

分光光度法测定余氯的标准曲线 线性范围的探讨

上海市徐汇区环境监测站 余一群 徐威毅

R123.1

0657.12

摘要 在用分光光度法测定水样中余氯的实验过程中,发现按照国标 GB11898-1989 中所要求的在整个的浓度范围内(余氯 0~5.00mg/L)所制得的标准曲线的相关系数在 0.99~0.999 之间。为此笔者对其标准曲线的线性范围进行了一些探讨。发现,当余氯的浓度范围为 0~1.00mg/L 时,标准曲线的线性较好,相关系数 >0.999;当余氯的浓度 >1.00mg/L 后,所绘制的标准曲线呈负偏离现象,相关系数 <0.999。

一、概述

目前,国内外测定余氯的主要方法是 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法^[1]。经多次重复实验,我们发现按照国标 GB11898-1989 中所要求的整个的浓度范围(余氯 0~5.00mg/L)内所制得的标准曲线的相关系数仅在 0.99~0.999 之间,而国家环境水质监测质量保证手册^[2]强调了比色法标准曲线的相关系数必须大于 0.999。为此,我们对余氯测定方法的标准曲线的线性范围进行了探讨实验。

二、材料与方方法

1. 方法原理

在 pH6.2~6.5 条件下,余氯直接与 N,N-二乙基-1,4-苯二胺(DPD)反应生成红色化合物,用分光光度法在 510nm 波长处测量其吸光度。

2. 试剂

分析中使用的试剂均为分析纯试剂

1) 水:不含氯和还原性物质的水

2) 缓冲溶液:pH=6.5

在水中依次溶解 24 克无水磷酸氢二钠和 46 克磷酸二氢钾,加入 0.8 克二水合 EDTA 二钠固体,稀释至 1000 毫升,混匀。

3) N,N-二乙基-1,4-苯二胺硫酸盐(DPD)溶液:1.1g/L

将 250mL 水,2ml 浓硫酸和 0.2 克二水合 EDTA 二钠固体混合。溶解 1.1 克无水 DPD 硫酸盐于此混合液中,稀释至 1000ml,混匀。

4) 碘化钾:晶体

5) 硫酸:约 1mol/L

于 800mL 水中,在不断搅拌下小心地加入 54ml 浓硫酸,冷至室温后,稀释到 1000ml,混匀。

6) 氢氧化钠溶液:约 2mol/L

称取 80 克粒状氢氧化钠,放入盛有 800ml 水

的烧杯中,搅拌至完全溶解,冷至室温后,稀释到 1000ml,混匀。

7) 碘酸钾标准储备液:1.006g/L

称取 1.006 克碘酸钾(KIO₃,经 120~140℃ 烘干 2h),溶解于水,转入 1000ml 容量瓶中,稀释至标线,混匀。

8) 碘酸钾标准使用液:10.06mg/L

取 10.0ml 储备液于 1000mL 容量瓶中,加入约 1 克碘化钾,加水稀释至标线,混匀。在使用的当天配制,装在棕色瓶中。1.00ml 此标准使用液含 10.06 微克 KIO₃(相当于 0.141 微摩尔 Cl₂)。

3. 仪器

UV-240 分光光度计(上海第三分析仪器厂组装)及其它玻璃仪器。

4. 标准曲线的绘制

向一系列 100ml 容量瓶中,分别加入碘酸钾标准使用液 0.0,0.30,0.50,1.00,5.00,10.0,20.0,30.0,40.0 和 50.0ml,各瓶中加入 1.0ml 硫酸(1mol/L)。1min 后,各加入 1.0mL 氢氧化钠溶液(2mol/L),稀释至标线。

准备相当数量的 250ml 锥形瓶,各加入 5.0ml 缓冲溶液和 5.0mL DPD 试液,并在不超过 1min 将上述各容量瓶中刚稀释到标线的标准溶液分别倒入锥形瓶中(不要淋洗),摇匀,在 510nm 处,用 10mm 比色皿,测量各标准比色液的吸光度(比色时间勿超过 2min)。以余氯浓度对吸光度绘制标准曲线,求出回归方程及相关系数。

三、结果与讨论

经多次重复实验,我们发现按照国标 GB11898-1989 中所要求的整个的浓度范围(余氯浓度 0~5.00mg/L)内所制得的标准曲线的相关系数都小于 0.999。表 1 列举了其中五条标准曲线的相关系数、五次平均吸光度及标准偏差。

表1 标准曲线及其相关系数、平均吸光度、标准偏差

余氯浓度(mg/L)	标曲一 吸光度	标曲二 吸光度	标曲三 吸光度	标曲四 吸光度	标曲五 吸光度	平均吸 光度(A)	标准 偏差
0.00	0	0	0	0	0	0	0
0.05	0.006	0.009	0.005	0.006	0.006	0.006	0.0014
0.10	0.012	0.015	0.010	0.011	0.012	0.012	0.0017
0.20	0.023	0.025	0.021	0.022	0.024	0.023	0.0014
0.50	0.128	0.131	0.126	0.127	0.128	0.127	0.0037
1.00	0.248	0.251	0.246	0.247	0.245	0.247	0.0021
2.00	0.451	0.462	0.451	0.454	0.450	0.454	0.0044
3.00	0.611	0.625	0.613	0.622	0.615	0.617	0.0054
4.00	0.745	0.750	0.748	0.747	0.753	0.749	0.0027
5.00	0.871	0.879	0.877	0.875	0.881	0.877	0.0034
相关系数 r	0.9933	0.9926	0.9937	0.9930	0.9939		

从表1可知,虽然上面五条标准曲线的相关系数均大于0.99,可认为呈线性关系,但与比色分析所要求的标准曲线的相关系数必须大于0.9990还是有一定差距的。下面我们就五条标曲在不同浓度范围内所得到的回归直线的相关系数与斜率进行比较,见表2、表3。

表2 不同浓度范围内的回归直线的相关系数

浓度范围(mg/L)	标曲一 r	标曲二 r	标曲三 r	标曲四 r	标曲五 r
0~0.50	0.9998	0.9998	0.9995	0.9997	0.9999
0~1.00	0.9998	0.9998	0.9995	0.9998	0.9997
0~2.00	0.9986	0.9989	0.9987	0.9989	0.9988
0~3.00	0.9966	0.9969	0.9969	0.9973	0.9972
0~4.00	0.9946	0.9939	0.9949	0.9944	0.9954
0~5.00	0.9933	0.9926	0.9937	0.9930	0.9939

表3 不同浓度范围内的回归直线的斜率

浓度范围(mg/L)	标曲一 b	标曲二 b	标曲三 b	标曲四 b	标曲五 b
0~0.50	0.2580	0.2606	0.2558	0.2565	0.2578
0~1.00	0.2501	0.2513	0.2466	0.2494	0.2471
0~2.00	0.2285	0.2327	0.2290	0.2296	0.2275
0~3.00	0.2090	0.2132	0.2100	0.2123	0.2097
0~4.00	0.1928	0.1949	0.1939	0.1945	0.1944
0~5.00	0.1803	0.1819	0.1817	0.1816	0.1811

由表2、表3可知,此标准曲线在低浓度范围内的线性要好于整个浓度范围内的线性,并且随着高浓度点数的增加,其相关系数与斜率均呈下降趋势,这说明随着浓度的增大,吸光度与浓度间的关系就越偏离线性关系,并且呈负偏离现象(见图1)。

比色法分析原理是基于朗伯-比耳定律。由于朗伯-比耳定律的基本假设,除要求入射光是单色光外,还假设吸收粒子是独立的,彼此之间无相互作用。因此稀溶液能很好地服从比耳定律。在

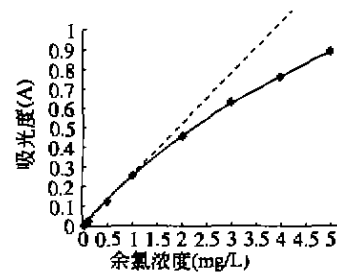


图1 余氯标准曲线

高浓度时,由于吸收组分粒子间的平均距离减小,以致每个粒子都可影响其邻近粒子的电荷分布,这种相互作用可使它们的吸光能力发生改变。由于相互作用的程度与浓度有关,所以随着浓度的增大,吸光度与浓度间的关系将会偏离线性关系^[3]。再者,在定量分析中,在给定的仪器条件下,当被测试的样品浓度高到一定程度时,因高吸收而受到仪器单色器的杂散光的影响,实验结果也将偏离比耳定律的直线而明显地向下弯曲^[4]。

由表2,我们可以清楚地看到,当余氯的浓度范围为0~1.00mg/L时,能很好地遵从朗伯-比耳定律,这时所绘制的标准曲线的线性较好;而当余氯的浓度超过了1.00mg/L后,所绘制的标准曲线向下弯曲,偏离了比耳定律,并且呈负偏离现象。

实验中还发现,当样品余氯浓度较高(>3.00mg/L)时,有时加入的DPD试剂所显深红色很快就会褪尽,这是因为被氧化而显色的试剂随即又被游离氯漂白,此时应将样品稀释后再测定。

四、结 语

在用分光光度法进行定量分析时,不可机械地参照国家标准所要求的标准曲线的浓度范围。应根据自身实验室所用仪器的客观性能,寻找出本实验室所能达到的最佳的标准曲线的浓度范围。

采用UV-240分光光度计测定余氯,建议其标准曲线的浓度范围为0~1.00mg/L,因为在此浓度范围内比色能很好地遵从朗伯-比耳定律;而当浓度增高时,标准曲线将向下弯曲,这样测得的试样浓度具有较大的误差。

参考文献

- 1 水质游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法. 中华人民共和国国家标准 GB11898-1989
- 2 环境水质监测质量保证手册. 中国环境监测总站编. 1984,292~293
- 3 分析化学. 华东化工学院分析化学教研组与成都科学技术大学分析化学教研组. 上海:高等教育出版社,1982,265~267
- 4 李昌厚. 再论紫外可见分光光度计的技术指标及如何赶超世界先进水平. 通用服务通讯. 北京市通用仪器设备公司,1998,7