文章编号: 1008-1542(2005)01-0021-04

亚甲基蓝流动注射分光光度法测定水中微量 ClO_2

王改珍, 苗凤智, 王晓辉, 刘　群, 赵长军

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄　050018)

摘　要: ClO_2 在污水处理和饮用水消毒中代替液氯已逐渐为人们所接受, 但在 ClO_2 的检测中关键的问题在于消除其他氯的含氧化合物的干扰, 因此, 准确、灵敏地测定在其他氯的含氧形态存在下微量 ClO_2 是很有实际意义的。研究了用白亚甲基蓝(LMB)作显色剂, 利用反相流动注射法测定水中有 Cl_2, ClO^-, ClO_2^-, ClO_3^- 共存时低质量浓度的 ClO_2。结果表明: ClO_2 的线性范围为 0~1.91 mg/L, 检测下限为 0.028 mg/L; 氯气和次氯酸可用草酸作掩蔽剂消除, ClO_3^- 不干扰测定, ClO_2^- 的最大允许量是 3.0 mg/L。

关键词: ClO_2; 白亚甲基蓝; 反相流动注射; 分光光度法

中图分类号: O657.32　　文献标识码: A

New method for the flow injection spectrophotometric deternination of low concentration chlorine dioxide in water using methylene blue

WANG Gai-zhen, MIAO Feng-zhi, WANG Xiao-hui, LIU Qun, ZHAO Chang-jun

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: A reverse flow injection spectrophometric method for the determination of chlorine dioxide was developed with leucomethylene blue as the coloration reagent. By this method low concentration chlorine dioxide in water was determined in the presence of Cl_2 and anion species such as ClO^-, ClO_2^- and ClO_3^-. The linear range of ClO_2 measurement is 0~1.91 mg/L with a detection limit of 0.028 mg/L. The presence of chlorine and hypochlorite ion can be masked by using oxalic acid. Chlorate does not interfere with the measurement. The permissible maximum concentration of ClO_2^- is 3.0 mg/L.

Key words: chlorine dioxide; leucomethylene blue; flow injection; spectrophometric method

我国进行饮用水处理时, 普遍采用氯气和次氯酸作为消毒剂。它们虽具有有效的消毒作用, 但对水中的有机物的去除效果甚差, 而且氯气或次氯酸与有机物反应后生成对人体有严重危害的卤代物。美国国家环保局(USEPA)已提议停止在饮用水处理中使用氯气, 而改用 ClO_2, ClO_2 在饮用水消毒中已得到广泛应用。ClO_2 除消毒能力大大优于传统的氯气外, 最大的优点在于其与水中有机物反应不产生卤代烷[1,2]。然而, ClO_2 作为消毒剂仍有其局限性, 使用 ClO_2 产生的副产物亚氯酸盐和氯酸盐若浓度过高, 会引起人体溶血性贫血。因此, 国外在使用 ClO_2 消毒时, 为严格控制亚氯酸盐和氯酸盐的残留量, 一般 ClO_2 的投加量控制在0.1~

收稿日期: 2003-05-10; 修回日期: 2004-09-23; 责任编辑: 王士敏

基金项目: 河北省教育厅应用研究基金资助项目(20042006)

作者简介: 王改珍(1970-), 女, 河北唐县人, 讲师, 硕士, 主要从事环境分析方面的研究。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2.0 mg/L, 以保证 ClO_2^- 和 ClO_3^- 的总残留量达标。因此, 研究水中微量 ClO_2 的测定方法是很有必要的。

目前, 测定 ClO_2 的直接光度法已有报道[3~7], 但该法因手工操作有诸多不足, 尤其是分析速度慢, 不宜在线分析。笔者将反相流动注射法(r-FIA)应用于 ClO_2 和白亚甲基蓝(LMB)的显色反应体系, 以光度法检测 ClO_2, 得到了满意的样品分析结果。

1 实验部分

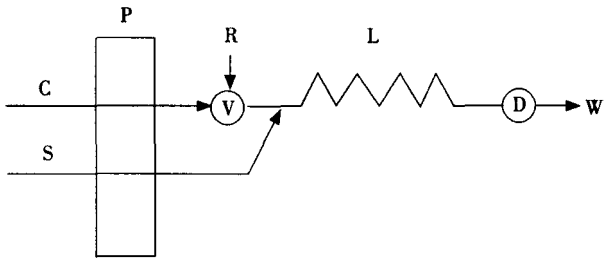
1.1 仪器和试剂

仪器: LZ-2000 流动注射仪(沈阳); UV-VIS-3400 紫外分光光度计(日立, 日本); pHs-3C 酸度计(浙江)。

试剂: 600 mg/L 的 ClO_2 储备液, 按文献[2]制备, 准确质量浓度用碘量法标定; 400~ 600 mg/L 的氯气和次氯酸溶液按文献[6]制备, 准确质量浓度用碘量法标定; 0.1 mol/L 的氯酸钠溶液, 用碘量法确定其准确浓度; 0.1 mol/L 的亚氯酸钠溶液, 用碘量法确定其准确浓度; 1 000 mg/L 的亚甲基蓝储备液; 0.5 mol/L 的 $SnCl_2$; 0.1 mol/L 的 HCl。以上试剂均为分析纯, 溶液配制均用二次蒸馏水。

1.2 实验方法

实验流程见图 1, 依次开启蠕动泵、分光光度计, 输入载流和显色剂 LMB 注入采样环, 待基线稳定后, 让样品 S 进入系统, 在 664 nm 波长处记录吸光度 A 的值, 以样品中 $\rho(ClO_2)$ 对 A 作图求出工作曲线。



C—载流(0.1 mol/L 的 HCl); S—样品; R—显色剂 LMB; L—反应管道; D—分光光度计; W—废液; V—采样环; P—蠕动泵

图 1 测定 ClO_2 的实验流程图

Fig. 1 Manifolds used in the determination of chlorine dioxide

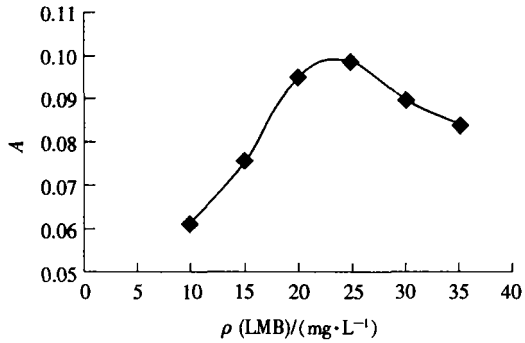
2 结果与讨论

2.1 波长的选择

ClO_2 将 LMB 氧化成亚甲基蓝, 亚甲基蓝在酸性介质中呈蓝色, 通过波长扫描发现在 664 nm 波长处有最大吸收峰, 故测定波长选择 664 nm。

2.2 显色剂质量浓度对灵敏度的影响

按照实验方法, 其他条件不变, 只改变显色剂的质量浓度, 结果见图 2, 不难看出, 当显色剂的质量浓度为 25 mg/L 时, A 值最大, 即灵敏度最高, 故选择显色剂质量浓度为 25 mg/L。



$\rho(ClO_2)$ = 0.75 mg/L; V(样品) = 300 μL; pH = 1

图 2 ρ(LMB) 对灵敏度的影响

Fig. 2 Effect of reagent concentration on sensitivity

2.3 载流流速、采样环体积、反应管长度对灵敏度的影响

通过固定其他条件, 只改变上述条件之一, 进行最佳条件的选择, 结果表明载流流速为 7.6 mL/min、采样环体积为 300 μL、反应管长度为 3 000 mm 时, 分别获得最大灵敏度, 故选择上述参数作为操作条件。

2.4 酸度对灵敏度的影响

酸度是影响这个反应的重要因素, 实验结果表明, 当 HCl 浓度为 0.1 mol/L 时, 灵敏度最高。因而, 选择 HCl 浓度为 0.1 mol/L。

2.5 工作曲线和线性范围

以吸光度 A 对 ClO_2 质量浓度(ρ/(mg·L^{-1}))作图, 可以得到工作曲线, 用于 ClO_2 分析的线性范围为 0~ 1.91 mg/L。回归方程为 $A = 11.69\rho - 0.32$, 线性回归系数(R)为 0.999 0, 以吸光度为 0.01 计算 ClO_2 的检测下限为 0.028 mg/L。

© 1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.6 干扰离子的影响

实验研究了含氯物质对 ClO_2 测定的的影响,设定相对标准偏差为 ±5%,结果见表 1。表 1 中 ρ(ClO_2^-) 为 3.0 mg/L,但在实际分析中,加入的 ClO_2 的量为 0.1~2.0 mg/L,产生的亚氯酸根离子最多为 1.0 mg/L,因而,方法是可行的。此外,Cl_2 严重干扰 ClO_2 的测定,但是,可通过加入草酸(作为掩蔽剂)消除 Cl_2 的干扰。

表 1　含氯物质对 ClO_2 测定的影响

Tab. 1　Effect of other substances for determination chlorine dioxide

含氯物质	质量浓度/(mg·L⁻¹)	ClO_2 的检出量/(mg·L⁻¹)
ClO_3^-	835	0.001
ClO_2^-	3	0.02
Cl_2	100	0.005
ClO^-	100	0.005

ClO_2 不存在

2.7 回收率的测定(人工合成水样)

水基质中 ClO_2 回收率的测定结果见表 2,回收率为 96%~104%,表明基于 ClO_2 氧化 LMB 为蓝色的反向流动注射法重复性好。在 3 个样品中,ρ(ClO_2^-) = 2.5 mg/L,ρ(ClO_3^-) = 100 mg/L,ρ(ClO^-) = 50 mg/L,ρ(Cl_2) = 50 mg/L。

表 2　ClO_2 回收率的测定结果

Tab. 2　Results of recovery determination

样品	ClO_2 的加入量/(mg·L⁻¹)	ClO_2 的检出量/(mg·L⁻¹)	ClO_2 检出量的平均值/(mg·L⁻¹)	ClO_2 的回收率/%	相对标准偏差/%
1	0.596	0.605, 0.606, 0.605 0.600, 0.602, 0.605	0.604	101	0.23
2	0.834	0.862, 0.864, 0.862 0.865, 0.865, 0.865	0.864	104	0.15
3	0.358	0.342, 0.343, 0.344 0.345, 0.346, 0.344	0.344	96	0.14

2.8 样品分析

把准确量的 ClO_2 水溶液转移到 2 个 100 mL 容量瓶中,用自来水稀释到刻度,使它们的质量浓度分别为 0.6 mg/L 和 1.2 mg/L,并分别放置 2.5 h 和 3 h。在上述的理想实验条件下,ClO_2 残余量的测定结果见表 3。

表 3　样品分析结果

Tab. 3　Results of sample analysis

样品	ClO_2 的加入量/(mg·L⁻¹)	放置时间/h	ClO_2 的检出量/(mg·L⁻¹)	ClO_2 检出量的平均值/(mg·L⁻¹)	标准偏差/%
1	0.6	2.5	0.183, 0.183, 0.197 0.208, 0.204, 0.176	0.192	1.3
2	1.2	3.0	0.494, 0.494, 0.487 0.492, 0.488, 0.488	0.491	0.32

3　结　论

本文采用的测定 ClO_2 的方法,与以前的萃取光谱法相比,省去了萃取步骤,因而可节省大量的时间和劳动力。该方法简单,快速,灵敏,重复性好,能节约试剂,宜于测定饮用水中的残余 ClO_2。

参考文献:

[1] 冯美卿,史兰香,李　惠. 稳定性二氧化氯应用研究——除废水中酚[J]. 河北科技大学学报,1999,20(1):14-16

[2] CHEN Hui, WANG Gai-zhen, YUAN Li. Extraction spectrophometric determination of trace chlorine dioxide with methylene blue[J]. Analytical Letters, 1997, 30(7): 1 415-1 421.

[3] CHISIVELL B O, HALLORAN K B. Use of lissamine green B as a spectrophotimetric reagent for the determination of low residuals of

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

chlorine dioxide[J]. Analyst, 1991, 116: 657-661.

[4] MASSCHELEIN W. Spectrophotometric determination of chlorine dioxide with acid chrome violet K[J]. Anal Chem, 1966, 38: 1 839-1 841.

[5] ZHANG Xin, ZHAO Jin-yu. Highly selective spectrophotometric determination of chlorine dioxide in water using rhodamine B[J]. Analyst, 1995, 120: 1 199-1 120.

[6] CHISWELL B, BEATRICE K L. Spectrophotometric method for the determination of chlorite and chlorate[J]. Analyst, 1993, 118: 1 457-1 459.

[7] FLETCHER I J, HEMMINGS P. Determination of chlorine dioxide in potable waters using chlorophenol red[J]. Analyst, 1995, 120: 695-699.

(上接第 **14** 页)

$$f(t,x,y) \leqslant \frac{1}{\int_0^1 a(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_p\left(\frac{c_1}{m+t_3}\right),\ g(t,x,y) \leqslant \frac{1}{\int_0^1 b(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_q\left(\frac{c_1}{m+t_3}\right),$$

(Ⅱ) 对 $t \in [0,1]$, $\frac{a_1}{r} \leqslant \|(x,y)\| \leqslant a_1$,

$$f(t,x,y) < \frac{1}{\int_0^{1-1/r} a(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_p\left(\frac{r}{r-1}\left(a_1 - \frac{(m+\frac{1}{r})c_1}{m+t_3}\right)\right),\ g(t,x,y) < \frac{1}{\int_0^{1-1/r} b(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_q\left(\frac{r}{r-1}\left(a_1 - \frac{(m+\frac{1}{r})c_1}{m+t_3}\right)\right),$$

(Ⅲ) 对 $t \in [0,1]$, $b_1 \leqslant \|(x,y)\| \leqslant \frac{t_2}{t_1}b_1$,

$$f(t,x,y) \geqslant \frac{1}{\int_{1-t_2}^{1-t_1} a(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_p\left(\frac{b_1}{t_1}\right),\ g(t,x,y) \geqslant \frac{1}{\int_{1-t_2}^{1-t_1} b(t)\,\mathrm{d}t}\varphi_q\left(\frac{b_1}{t_1}\right),$$

则方程组(2) 至少存在 3 个单调正解$(x_1,y_1),(x_2,y_2),(x_3,y_3)$ 使得

$$\max_{t\in[0,t_3]}\|(x_i(t),y_i(t))\| \leqslant c_1,\quad i=1,2,3,$$

$$\min_{t\in[t_1,t_2]}\|(x_1(t),y_1(t))\| > b_1,\quad \max_{t\in[1/r,1]}\|(x_2(t),y_2(t))\| < a_1,$$

且 $\min_{t\in[t_1,t_2]}\|(x_3(t),y_3(t))\| < b_1$, $\max_{t\in[1/r,1]}\|(x_3(t),y_3(t))\| > a_1$。

证明　定义全连续的算子 $A(x,y)(t) = (A_1(x,y)(t), A_2(x,y)(t))$, 其中分量算子

$$A_1(x,y)(t) = B_0 \circ \phi_p\left(\int_0^1 a(u)f(u,x(u),y(u))\,\mathrm{d}u\right) + \int_t^1 \phi_p\left(\int_0^s a(u)f(u,x(u),y(u))\,\mathrm{d}u\right)\mathrm{d}s,$$

$$A_2(x,y)(t) = B_1 \circ \phi_p\left(\int_0^1 b(u)g(u,x(u),y(u))\,\mathrm{d}u\right) + \int_t^1 \phi_q\left(\int_0^s b(u)g(u,x(u),y(u))\,\mathrm{d}u\right)\mathrm{d}s。$$

其余的证明类似于定理 1。

参考文献:

[1] FINK A M, GATICA J A. Positive solutions of second order systems of boundary value problems[J]. J Math Anal Appl, 1993, 180: 93-108.

[2] MA Ru-yun. Existence positive radial solutions for elliptic systems[J]. J Math Anal Appl, 1996, 201: 375-386.

[3] MA Ru-yun. Multiple nonnegative solutions of second order systems of boundary value problems[J]. Nonlinear Analysis, 2000, 42: 1 003-1 010.

[4] AVERY R I, HENDERSON J. Three symmetric positive solutions for a second order boundary value problem[J]. Appl Math Lett, 2000, 13: 1-7.

[5] AVERY R I. A Generalization of the leggett-williams fixed point theorem[J]. Math Sci Res Hot-line, 1993, 3: 9-14.

[6] GUO Yan-ping, GE Wei-gao. Three positive solutions for the one-dimensional p-laplacian[J]. J Math Anal Appl, 2003, 286: 491-508.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net