度法在一定情况下能减少多次稀释所带来的误差, 可以快速测定高浓度样品。

关键词: 差示分光光度法; 高浓度; 水质监测

中图分类号: X830.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-04-0030-02

Application of High Concentration Water Quality-Determination by Differential Spectrophotometry

LING Yan-qun, KAN Li, DAI Xiu-yin, GONG Tao
(Leshan Environmental Monitoring Central Station, Leshan, Sichuan, 614000, China)

ABSTRACT: The differential spectrophotometry experimental is experimented by Standard sample for High Concentration Ammonia Nitrogen (GSBZ20005—88), Precision test and recovery test indicated the results of test by this method is believable. The method can reduce the error caused by repeated dilution in certain circumstances and can fast determine the high concentration in samples.

KEY WORDS: differential spectrophotometry; high concentration; water quality monitoring

在水质检测中, 用分光光度法测定样品时经常遇到高浓度的水样, 通常稀释样品后测定, 多次稀释会带来不确定的误差, 如何快速测定高浓度水样是测定人员的首要解决的问题。

差示分光光度法作为现代仪器分析中分光光度法的一种衍生的分析方法, 在化学分析、定量分析等多种领域得到了广泛的应用。选用已知浓度的溶液作参比, 在测定高浓度时选用比待测液稍低的已知溶液作标准溶液作为参比, 调节透光率为100%。相当于扩展了仪器的标尺, 相对地增加了测量的精确度, 减少了样品多次稀释和减少移取体积所带来的误差, 且操作简便, 也可缩短分析周期^[1]。因此差示分光光度法的测定浓度范围是原有测定浓度的一倍。

1 材料与方法

1.1 仪器

722 型分光光度计 (上海奥普勒仪器有限公司); JYT-5 架盘药物天平 (上海医用激光仪器厂); UPT-I-20 超纯水器 (成都超纯科技有限公司); 50 mL 具塞比色管; 20 mm 比色皿。

1.2 材料

酒石酸钾钠 (AR)、碘化钾 (AR)、氢氧化钠

(AR)、氯化铵 (GR) (成都科龙化工试剂厂); 碘化汞 (AR) (贵州省铜仁地区利祥汞业化工有限公司); 氨氮标准品 GSBZ 50005—88 (200528) (环境保护部标准样品研究所)

酒石酸钾钠溶液, $\rho = 500 \text{ g/L}$; 纳氏试剂 ($\text{HgI}_2 - \text{KI} - \text{NaOH}$); 氨氮标准储备溶液, $\rho_N = 1000 \mu\text{g/mL}$; 氨氮标准工作液, $\rho_N = 10 \mu\text{g/mL}$; 氨氮标准品使用液。

酒石酸钾钠溶液采用称取 50.0 g 酒石酸钾钠溶于 100 mL 无氨水中, 加入 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液 1.0 mL, 煮沸蒸发至溶液一半, 取广泛 pH 试纸沾无氨水润湿后, 置水蒸气上方数秒钟后取出与标准色版比较, 当 pH 试纸检验程中性时停止加热, 冷却后用无氨水稀释至 100 mL^[2]。其他试剂按文献[4]配制。

1.3 分析方法

氨氮的测定采用纳氏试剂分光光度法^[3]; 实际水样经絮凝处理后取上清液进行分析测定。

收稿日期: 2012-06-12; 修订日期: 2012-07-20

作者简介: 凌彦群 (1973—), 男, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

2 结果与讨论

2.1 方法精密度验证

取氨氮标准品稀释液(将标准品使用液稀释10倍)50.00 mL,以已知浓度样品($C_0 = 1.20 \text{ mg/L}$, $A_{so} = 0.415$)为参比,作平行实验所得测得均值与保证值($23.9 \pm 0.8 \text{ mg/L}$)计算相对偏差,结果见表1。

表1 方法精密度试验

序 号	稀释 倍数	取样量 /mL	样品为参比 吸光度 A_X	ΔC /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_0 + \Delta C$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	实际浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测得均值 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 /%
1	10	50.00	0.400	1.157	2.357	23.57	23.8	0.42
2	10	50.00	0.416	1.203	2.403	24.03		

* ΔC :以公式 $\Delta C = A_X * C_0 / A_{so}$ 计算得到。

2.2 方法准确度回收试验

取氨氮标准品稀释液(将标准品使用液稀释10倍)50.00 mL,加入氨氮标准工作液2.00 mL(即加标量为20.00 μg),以已知浓度样品($C_0 = 1.20 \text{ mg/L}$, $A_{so} = 0.415$)为参比,测定吸光度,计算回收率。结果见表2。

表2 方法准确度试验

序 号	取样 量/mL	加标 量/ μg	样品为参比 吸光度 A_X	$C_0 + \Delta C$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量 / μg	回收 率/%
1	50.00	—	0.400	2.357	122.56	98.4
2	50.00	20.0	0.496	2.634	142.25	

* 含量(μg) = ($C_0 + \Delta C$) * (取样体积 + 加标体积 + 试剂体积)

2.3 实际水样的对比试验

以某不锈钢公司总排口废水,分别用差示分光光度法与标准曲线法测定氨氮含量。对同一时段的水样各进行5个平行试验。标准曲线法:絮凝处理的水样稀释10倍后取25 mL,进行测定;差示法:絮凝处理的水样稀释10倍后取50 mL,以已知浓度样品($C_0 = 1.20 \text{ mg/L}$, $A_{so} = 0.415$)为参比进行测定。结果见表3。

表3 实际水样对比试验

实验方法		1	2	3	4	5
标准曲线法	吸光度 A_x	0.380	0.379	0.381	0.380	0.379
	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	19.715	19.659	19.773	19.715	19.659
差示法	吸光度 A_x	0.269	0.266	0.271	0.269	0.270
	浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	19.778	19.692	19.836	19.778	19.807

* 标准曲线法: $Y = 0.00704X - 0.006$, $r: 0.9999$, 空白吸光度(A_0):0.039

对数据进行统计处理,标准曲线法:平均值(X_1)19.7042;标准偏差(S_1):0.0475;差示法:平均值(X_2):19.7782,标准偏差(S_2)为0.0539,显著性统计量 $F = S_{22}/S_{12} = 1.29 < F_{0.025(4,4)} = 9.60$,所以两种方法有相同的精密度。经 t 检验,自由度 $f = n_1 + n_2 - 2 = 8$, $t = 2.303 < t_{0.05(8)} = 2.306$,所以两种方法测定结果无显著差异^[4]。

2.4 实际水样回收率

以已知浓度样品($C_0 = 1.20 \text{ mg/L}$, $A_{so} = 0.415$)为参比,用差示分光光度法测定两个时段的水样,并做回收率试验,结果见表4。

表4 实际水样回收率

序号	稀释 倍数	取样量/ mL	加标量/ μg	样品为参比 吸光度 A_X	$C_0 + \Delta C$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	含量/ μg	回收率 /%
第I 时段	10	50.00	—	0.269	1.978	102.86	95.4
	10	50.00	20.0	0.366	2.258	121.95	
第II 时段	10	50.00	—	0.279	2.007	104.35	98.9
	10	50.00	20.0	0.380	2.298	124.13	

3 结论

吸光度 A 在0.2~0.8范围内误差最小。超出此范围,其吸光度测定误差较大。用差示分光光度法选定适当的参比可以使测定样品的吸光度在0.2~0.8的范围内,由测定氨氮标准品的测定结果可以看出,分析结果均在保证值范围之内,具有较好的准确度和精密度。实际样品检测结果可以看出,差示法与标准曲线法的相对偏差在质保范围内。所以差示法是适合高浓度样品的分析测定,能减少样品多次稀释所带来的不确定性误差,在一定程度上适合快速分析检测的要求。

[参考文献]

- [1] 冯玉红.《现代仪器分析使用教程》[M].北京:北京大学出版社,2008.
- [2] 陈惠琴,张亚平.提高生活饮用水氨氮检测质量的讨论[J].《预防医学文献信息》,2002,3(8):192-193.
- [3] HJ535—2009.水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法[S].
- [4] 邓勃.分析测试数据的统计处理方法[M].北京:清华大学出版社,1995.

(本栏目编辑 周立平 陆 敏)