

DOI: 10.3724/SP.J.1096.2010.00449

电解液阴极大气辉光放电原子发射光谱检测水硬度

席晓琴 郑培超 王鸿梅 李建权 韩海燕 储焰南*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 合肥 230031)

摘要 在自制的电解液阴极大气辉光放电原子发射谱(ELCAD-AES)装置上,研究了钙镁标准溶液的特征发射光谱,定量检测了Mg和Ca的含量,两元素的检出限分别为0.2 mg/L和0.8 mg/L。通过准确性和加标回收实验,以及与乙二胺四乙酸二钠盐络合滴定(EDTA 滴定)法测量结果的比较,证明了ELCAD-AES方法测量水硬度的可靠性。测定了沸腾前后的自来水和地下水,以及湖水中Mg和Ca的含量,获得了这些水样的硬度。所建立的ELCAD-AES方法可用于水体硬度或金属元素的快速在线监测。

关键词 电解液阴极大气辉光放电;原子发射谱;水硬度;钙;镁

1 引言

水的硬度是指水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的总含量。由钙镁的酸式碳酸盐形成的水硬度称为暂时硬度,其中钙镁可以通过煮沸(形成沉淀)的方式去除,水的硬度随之减小;由钙镁的硫酸盐、硝酸盐和氯化物等形成的硬度称为永久硬度,其中的钙镁不能通过煮沸的方式去除,煮沸前后水硬度保持不变。使用钙镁含量偏高的硬水会影响工农业生产,而饮用高硬度的水,会造成腹胀和泻肚,严重的可引起肾结石等疾病。但是水的硬度并非越低越好,研究表明:饮用硬度适当的水,可降低高血压和动脉硬化性心脏病的发病率。因此,水的硬度是水质检测的一项重要指标。

目前,测定水硬度的常规方法是乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)络合滴定法,这种方法可以实现 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的同时测定,但它易受水中其它离子的影响。原子吸收光谱(AAS)^[1]和电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)^[2]是金属元素测量的常用方法,灵敏度高、稳定性好,但是仪器体积大、价格贵,操作步骤比较复杂,目前主要在实验室中使用^[3]。此外,Numata等^[4]以亲脂性树脂作为基质的二价阳离子选择电极测量方法,虽然对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的选择性相近,但测量结果受溶液中重金属离子的影响大。离子选择电极组成的传感器阵列,通过改进 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 选择电极的选择性,以消除其它阳离子的干扰,但传感器阵列产生的多元化数据,必须运用复杂的化学计量方法进行处理^[5]。

1993年,Cserfalvi等^[6]研究了电解液阴极大气辉光放电原子发射谱(ELCAD-AES)。以钨棒为阳极,待检测液体样品为阴极,进行直流放电,液体中的金属离子可转化为中性原子,并被激发到电子激发态,从而发出特征原子发射光谱。ELCAD-AES作为光谱测量新方法,因其灵敏度高、可同时在线检测多种金属元素等特点,被用于工厂排放水以及城市地下水中的金属元素的在线监测^[7]。

本研究在自制的ELCAD-AES装置上,对沸腾前后的自来水、地下水和湖水的硬度进行了检测,并与EDTA滴定法进行对比。为生活用水硬度的在线监测提供了新的检测方法。

2 实验部分

2.1 实验装置

建立的ELCAD-AES装置如图1所示,基本结构与文献[8]相同。待测液体在蠕动泵带动下进入石

2009-08-22 收稿;2009-10-15 接受

本文系中国科学院合肥物质科学研究院青年人才基金资助项目

* E-mail: ychu@aiofm.ac.cn

英毛细管(外径 1 mm,内径 0.3 mm),在毛细管末端形成“凸”型液面,该液面作为放电阴极,从毛细管末端溢出的液体流入储液池与电源阴极导电;液面上方放电阳极是外径为 3 mm 的钨棒。放电电极由高压直流电源供电,放电产生的辉光,经聚焦透镜汇聚后进入 HR4000 光纤光谱仪(Ocean Optics 公司),由计算机记录发射光谱并进行数据处理。透镜前有热空气吹扫,防止水蒸气在透镜上的凝结。此外,阳极旁有空气进口用来降低放电电极的温度。

ELCAD-AES 的基本原理是:溶液中的金属离子 M^+ 通过溅射作用进入放电等离子体区,并与放电体中中性原子或分子 X 及电子 e 发生三体复合,形成中性金属原子 M。金属原子 M 扩散到放电的负辉区,与高能电子碰撞后被激发至高电子态,其向低能态跃迁,可发出特征的原子发射光谱^[9]。研究表明,ELCAD-AES 中放电液体的 pH 值与原子发射光谱强度有关。当 $\text{pH} < 4$ 时,元素特征发射谱线强度随阴极位降的降低而增强,因此,在 ELCAD-AES 检测之前,通常需要将待测液体酸化^[10],以获得较高的检测灵敏度。

2.2 试剂与水样

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (>99%,上海金山区兴塔美兴化工厂); $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (>95%,上海泗联化工厂有限公司); HNO_3 (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司); 去离子水(一级纯,中科院等离子体物理研究所)。自来水为合肥市科学岛实验室用水;地下水取自合肥市郊村庄机井;湖水取自合肥市董铺水库。

2.3 实验方法

2.3.1 标准溶液的配制 实验中使用的钙镁标准溶液,按照 GB/T602-2002 杂质测定标准溶液的制备方法进行配制。 Mg 标准储备液(1000 mg/L):称取 1024.61 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用去离子水溶解并定容至 100 mL。 Ca 标准储备液(1000 mg/L):称取 386.15 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,用去离子水溶解并定容至 100 mL。移取适量 Mg 和 Ca 储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用去离子水配制含镁 1, 2, 5, 10, 15, 20, 50 mg/L 和含钙 1, 5, 10, 20, 30, 50, 100 mg/L 的系列混合标准溶液。再加入 HNO_3 调至 $\text{pH} 1.00$ 。

2.3.2 水样处理 将去离子水、湖水及煮沸前后的自来水和地下水分别装于 100 mL 容量瓶中,再加入 HNO_3 调至 $\text{pH} 1.0$ 。去离子水是去除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的软化水,因此在进行水样的硬度测量时,以酸化的去离子水为空白溶液。

2.3.3 实验条件 经系列的优化实验,确定 ELCAD-AES 装置的各项参数为:放电电压 1200 V,放电电流 60 mA;电极间距离 3 mm;蠕动泵流量 3.5 mL/min;光纤光谱仪积分时间 6 ms,光谱累加平均次数 10。

3 结果与讨论

3.1 发射光谱分析

图 2a 是去离子水空白溶液放电发射光谱。其中,306 nm 处有很强的信号,归属 $\text{OH}(\text{A-X})$ 跃迁,是由电子激发水分子形成的。340 ~ 400 nm 范围内的光谱属于 $\text{N}_2(\text{C-B})$ 跃迁,来自空气中 N_2 的放电激发。图 2a 中还有较弱的 Na 和 K 原子谱线,分别位于 589 和 766 nm 处,表明所用的去离子水中,仍含有一定量的 Na^+ 和 K^+ 。

图 2b 是 20 mg/L Mg 、50 mg/L Ca 的混合溶

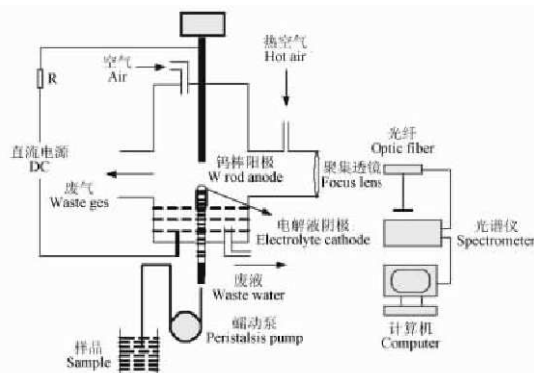


图 1 ELCAD-AES 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrolyte cathode atmospheric glow discharge(ELCAD-AES) apparatus

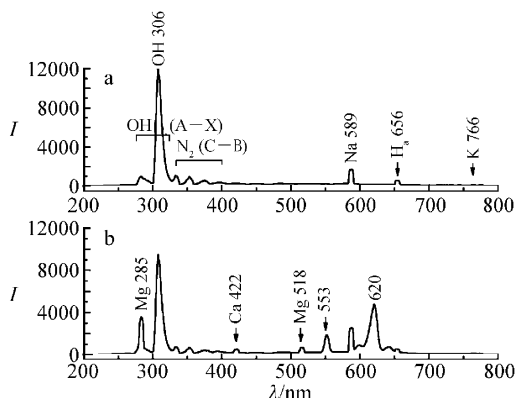


图 2 去离子水(a)和 20 mg/L 镁-50 mg/L 钙混合溶液的发射光谱

Fig.2 Emission spectrum of deionized water(a) and blend solution contained 20 mg/L Mg and 50 mg/L Ca (b)

液放电的发射光谱。可以看出,Mg原子285 nm谱线与OH(A-X)谱带部分重叠,因此,实验选取无干扰的Mg原子518 nm谱线进行定量检测。实验表明,溶液中只要存在Ca,除了Ca原子422 nm谱线外,在553和620 nm处还会出现两条谱线。Wu等^[11]认为620 nm是OH(A-X)谱带的二级衍射。比较图2a和图2b可见,图2a中306 nm处OH(A-X)跃迁发射比图2b中的OH发射谱强很多。但图2a中620 nm附近未出现光谱峰,因此,图2b中620 nm处信号峰应为真实的光谱信号。可以认为620和553 nm谱带与Ca元素有关,但具体归属有待进一步研究。本实验选取Ca原子422 nm谱线进行定量检测。

3.2 方法的检出限

测量不同钙镁浓度条件下的发光光谱,绘制标准曲线,并按空白溶液背景噪音的标准偏差的3倍计算检出限,线性方程、线性相关系数和检出限列于表1。

表1 钙镁元素的标准曲线和检出限

Table 1 Calibration line and detection limit of magnesium and calcium

元素 Elements	波长 Wavelength (nm)	线性方程 Calibration equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD (mg/L)
Mg	518	$I = 25.33C + 226.54$	0.999	0.2
Ca	422	$I = 6.14C + 246.79$	0.998	0.8

3.3 方法的准确性和回收率

为考察 ELCAD-AES 方法的准确性,采用标准曲线对已知浓度(含镁 15 mg/L,钙 30 mg/L)的溶液连续测量 10 次,测量值与已知浓度相对误差约为 0.7%。对湖水水样测量 10 次,得到 Mg 和 Ca 元素的相对标准偏差 RSD 分别为 3.1% 和 2.7%,表明 ELCAD-AES 方法有较好的测量精度。

在自来水中分别加入 6 mg/L Mg 和 20 mg/L Ca 标准溶液,获得的回收率分别为 94% 和 104%,说明了 ELCAD-AES 的测量结果是可靠的。

3.4 水样硬度的测量

利用 ELCAD-AES 技术测定沸腾前后的自来水和地下水以及湖水中的钙镁浓度,得到的钙镁浓度如表 2 所示。通常,水的硬度由 CaCO₃ 的浓度表征,因此将测得的钙镁浓度由公式(1)换算成 CaCO₃ 的浓度,以获得水的硬度,结果列于表 2。

$$H = (C_1/40.08 + C_2/24.31) \times 100.1 \quad (1)$$

式(1)中 H 是以 CaCO₃ 计量的水硬度, C_1 和 C_2 分别为钙和镁浓度。 H 和 C 单位均为 mg/L。

为了进一步验证 ELCAD-AES 测量的准确性,利用 EDTA 滴定法,对以上水样进行了测量,结果列于表 2。从表 2 可见,自来水沸腾前后硬度相差很小,这说明自来水中钙镁的酸式碳酸盐少,即水的暂时硬度小。此外,自来水与湖水的硬度很接近,经证实实验使用的实验室自来水由水厂供应,而且自来水水源即为水库湖水。所测地下水属于硬水,但是经加热沸腾后变为适度硬水,加热前后硬度相差很大,说明地下水中钙镁的酸式碳酸盐含量高,地下水的暂时硬度大。因此,实验测量的地下水不适宜作为锅炉用水长期使用,而作为生活用水,建议加热沸腾后饮用。

表2 ELCAD-AES 与 EDTA 方法测定的结果比较(以 CaCO₃(mg/L)表示)

Table 2 Comparison of experimental data of ELCAD-AES and EDTA (denoted by CaCO₃, mg/L)

样品 Sample	ELCAD-AES		硬度 Hardness (mg/L)		差值 Difference
	Mg(mg/L)	Ca(mg/L)	ELCAD-AES	EDTA	
自来水 Tap water	5.2	22.3	77.1	76.5	0.6
沸腾的自来水 Boiled tap water	5.1	21.6	74.9	76.1	-1.2
地下水 Ground water	28.1	95.4	353.9	355.4	-1.5
煮沸的地下水 Boiled ground water	19.7	29.4	154.5	153.2	1.3
湖水 Lake water	5.1	20.9	73.2	74.1	-0.9

由表 2 可见,ELCAD-AES 和 EDTA 所测的钙镁含量差别很小。在测量地下水硬度时发现,EDTA 滴定后的蓝色很快又变回到红色,这种现象是地下水样中含有其它物质对 EDTA 滴定产生了影响。但 ELCAD-AES 方法测量地下水硬度时避免了这种干扰,这可能是两种方法测量地下水样结果偏差稍大的

原因。表2还表明,自来水的硬度略大于湖水水样。调取了自来水厂在本实验期间一个月内使用EDTA滴定法测量湖水和自来水硬度的数据发现,28 d内自来水的硬度都略大于湖水,这与采用ELCAD-AES方法的测量结果基本一致。

References

- 1 ZHU Xia-Shi(朱霞石), ZHU Xiao-Hong(朱小红), FENG Ke(封克), WANG Bao-Sheng(王葆生). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(7): 951~954
- 2 WANG Geng(王庚), JING Miao(荆淼), CAO Xuan(曹焯), HAO Chun-Li(郝春莉), YANG Huang-Hao(杨黄浩), YANG Guo-Sheng(杨国生), WANG Xiao-Ru(王小如). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(9): 1182~1186
- 3 YE Jing(叶璟), YUAN Qing(袁青), YU Jing(于晶), GUO Xi-Shan(郭希山). *Chinese Journal of Sensors And Actuators*(传感技术学报), **2008**, 21(10): 1669~1673
- 4 Numata M, Baba K, Hemmi A, Hachiya H, Ito S, Masadome T, Asano Y, Ohkubo S, Gomi T, Imato T, Hobo T. *Talanta*, **2001**, 55(3): 449~457
- 5 Saurina J, Lopez-Aviles E, Le Moal A, Hernandez-Cassou S. *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 464(1): 89~98
- 6 Cserfalvi T, Mezei P, Apai P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1993**, 26(12): 2184~2188
- 7 Mezei P, Cserfalvi T. *Appl. Spectrosc. Rev.*, **2007**, 42(6): 573~604
- 8 Cserfalvi T, Mezei P, Fresenius J. *Anal. Chem.*, **1996**, 355(7-8): 813~819
- 9 Mezei P, Cserfalvi T, Janossy M. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12(10): 1203~1208
- 10 Park Y S, Ku S H, Hong S H, Kim H J, Piepmeier E H. *Spectrochim. Acta Part B*, **1998**, 53(6-8): 1167~1179
- 11 Wu J, Yu J, Li J, Wang J P, Ying Y B. *Spectrochim. Acta Part B*, **2007**, 62(11): 1269~1272

Determination of Water Hardness by Electrolyte Cathode Atmospheric Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy

XI Xiao-Qin, ZHENG Pei-Chao, WANG Hong-Mei, LI Jian-Quan, HAN Hai-Yan, CHU Yan-Nan*
(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract An electrolyte cathode atmospheric glow discharge atomic emission spectroscopy(ELCAD-AES) has been developed to determine the hardness of water. By the standard curves of Mg and Ca, the concentration curves of Mg and Ca measurement were obtained. The limits of detection of Mg and Ca were 0.2 and 0.8 mg/L, respectively. The precision and recovery were experimentally elucidated, which indicated that the homemade ELCAD-AES system has a good performance. Finally, practical water samples such as tap water, boiled tap water, ground water, boiled ground water and lake water were analyzed by the method. The results were in agreement with those by the EDTA titration. This demonstrates that ELCAD-AES has the capacity for on-line determination of water hardness.

Keywords Electrolyte cathode atmospheric glow discharge; Atomic emission spectroscopy; Water hardness; Calcium; Magnesium

(Received 22 August 2009; accepted 15 October 2009)