

光谱滴定法测定水中总硬度的检出限确定

汪海波¹, 吕萍萍¹, 关朝亮¹, 郝世杰¹, 宋喜臣¹, 张玥¹, 王飞^{2*}

(1.绥芬河海关综合技术中心,黑龙江 绥芬河 157399; 2.秦皇岛海关技术中心, 河北 秦皇岛 066000)

摘要: 对光谱滴定法测定水中总硬度的检出限进行确定。用光谱滴定仪测定水中的总硬度, 通过 5 种不同的方法计算检出限。光谱滴定法测定水中总硬度检出限的计算采用空白标准偏差法, 得到检出限为 2.525mg/L。用空白标准偏差法确定本方法的检出限, 有依据、好操作、结果可信。

关键词: 可见光光谱滴定技术;水硬度;检出限

Determination of Total Hardness in Water by Spectral Titration

Wang Hai-bo¹, Lv Ping-ping¹, Guan Chao-liang¹, Hao Shi-jie¹, Song Xi-chen¹, Song Xi-chen¹, Zhang Yue¹, Wang Fei^{2*}

(1. Comprehensive Technology Center of Suifenhe Customs, Suifenhe 157399, China; 2. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China;)

Abstract: Objective To determine the detection limit of total hardness in water by spectral titration. Methods The total hardness of water was measured by spectrotitrator, and the detection limit was calculated by five different methods. Results The detection limit of total hardness in water was calculated by using blank standard deviation method, and the detection limit was 2.525mg/L. Conclusion The detection limit of this method is determined by blank standard deviation method, which is reliable, easy to operate and reasonable.

Key words: visible spectral titration technology, water hardness, MDL

可见光光谱滴定技术^[1-2]是近 2、3 年逐步成型的新技术, 以自动滴定代替人工滴定, 利用 VSTT 方法的色变曲线的突变峰来判定滴定终点。检出限一般分为方法检出限和仪器检出限。对于光谱法和色谱法都有明确的检出现限测定方法。滴定法的检出限确定方法只见于 HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》^[3]附录 A, 该标准给出了滴定法的检出限的步骤公式。本文参照 HJ168-2010, 并结合光谱滴定法的方法原理, 尝试对光谱滴

定法测定水中总硬度实验方法的检出限进行分析和确定,希望能够对光谱滴定法的检出限的测定方法提供借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

光谱测定仪^[4]SX-Z-3.3(秦皇岛水熊科技有限公司与秦皇岛海关技术中心合作研制);梅特勒托利多电子天平 XP205;德国宾德恒温干燥箱 M53 等。

水质总硬度标准样品 GSB 07-3163-2014。EDTA-2Na(优级纯):0.01mol/L。氨缓冲溶液(pH=10):将 67.5g 氯化铵(NH₄Cl)溶于 300 mL 蒸馏水中,加 570 mL 氢氧化铵(ρ₂₀=0.90g/mL),用水稀释至 1000mL。铬黑 T(分析纯):10g/L。

1.2 实验方法

光谱滴定仪器条件:光谱范围波长 380 nm~780 nm, Δλ5 nm, 测量周期 100 ms, 积分时间 100 ms, 光程 10.0 mm, 搅拌速度 200 转/min, 靴型反应器^[5]体积 180 mL。

测定方法:准确量取 50 mL 样品于反应器中,再依次加入 2 mL 缓冲溶液、0.5 mL 铬黑 T,将反应器放入自动样品盘中,按光谱滴定仪器条件用 EDTA-2Na 标准溶液进行测定,同时做空白实验。在仪器控制界面选定加入滴定剂的体积 V 为横坐标、光谱测量参数红—绿色品指数 a*为纵坐标建立滴定变色曲线,利用 VSTT 参数的滴定终点峰来标记滴定终点,确定消耗的标准滴定溶液的体积数,按照国家标准方法 GB 8538-2016^[6]计算总硬度含量。

2 结果分析

检出限确定方法采用最小滴定体积计算法、空白标准偏差法、校正曲线法、滴定曲线突跃范围,指示剂原理法。按上述方法进行试验并对结果进行分析。

2.1 最小滴定体积计算法

滴定法中一般根据所用的滴定管产生的最小液滴的体积来计算检出限,计算公式为

$$MDL = k\lambda \frac{\rho V_0 M_1}{M_0 V_1} \dots\dots (1)$$

式(1)中:MDL—方法检出限;

k—当为一次滴定时, k=1;反滴定时 k=1;

λ—被测组分与滴定液的摩尔比;

ρ—滴定液的质量浓度, g/mL;

V₀—滴定管所产生的最小滴定体积, mL;

M1—被测项目的摩尔质量，g/mol；

M0—滴定液的摩尔质量，g/mol；

V1—被测组分的取样体积，mL。

本实验中： $k=1$ ； $\lambda=1$ ； $\rho/M0=0.01\text{mol/mL}$ ； $V0=0.0083332\text{mL}$ ； $M1=100.09\text{g/mol}$ ； $V1=50\text{mL}$ 。

光谱滴定仪的滴定速度选择为 5mL 每分钟，光谱仪采样周期为 100ms，即每分钟测定 600 次，此时每相邻 2 次测定之间的标准滴定液体积约为 0.0083332mL。据此计算检出限为 0.167mg/L。

2.2 空白标准偏差法

按照样品分析的步骤对空白样品重复测定 n 次 ($n \geq 7$)，计算测定结果的标准偏差 S ，代入公式 (2) 计算方法检出限。

$$\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S \quad \dots\dots (2)$$

式 (2) 中：MDL—方法检出限；

n —样品的平行测定次数；

$t(n-1,0.99)$ —自由度为 $n-1$ ，置信度为 99% 时的 t 分布值 (单侧)；

S — n 次平行测定的标准偏差。

对样品空白重复测定 21 次测定结果如表 1 所示。

表 1 空白实验测定结果 ($n=21$)

	4.111	5.966	4.232	4.656	4.111	4.414	4.777
21 次测定结果(mg/L)	6.510	4.373	5.784	2.560	3.527	5.159	4.494
	4.111	4.333	6.389	6.429	4.877	4.656	4.192
平均值(mg/L)	4.746						
标准偏差(mg/L)	0.999						

根据表 1 结果，按照公式 (2) 计算检出限， $\text{MDL}=0.999 \times 2.528=2.525\text{mg/L}$ 。本方法计算的检出限要求任意测定值之间可允许的差异范围为“空白实验测定值的均值 \pm 估计检出限的 1/2”以内。本实验的可允许的差异范围为 ($4.746 \pm 2.525/2$)，即 3.482 到 6.008。在表 1 中 21 次测定值中的差异最大值为 3.95，在方法要求的差异范围内。最终得出该方法的检出限为 2.525mg/L。

2.3 校正曲线法

采用 0.01mol/L 的 EDTA-2Na 标准滴定溶液对已知浓度的样品进行测定，结果见表 2，

校正曲线见图 1。

表 2 对已知浓度样品的测定结果和回收率

样品浓度(mg/L)	测定浓度(mg/L)	回收率 (%)
27.4	27.6	100.7
51.6	52.2	101.2
103.1	102.3	99.2
121.1	124.2	102.6
212.2	206.8	97.5
281.3	289.0	102.7

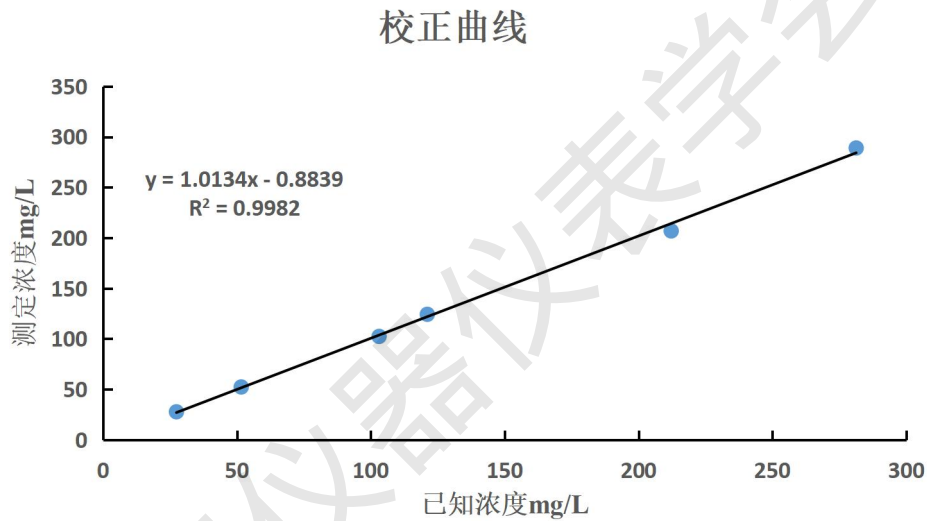


图 1 总硬度测定的校正曲线

根据 DIN 32645^[7],对检出限的规定有

$$X_{LOD} = 3 \times Se/b \dots (3)$$

式 (3) 中, X_{LOD} 是检出限;

Se 是空白样品的标准偏差;

b 是校正函数的斜率。

由式 (3) 计算, 可以得出检出限为 2.957mg/L。

2.4 滴定曲线突跃范围

光谱滴定的终点是根据滴定曲线的突跃峰来判定的, 通过滴定曲线突跃范围内滴定体积的变化量来确定方法检出限。找出光谱滴定曲线无突变部分的噪声信号的最大值, 大于噪声最大值的 3 倍的信号部分为突变峰, 根据突变峰的起始位置所对应的滴定体积来计算检出限。

对不同浓度的水样进行滴定。对每次滴定的光谱滴定曲线进行检查，获得的突变峰对应的体积值见表 2。

表 3 空白实验测定结果 (n=21)

测定对象	突变峰对应的体积 (mL)	检出限(mg/L)	检出限平均值 (mg/L)
标定 100mg/L	0.1083316	2.183328326	3.373
	0.229163	4.618579152	
	0.2208298	4.450630819	
	0.0999984	2.015379993	
	0.1749972	3.526914988	
	0.270829	5.458320815	
	0.1520809	3.065057073	
	0.0479159	0.965702914	
	0.2020801	4.07274707	
空白样品	0.1062483	2.141341243	2.106
	0.0145831	0.293909582	
	0.0979151	1.97339291	
	0.1624974	3.274992489	
	0.0874986	1.763457494	
	0.1583308	3.191018323	
样品 26mg/L	0.1604141	3.233005406	4.262
	0.2854121	5.752230398	
	0.1812471	3.652876238	
	0.1854137	3.736850404	
	0.20833	4.19870832	
	0.2479127	4.9964629	

该法认为检测到的突变峰是由于标准滴定溶液液的加入引起的，即加入一定量的标准溶液可以被有效的检测出来，该一定量的标准滴定溶液的体积就是突变峰峰宽所对应的体积，所以用该体积计算出来的对应待测组分的含量就是检出限。因滴定分析中突变峰的范围与待

测溶液的浓度有关, 被滴定物质的浓度越大, 突变范围越大^[8-9]。突跃范围还与平衡有关的常数 K_a 、 K_{MY} 、 K_{sp} 等有关系, 因在方法检出限测定中, 测定对象是确定的, 即这些常数都是定值, 不做考虑, 所以只考虑待测组分的浓度大小。用本方法计算检出限时, 应该选取较低浓度的样品或者空白样品进行测定。在表 2 中列举了三种不同浓度、不同种类的样品测定曲线峰宽对应的体积, 可以看出空白样品的体积要小一些, 笔者选择空白样品滴定曲线的突变峰宽所对应的体积来计算检出限, 得到的检出限为 2.106mg/L。

2.5 指示剂原理法^[10]

光谱滴定仪对滴定终点的判定是靠测定溶液颜色改变, 而溶液颜色的改变是因为指示剂的状态发生了改变。在本实验中金属离子 M 与指示剂形成有色络合物 MIn , 它在溶液中有下列解离平衡: $MIn=M+In$, 当溶液中各组分浓度为 $[MIn]/[In] \geq 10$ 时, 溶液显紫红色。当 $[MIn]/[In] \leq 1/10$ 时, 溶液显蓝色。随着滴定剂 Y 的加入金属离子会与 Y 结合即: $M+Y=MY$ 。根据加入指示剂的量可以估算出使指示剂变色所需的滴定剂的量。在本实验中加入铬黑 T 的浓度是 5g/L, 加入 5 滴体积是 0.25mL, 铬黑 T 的摩尔质量是 461.38g/mol, 滴定液的浓度是 0.01mol/L, 因 EDTA 与铬黑 T 在反应中的摩尔比是 1, 所以需要标准滴定溶液的体积为 $5g/L \times 0.25mL \div 461.38g/mol \div 0.01mol/L = 0.271mL$ 。则检出限为 5.460mg/L。在这种计算方法中认为光谱仪可以不受指示剂浓度的影响, 准确的测定出指示剂在溶液中的颜色变化, 若降低加入指示剂的量就可以得到更低的检出限。

3 结论与讨论

本研究通过用不同的方法, 从不同的方向对光谱滴定法测定水中总硬度实验的检出限进行分析。最小滴定体积法只考虑了能够加入的最小的量, 而没有判断该最小加入量是否能够引起指示剂在溶液中的颜色发生改变, 也没有判断可能的颜色改变是否能够被准确测量到, 所以该方法测得的检出限虽然最小, 但和实际可能有较大的差别。空白标准偏差法包括实验处理步骤及仪器测定能力等各方面的影响因素, 测得的检出限更为合理。校正曲线法与空白标准偏差法原理相近, 为德国的检验标准方法。标准滴定曲线突跃范围法体现了光谱滴定仪对溶液颜色改变测定的能力, 且与空白标准偏差法测定的结果相吻合, 但并无权威的文献资料及标准文本支持。指示剂原理法只是理论计算, 在实验中可能有很多其他的影响因素。综合以上, 本文选择空白标准偏差法测得检出限。

参考文献:

- [1] 王飞.化学光谱滴定技术[M].北京: 中国标准出版社, 2019.
- [2] 王飞, 邹明强, 张昂, 艾连峰, 等.201910636634.9.化学反应用光谱-电位-温度多维滴定分析仪及滴定方法[P].北京: 国家知识产权局, 2019.
- [3] HJ 168-2010《环境监测 分析方法标准制修订技术导则》
- [4] 王飞, 张昂, 王宇曦, 关晓瑞.ZL201720160799.X.化学分析用颜色测定仪[P].北京: 国家知识产权局, 2018.
- [5] 王飞, 王宇曦, 张昂, 关晓瑞.ZL201720160523.1.一种反应容器[P].北京: 国家知识产权局, 2018.
- [6] GB 8538-2016 食品安全国家标准 饮用天然矿泉水检验方法[S]北京: 中国标准出版社, 2016.
- [7] DIN 32645-2008 Chemical analysis - Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions - Terms, methods, evaluation[S].
- [8] 尹德成.对滴定分析突跃范围的认识[J].山东工程学院学报,1999(01):60-62.
- [9] 晨晓霓.滴定曲线突跃范围的计算及影响因素的讨论[J].长治学院学报,2006(05):56-58.
- [10] 武汉大学主编.分析化学[M].北京: 高等教育出版社,2000:104-105.