

# 应用 PORS15 便携光谱测定仪测定水中氯化物

陈连明 马放均

(北京普析通用仪器有限责任公司 100081)

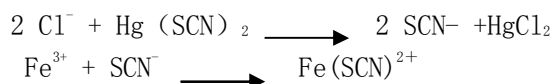
**摘 要** 应用分光光度法测定水中的氯化物, 方便快捷, 选用二次校准曲线计算, 扩大了实验范围, 本试验最小检出限为 0.2 mg/L, 最佳测定范围 1.0—50.0 mg/L。水样加标回收率为 103-107%。采用 PORS-15 便携式光谱仪和 TU-1901 紫外可见分光光度计测定的结果基本一致。

**关键词** 分光光度法 PORS-15 光谱仪 氯化物

氯化物 ( $\text{Cl}^-$ ) 是水中一种常见的无机阴离子。几乎所有的天然水中都有氯离子存在, 它的含量范围变化很大。在河流、湖泊、沼泽地区, 氯离子含量一般较低, 而在海水、盐湖及某些地下水中, 氯离子含量就比较高。当饮用水中氯离子含量达到 250mg/L, 相应的阳离子为钠时, 会感觉到咸味。水中氯化物含量高时, 会损害金属管道和构筑物, 并妨碍植物的生长。在人类生存活动中, 氯化物具有很重要的生理作用及工业用途。<sup>[1]</sup>

## 1. 方法原理<sup>[2]</sup>

氯离子与硫氰酸汞反应, 交换出硫氰酸根离子与三价铁离子反应, 生成红色硫氰酸铁络合物, 于 460nm 处进行光度测量。测定范围: 0.2—50mg/L (二次曲线法)。



## 2. 主要仪器和试剂

PORS-15 便携光谱测定仪, TU-1901 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司)。

透射式光纤探头, 比色皿。

氯化物标准贮备溶液: 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。称取 2.1028g 氯化钾 ( $\text{KCl}$  经 105 $^\circ\text{C}$  烘 2h, 冷却), 溶于水, 定容至 1000mL。

氯化物标准中间溶液: 50 $\mu\text{g/mL}$ 。吸取氯化物标准贮备液 25mL 于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

氯化物标准使用溶液: 10 $\mu\text{g/mL}$ 。吸取氯化物标准中间液 100mL 于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。

硫酸铁铵溶液 (氯化物测定试剂 N<sub>0</sub>1) 60g / L: 称 6g 硫酸铁铵 ( $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), 用 (1+2) 高氯酸溶液溶解, 稀释到 100mL。如浑浊应过滤。

硫氰酸汞-乙醇溶液 (氯化物测定试剂 N<sub>0</sub>2) 4g / L: 称 0.4g 硫氰酸汞, 用无水乙醇配成 100mL 溶液。用定性滤纸过滤, 收集滤液于棕色瓶中备用。

## 3. 实验部分

### 3.1 测定波长选择试验

氯化物与硫氰酸汞反应, 生成红色硫氰酸铁络合物, 为使用 PORS15 进行以下实验, 本实验首先用 TU-1901 在 390nm—620nm 区间进行扫描, 找出吸收峰, 确定测定波长。

实验步骤: 取适量氯化物标准使用溶液加入 1.0 mL 硫酸铁铵溶液和 0.5 mL 硫氰酸汞-乙醇溶液, 显色 20min 后, 用 TU-1901 进行光谱扫描, 得到的光谱图 (见图 1)。

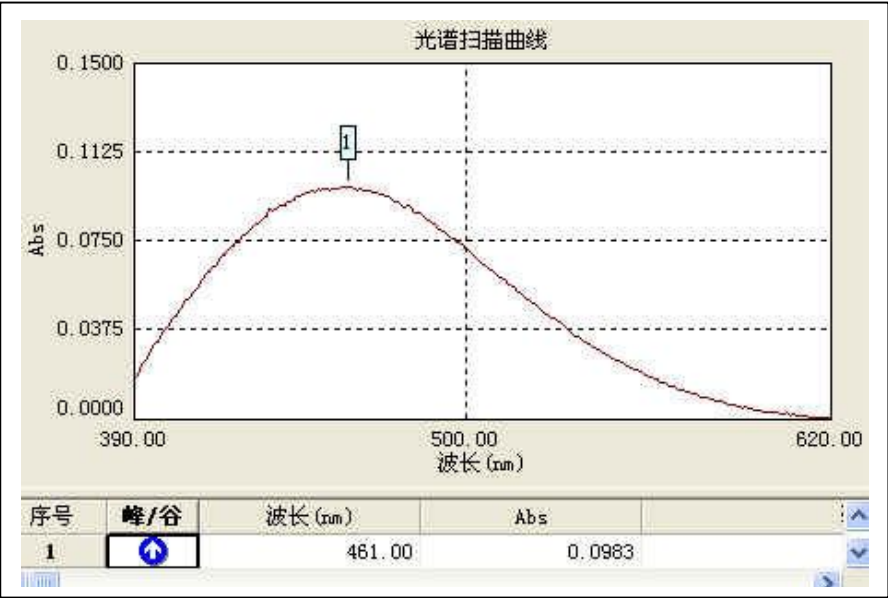


图 1 氯化物显色反应光谱图

光谱扫描参数如表 1 所示。

表 1 光谱扫描参数

模式	光度模式
扫描范围	390~620nm
显示范围	0~0.15（吸光度）
波长间隔	1nm
扫描速度	中速

由图 1 可以看出，在可见区 461m 处有一吸收峰。

3.2 显色溶液稳定性试验

用 PORS15 的时间扫描功能，测定显色溶液，460nm 吸光度的变化，确定最佳测定时间。选取高浓度氯化物标样、低浓度氯化物标样和自来水三种水样显色后，显色溶液时间扫描参数如表 2 所示，其时间扫描光谱图见图 2。

表 2 氯化物显色溶液时间扫描参数

扫描波长	460nm
模式	光度模式
显示范围	0~1
时间时间	1200s

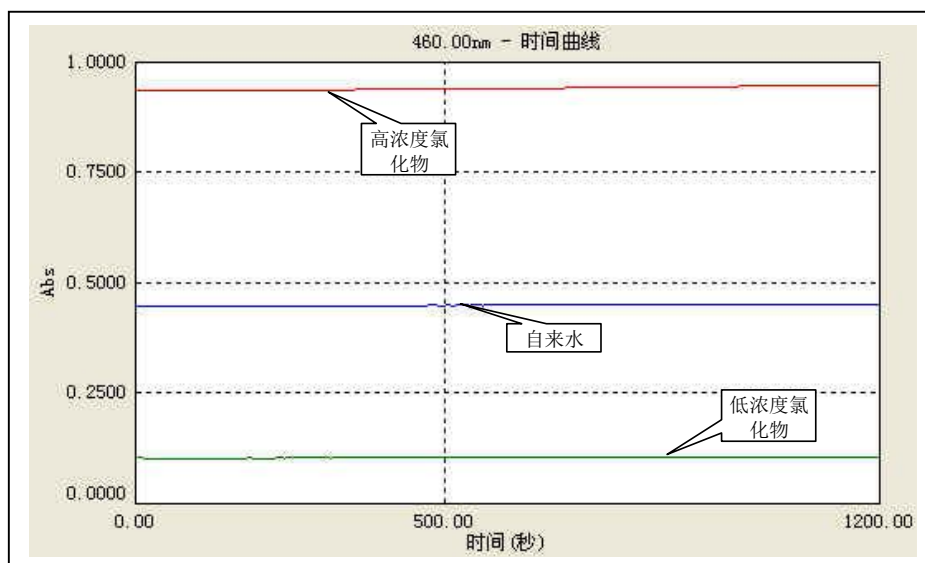


图2 显色溶液时间稳定性图

高、中、低三种浓度的 3 个样品的显色反应都很稳定，高浓度氯化物标样 1200s 后，Abs 变化了 1.3%，自来水水样 1200s 后，Abs 变化了 3.1%，低浓度氯化物标样 1200s 后，Abs 变化了 4.0%。

大气降水中氯化物的测定（硫氰酸汞高铁光度法）方法中，显色时间为 20min，时间比较长。便携光谱测定仪应当体现快速的特点，通过显色稳定性试验，可将显色反应时间选择 5min。

### 3.3 线性范围试验

在水体中依次加入 60g/L 硫酸铁铵溶液 1 mL 和 4g/L 硫氰酸汞溶液 0.5mL，分别用 TU-1901、PORS15 仪器测定了氯化物浓度为 0.5-8 mg/L 的吸光度，测定结果见表 3。三种仪器测定的校准曲线分别见图 3 和图 4。

表 3 低浓度氯化物校准曲线

氯化物浓度 (mg/L)		0	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
TU-1901	Abs	0.0001	0.0224	0.0452	0.0868	0.1591	0.2860
PORS15	Abs	-0.0002	0.0227	0.0443	0.0805	0.1544	0.2684

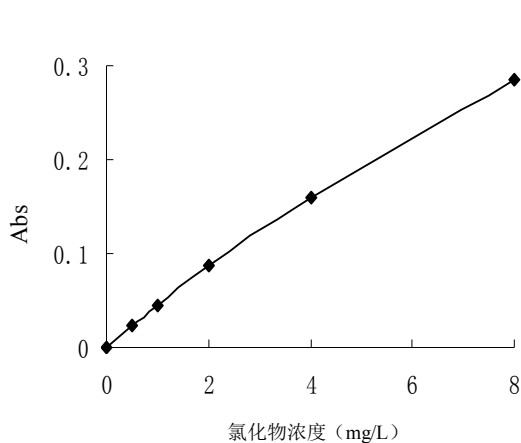


图3 TU-1901 校准曲线

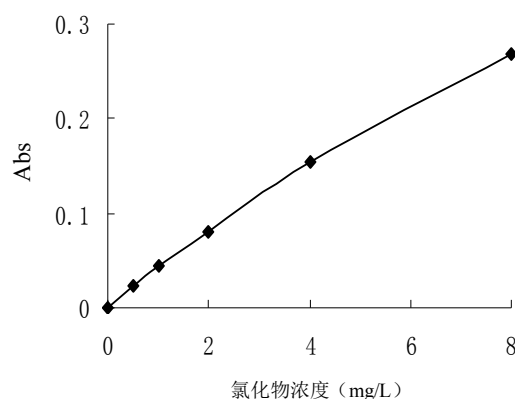


图4 PORS15 校准曲线

从图 3 和图 4 可以直观地看出：当氯离子浓度在 0~4mg/L 时呈直线，大于 8mg/L 时曲

线发生弯曲。不同浓度区间的校准曲线参数见表 4。

表 4 不同浓度区间相关系数、斜率、截距计算结果

仪器	浓度区间： 0~4mg/L		浓度区间： 0~8mg/L	
TU-1901	相关系数	0.9986	相关系数	0.9977
	斜率	25.19	斜率	28.03
	截距	-0.0707	截距	0.2182
PORS15	相关系数	0.9992	相关系数	0.9968
	斜率	26.16	斜率	29.78
	截距	-0.0795	截距	-0.2470

通过上表计算结果分析：0~4mg/L 区间，TU-1901 相关系数为 0.998，PORS15 的相关系数为 0.9992；0~8mg/L 区间 TU-1901 和 PORS15 的相关系数分别是 0.9977 和 0.9968。由此判定 PORS15 便携光谱测定仪测定水中氯化物线性范围为 0~4mg/L。

3.4 一次方程氯化物计算公式

根据表 4 可以得出一次方程氯化物计算公式如下：

TU-1901  $C_{\text{氯化物}} = 25.19 \text{ Abs} - 0.0797$  ..... (1)

PORS15  $C_{\text{氯化物}} = 26.16 \text{ Abs} - 0.0795$  ..... (2)

用一次方程处理两者关系时，氯化物浓度的线性范围比较窄，故尝试处理成二次曲线。

3.5 二次曲线试验

从以上试验可以看出：氯化物浓度小于 4mg/L，基本呈线性，测定范围有限，不适用于一般水体氯化物的检测。在水体中依次加入 60g/L 硫酸铁铵溶液 1 mL 和 4g/L 硫氰酸汞溶液 0.5mL，测定氯化物浓度 0~50mg/L 范围内溶液的吸光度与氯化物浓度的关系，发现呈二次曲线，且重复性好，其校准曲线数据见表 5。

表 5 高浓度氯化物校准曲线

氯化物浓度 (mg/L)		0	2.5	5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0
TU-1901	Abs	0.0000	0.0833	0.1838	---	0.5294	0.6635	0.7812	0.8824
PORS15	Abs	-0.000	0.0737	0.1715	0.2836	0.4793	0.6101	0.7157	0.8002

3.6 二次方程氯化物计算公式

TU-1901  $C_{\text{氯化物}} = 51.46 \text{ Abs}^2 + 10.1 \text{ Abs} + 0.7586$  ..... (4)

PORS15  $C_{\text{氯化物}} = 63.61 \text{ Abs}^2 + 9.776 \text{ Abs} + 0.8303$  ..... (5)

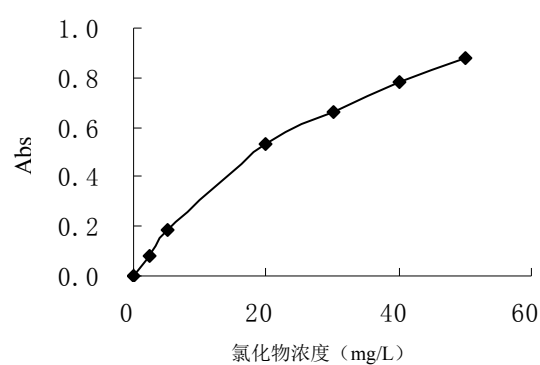


图 5 TU-1901 二次曲线

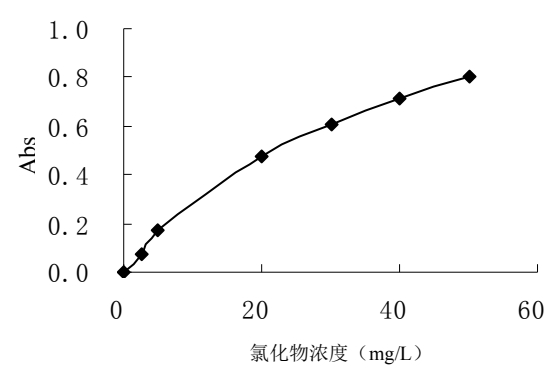


图 6 PORS15 二次曲线

用试剂空白校零，氯化物 50mg/L 溶液显色后用 TU-1901 测得吸光度为 0.8824，用 PORS15 测得吸光度为 0.8002。因此判定 PORS15 测定水体中氯化物可以得到准确的测定结果。

通过以上测定范围试验可知：在测定氯化物浓度较低的水样时（如大气降水中氯化物），可以选择一次直线方程校准曲线，测定上限为 4mg/L。

在测定氯化物浓度较高的水样时，应选用二次曲线方程校准曲线，测定上限可扩展为 50mg/L。

3.7 最小检出限试验

本试验采用 3 倍标准偏差作为最小检出限。测定步骤：首先选取一个低浓度氯化物（1mg/L）水样，多次重复测定，计算测定结果的标准偏差，以 3 倍标准偏差作为最小检出限。试验结果见表 6。

表 6 TU-1901 和 PORS-15 测定氯化物最小检出限结果

仪器	内容	结 果					
TU-1901	测定结果	1.04	1.03	1.01	1.05	1.02	1.10
	(mg/L)	1.02	1.00	1.05	0.99	1.15	---
	标准偏差	0.04362					
	3 倍标准偏差	0.1309					
PORS-15	测定结果	1.22	1.10	1.11	1.12	1.19	1.13
	(mg/L)	1.14	1.09	1.09	1.08	1.13	---
	标准偏差	0.04328					
	3 倍标准偏差	0.1298					

通过以上试验得知 TU-1901 和 PORS15 的最小检出限为 0.2 mg/L。

3.8 校正波长选择试验

氯化物测定波长为 460nm，为校正仪器因漂移、光纤移动带来的波动，在 700~800nm 选择另一波长作为校正波长。试验方法：用 PORS15 扫描显色溶液得到一稳定的光谱图，使光纤移动，得到另一张光谱图，将两张光谱图叠加在一起，见图 7，可以看出：移动光纤后光谱图发生的平移，读出 460nm 出吸光度值不同，但 460nm 和 750nm 处的吸光度差相同。见表 7。

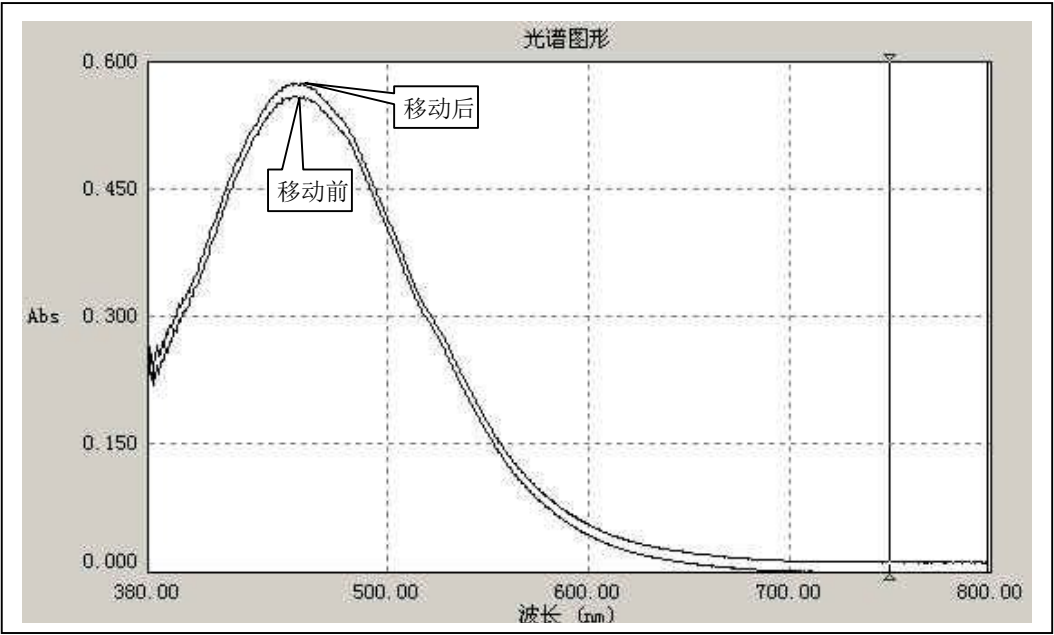


图 7 移动光纤光谱变化图

表 7 光纤移动前后吸光度变化

波 长		460nm	750nm	460nm-750nm
光纤移动前	Abs	0.5585	0.0010	0.5575
光纤移动后	Abs	0.5715	0.0140	0.5575

### 3.9 实际水样测定

实际水样测定结果见表 8，矿泉水中氯化物含量低，用一次校准曲线，计算结果见表 9。

表 8 实际水样氯化物测定结果（用二次校准曲线计算）

序号	水样名称	氯化物测定结果（mg/L）		备注
		TU-1901	PORS15	
1	纯净水	0.68	0.72	
2	市售矿泉水	1.89	1.79	标识含量 1.6-5.8mg/L
3	清华园湖水	42.8	42.2	
4	华腾园自来水	15.8	16.7	
5	圆明园宿舍自备水	27.8	27.6	
6	本公司自来水	56.6	56.0	
7	凉水河	294	293	稀释 10 倍
8	观音堂	336	346	稀释 10 倍
9	玻璃厂出口	68.5	66.8	稀释 2 倍
10	标样	25.6	25.3	标样浓度 25.0 mg/L

表 9 实际水样氯化物测定结果（用一次校准曲线计算）

水样名称	氯化物测定结果（mg/L）		备注
	TU-1901	PORS15	
纯净水	未检出	未检出	
矿泉水	2.08	1.68	标识含量 1.6-5.8mg/L

### 3.10 精密度实验

取氯化物浓度为 1 mg/L 的水样，重复测定 11 次，结果见表 10，计算相对标准偏差为 4.3%。

表 10 精密度测定结果(mg/L)

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
氯化物浓度	1.22	1.10	1.11	1.12	1.19	1.13	1.14	1.09	1.09	1.08	1.13

### 3.11 水样加标回收试验

在2.5mL水样中加入2.5mL浓度为50μg/mL的氯化物标液，测定水样氯化物浓度，同时对未加标液的水样以同样方法测定，结果见表11。

表 11 回收率测定结果(μg/mL, n=3)

水样	实际值	加标测定值（add 125μg Cl）	加标回收率（%）
华腾园自来水	15.8	34.7	107
矿泉水	1.88	26.7	103
玻璃厂	34.2	43.3	105

### 3.12 干扰

强酸、强碱性水样对测定有影响，故测定前需先中和水样。

对带有色度和浊度水样，可以用 5mL 水样加 1mL 浓度为 60g / L 硫酸铁铵溶液，0.5mL 无水乙醇，作为空白，校零。

试验中应避免空气中含有氯化物尘埃污染。

#### 4. 结论

1. 《水和废水监测分析方法》中氯化物分析方法选用的是离子色谱法、硝酸银滴定法、离子选择电极法和电位滴定法。本试验使用的是硫氰酸汞光度法，该方法具有简便、快速、样品和试剂用量小等优点，且经实验测定该方法精密度、准确度均符合分析化学要求，可用于水样中氯化物分析。

2. 大气降水中氯化物测定使用硫氰酸汞光度法，测定上限为 6mg/L，测定范围比较小，不适合一般水质分析。

3. 该方法在 0.2—4 mg/L 浓度范围内线性较好，为扩大了实验范围，选用二次校准曲线，最小检出限为 0.2 mg/L，最佳测定范围 1.0—50.0 mg/L。因此测定低浓度氯化物水样，可用一次校准曲线；测定高能浓度氯化物水样，则可选用二次校准曲线。

4. 硫氰酸汞光度法测定氯化物的干扰因素较少，但是要注意环境中尘埃对测定结果的影响。

#### 参考文献

- [1] 编委会. 水和废水监测分析方法（第四版），中国环境科学出版社，2002
- [2] GB13580.9-92 大气降水中氯化物的测定（硫氰酸汞高铁光度法）