

水中腐植酸现场快速检测方法实验研究

冯苍旭¹ 刘 军² 张 磊¹ 李洪武³

(1. 中国地质调查局水文地质环境地质调查中心, 河北 保定 071051; 2. 河北农业大学, 河北 保定 071000;

3. 华北地质勘查局五一九大队, 河北 保定 071051)

摘要: 饮用水中的微量腐植酸能与重金属形成稳定的络合物, 从而对水体中重金属的存在形态、迁移转化起着重大的作用, 因此测定水中腐植酸的含量对评价地质环境与地方病的关系有着重要意义。实验室中检测腐植酸的方法很多, 但绝大多数不适合野外快速检测应用。在综合分析实验室各种检测方法优缺点的基础上, 提出了用比色法快速检测水中腐植酸。在实验室中用 Ports-15 光谱仪, 2 cm、5 cm 光纤比色探头, 650nm 波长的红光, 分别对该方法进行测试, 给出了腐植酸浓度与吸光度关系曲线, 确定该方法的最低检出限、重复度和合适光程的比色探头。

关键词: 水中腐植酸; 检测; 光程; 吸光度

中图分类号: P641.73

文献标志码: A

文章编号: 1000-3657(2010)03-0831-04

1 引言

腐植酸(Humic Acid, 简写 HA)是动植物遗骸(主要是植物的遗骸)经过微生物的分解和转化, 以及一系列的化学过程积累起来的一类有机物质。它是由芳香族及其多种官能团构成的高分子有机酸, 具有良好的生理活性和吸收、络合、交换等功能^[1]。它广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋以及泥炭(又称草炭)、褐煤、风化煤中。按自然界分类, 它可以分为 3 类, 即土壤腐植酸、水体腐植酸和煤炭腐植酸。根据腐植酸在溶剂中的溶解度, 可分为 3 个组分: ①溶于丙酮或乙醇的部分称为棕腐酸; ②不溶于丙酮部分称为黑腐酸; ③溶于水或稀酸的部分称为黄腐酸(又称富里酸)。本文的研究对象主要是饮用水中的微量黄腐酸。

因为腐植酸的存在相当程度上支配着微量金属的生态效应。天然水体中的腐植酸能与重金属, 特别是汞形成稳定的络合物从而对水体中汞的存在形态、迁移转化起着重大影响。因此测定水中腐植酸的含量对评价地质环境与地方病的关系有着重要意

义。由于天然水环境中腐植酸含量一般较低, 对其检测是在实验室中, 采用原子光谱仪进行。在地方病与地质关系大调查项目中, 需要对病区的大量水样进行现场快速测量, 因此笔者便开始了水中腐植酸现场快速检测方法研究工作。

2 腐植酸快速检测方法实验

肥料中腐植酸的检测分析方法有重量法、容量法、分光光度法、原子光谱法、滴定法等^[2]。上述方法中, 重量法、容量法步骤繁长, 通常的检测周期要达 2~3 d; 分光法、原子光谱法需特殊仪器设备且价格昂贵^[3]。综合各种方法的优缺点, 笔者采用比色法来进行水中腐植酸的检测。此方法的检测原理是在强酸性溶液中, 用重铬酸钾将腐植酸中的碳氧化成二氧化碳, 根据重铬酸钾消耗量和腐植酸含碳比, 计算水体中腐植酸的含量。本实验的目的是测试水中腐植酸浓度和吸光度之间的关系曲线。所用仪器为普析通用公司的 Pors-15 光谱分析仪, 1 cm 光程的光纤比色探头, 选用波长为 650 nm 的红光。

收稿日期: 2010-03-05; 改回日期: 2010-04-18

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(1212010634714)资助。

作者简介: 冯苍旭, 女, 1970 年生, 博士, 教授级高级工程师, 长期从事地质仪器检测与监测方法研究与仪器研制工作; E-mail: fcx6816@sina.com。

2.1 所需器皿

万分之一电子天平;移液管;50 mL 容量瓶(6 个);500 mL 容量瓶 (1 个); 50 mL 高脚烧杯(6 个);100 mL 容量瓶(4 个);1000 mL 容量瓶(1 个)。

2.2 所需试剂

浓硫酸(分析纯);重铬酸钾溶液(0.8 mol/L)。

2.3 试剂的配置

- ①浓硫酸:H₂SO₄(AR)原装
重铬酸钾(0.8M 1/6 K₂CrO₇)。称取 3.923 g 重铬酸钾(AR)于 100 mL 容量瓶中,溶解并定溶。
- ②0.05%——C 标准液:
量取 10 mL 5 mg/L 的 C 标准液于 100 mL 容量瓶中,定溶,浓度为 0.5 mg/L,500 μg/L。
- ③0.5%——C 标准液:
④称取 1.376 g 葡萄糖 C₂H₁₂O₆(AR)于 100 mL 容量瓶中溶解后加 1 mL 浓硫酸,定溶,浓度为 5 mg/L。
- ⑤0.025%——C 标准液:
量取 5 mL 5 mg/L 的 C 标准液于 100 mL 容量瓶中,定溶,浓度为 0.25 mg/L,250 μg/L。
- ⑥0.01%——C 标准液:
量取 10 mL 5 mg/L 的 C 标准液于 500 mL 容量瓶中,定溶,浓度为 0.1 mg/L,100 μg/L。
- ⑦0.005%——C 标准液:
量取 10 mL 5 mg/L 的 C 标准液于 1000 mL 容量瓶中,定溶,浓度为 0.05 mg/L,50 μg/L。
- ⑧0.0005%——C 标准液:
量取 10 mL 0.05 mg/L 的 C 标准液于 100 mL 容量瓶中,定溶,浓度为 0.005 mg/L,5 μg/L。

2.4 测定步骤

- ①上面配置了浓度为 5 μg/L;50 μg/L;100 μg/L;250 μg/L;500 μg/L 5 种浓度的 C 标准液。
- ②取 6 个 50 mL 高脚烧杯,自左至右 1 号加入 3 ml 的蒸馏水,2 号加入 3 mL 5 μg/L 的 C 标准液,3 号加入 3 mL 50 μg/L 的 C 标准液,4 号加入 3 mL 100 μg/L 的 C 标准液,5 号加入 3 mL 250 μg/L 的 C 标准液,6 号加入 3 mL 500 μg/L 的 C 标准液。
- ③分别加入 10 mL 重铬酸钾,再加入 10 mL 浓硫酸,并不断摇动,然后分别加入 10 mL 水,停 20 min,待用。
- ④分别吸取 15 mL 于 50 mL 容量瓶中,定溶后,即可测试。测试时用蒸馏水校零。

3 结 果

比色法的原理决定了光程越长,检测限越低,精度越高。考虑到将来仪器的便携性和现场操作的方便性,在光信号的提取上笔者准备用光纤比色探头代替常规的比色池。光纤比色探头没有复杂的光学系统,没有传统的比色皿,不必在暗盒里进行测试,实际使用时探头可以如 pH 电极那样插入待测夜中,使用过程方便、快速,非常适合在野外现场快速检测中应用^[4]。受制作技术的影响,目前光纤比色探头的光程只有 1 cm、2 cm 两种型号。试验中笔者用 2 cm 光纤比色探头和 5 cm 比色池进行了比对实验(表 1~2,图 1~2)。为了验证其重复性和精密度,每个实验进行了 2 次。

重新配置腐植酸标准溶液和各种试剂后进行第二次测量,结果见表 3~4 和图 3~4。

表 1 2 cm 光程光纤比色探头测得腐植酸浓度与吸光度关系数据
Table 1 Data of HA (humic acid) thickness and absorbance relation (2 cm optical length)

浓度(μg/L)	5000	500	250	100	50	0
吸光值	0.2910	0.0275	0.0130	0.004	0.0025	0.0000

表 2 5 cm 光程比色池测得腐植酸浓度与吸光度关系数据
Table 2 Data of HA thickness and absorbance relation (5 cm optical length)

浓度μg/L	5000	500	250	100	50	0
吸光值	0.7245	0.0705	0.0401	0.0115	0.0100	0.0000

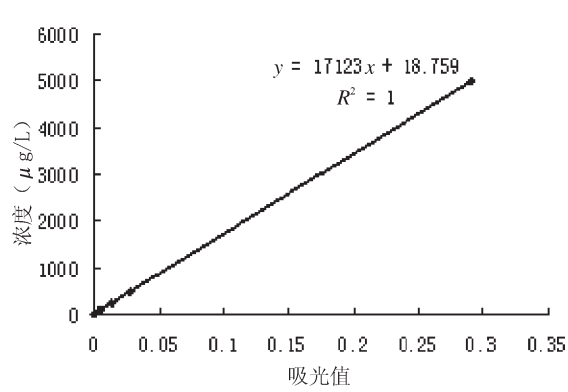


图 1 腐植酸浓度与吸光度折线图
Fig.1 Broken line graph of HA thickness and absorbance

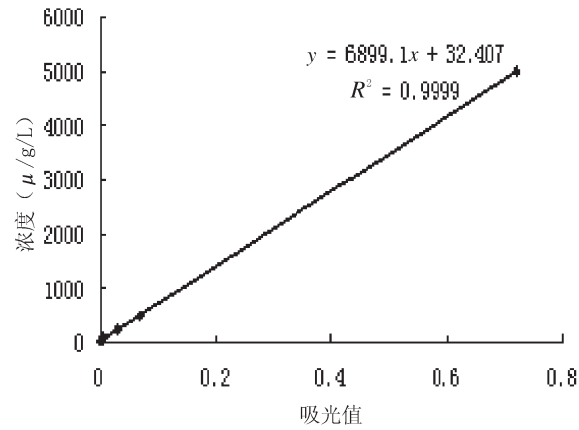


图 2 腐植酸浓度与吸光度折线图
Fig.2 Broken line graph of HA thickness and absorbance

3 2 cm 光程光纤比色探头测得腐植酸浓度与吸光度关系数据

Table 3 Data of HA thickness and absorbance relation (2cm optical length)

浓度(μ g/L)	5000	500	250	100	50	0
吸光值	0.2905	0.0295	0.0140	0.0065	0.0040	0.0000

表 4 5 cm 光程比色池测得腐植酸浓度与吸光度关系数据

Table 4 Data of HA thickness and absorbance relation (5cm optical length)

浓度(μ g/L)	5000	500	250	100	50	0
吸光值	0.7245	0.0705	0.0401	0.0115	0.0100	0.0000

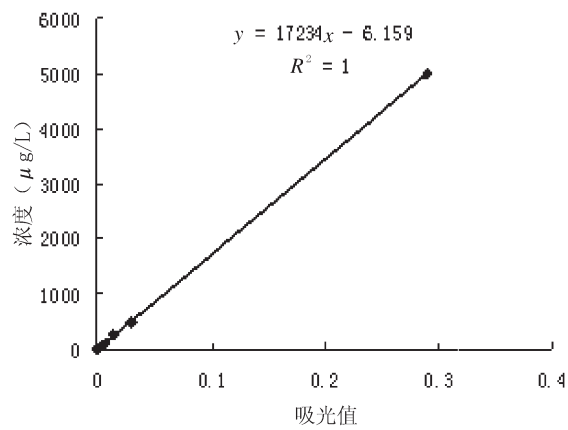


图 3 腐植酸浓度与吸光度折线图
Fig.3 Broken line graph of HA thickness and absorbance

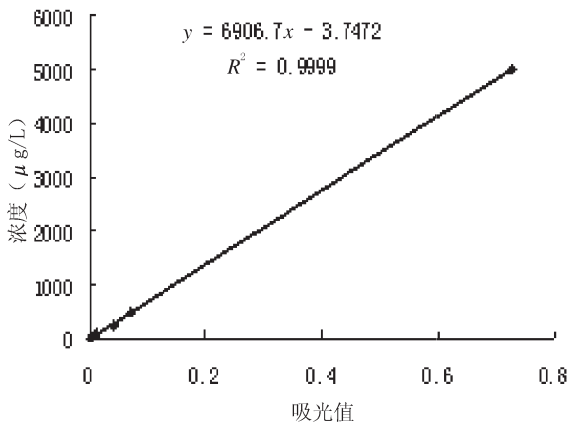


图 4 腐植酸浓度与吸光度折线图
Fig.4 Broken line graph of HA thickness and absorbance

4 讨论

由上面的图表可知，腐植酸浓度在 0.05~0.5

mg/L 时,浓度和吸光度基本上呈线性关系;当腐植酸浓度降低到 0.05 mg/L 以下时，其吸光度和浓度的正比关系不再明显,也就是说,采用该方法腐植酸

的最小检出度应该在 0.05 mg/L 左右，这是在选用光程为 1 cm 的光纤比色探头的情況下做的实验。光程大小对浓度和吸光度线性关系影响不明显。光程为 5 cm 时,检测下限度低些,对检出精度的影响不大。因时间关系,上述实验的数据量偏少,如果要精确地研究光程对检出精度的影响，应该在更大数据量基础上进行。

参考文献(References):

[1] 尹起范, 魏科霞, 齐丹华. 利用化学耗氧量测定仪测定水体中的腐殖酸[J]. 淮阴师范学院学报(自然科学版), 2006, 5(1):61-63.
Yin Qifan, Wei Kexia, Qi Danhua. Determination of the humic acid in water by COD detector [J]. Journal of Huaiyin Teachers College (Natural Science Edition), 2006, 5(1):61-63 (in Chinese

with English Abstract).
[2] 王奎兰, 吴清平, 邓金花, 等. 水质快速分析技术现状及发展趋势[J]. 现代仪器, 2005, 23(5):59-61.
Wang Kuilan, Wu Qingping, Deng Jinhua, et al. The present situation and developing tendency of water quality analysis field [J]. Modern Instrument, 2005, 23 (5):59-61 (in Chinese with English Abstract).
[3] 方国铭, 胡国成. 光电比色计和分光光度计[M]. 北京: 计量出版社, 1984:721
Fang Guoming, Hu Guocheng. Photo Electrometer and Spectrophotometer [M]. Beijing: The Publishing Company of Measurement, 1984:721(in Chinese).
[4] 张益. TB-850 光纤探头式比色计 [J]. 化学传感器, 1988, 8(22):69-72.
Zhang Yi. TB-850 Colorimeter with Fiber Optic Sensor [J]. Chemical Sensor, 1988, 8(22):69-72(in Chinese).

An experimental study of the in-situ fast detecting method
for dissolved humic acid

FENG Cang-xu¹, LIU Jun², ZHANG Lei¹, LI Hong-wu

(1. Center for Hydrogeology and Environmental Geology, CGS, Baoding 071051, Hebei, China; 2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, Hebei, China; 3. No. 519 Geological Party of North China Exploration Bureau, CGS, Baoding 071051, Hebei, China)

Abstract:Micro-humic acid in drinking water can form stable complexes with heavy metals in the water, which might affect the modes of occurrence, movements and transformations of heavy metals. It is thus important to measure the content of humic acid in the water for assessing the relationship between the geological environment and the endemic disease. There exist quite a few measurement techniques for humic acid in the laboratory, but most of them are not suitable for rapid detection in the field. On the basis of analyzing characteristics of every detecting means, the authors put forward the colorimetry for detecting the humic acid in the water. Ports-15 spectrometer with 1cm optical fiber color comparison probe and 650nm wavelength red light was used in the laboratory for the test,. As a result, the curve for the relationship between the thickness of the humic acid and the absorbency was drawn.

Key words:dissolved humic acid; detection; optical length; absorbency

About the first author:FENG Cang-xu, female, born in 1970, doctor and senior engineering, long engages in instrument design and test as well as monitoring method study;E-mail:fcx6816@sina.com.