

流动注射二乙氨基二硫代甲酸钠光度法测定废水中铜

苏苓, 朱锁平

(徐州建筑职业技术学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 采用流动注射二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法测定废水中的铜, 优化了试验条件, 讨论了干扰离子的影响。方法在 0 mg/L ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.07 mg/L, 水样测定的 RSD ≤ 0.8%, 加标回收率为 98.5% ~ 101%, 标准样品的测定结果符合要求。

关键词: 铜; 流动注射; 二乙氨基二硫代甲酸钠; 分光光度法; 废水

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2009)04-0054-02

Determination of Copper in Wastewater by Flow Injection DDTC Spectrophotometry

SU Ling, ZHU Suo-ping

(Xuzhou Vocational College of Architectural Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116 China)

Abstract A method was established for determination of copper in wastewater by flow injection DDTC spectrophotometry. The experimental conditions were optimized and effect of interfering ion was discussed to produce the following results: good linearity for ranges from 0 mg/L to 10.0 mg/L, detection limit 0.07 mg/L, RSDs of the water samples ≤ 0.8%, the average recoveries from 98.5% to 101%, results of standard samples met requirements.

Key words Copper; Flow injection; DDTC; Spectrophotometry; Wastewater

工业废水中常含有铜, 当水中铜的质量浓度达到 0.01 mg/L 时, 对水体自净有明显的抑制作用。若用含铜废水灌溉农田, 则会污染粮食籽粒, 并造成农作物生长不良。铜对水生生物的毒性也很大, 有报道铜对鱼类的毒性质量浓度始于 0.002 mg/L。因此, 准确、快速地测定工业废水中的铜很有必要。铜的传统测定方法主要有二乙氨基二硫代甲酸钠 (DDTC) 萃取分光光度法^[1-2]、双环己酮草酰二腙光度法^[3]等, 这些手工方法操作繁琐, 分析速度较慢。今将流动注射分析技术 (FIA)^[4]与 DDTC 分光光度法相结合, 建立了工业废水中铜的快速分析方法。

理仪, 北京吉天仪器有限公司。

1.00 g/L 铜标准溶液: 准确称取 1.000 g 金属铜 (99.9%) 置于 150 mL 烧杯中, 加入 50% 硝酸溶液 20 mL, 加热溶解后, 加入 50% 硫酸溶液 10 mL, 加热至冒白烟, 冷却后, 移入 1000 mL 容量瓶中定容, 临用前逐级稀释成铜标准使用液; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液 (pH 值 = 9.0): 称取 70 g 氯化铵溶于适量水, 加入 46 mL 浓氨水, 加水稀释至 1000 mL; 50 g/L EDTA - 200 g/L 柠檬酸钠混合溶液: 称取 5 g 乙二胺四乙酸二钠盐和 20 g 柠檬酸钠溶于适量水, 加水稀释至 100 mL; 1.0 g/L DDTC 溶液: 称取 0.2 g DDTC 溶于适量水, 稀释至 200 mL,

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UV 2300 型紫外/可见分光光度计, 上海天美科学仪器有限公司; FIA - 3110 型流动注射分析处

收稿日期: 2009-01-16 修订日期: 2009-06-22

基金项目: 江苏省“青蓝工程”优秀青年骨干教师科研基金资助项目 (90250886700155)

作者简介: 苏苓 (1967-), 女, 江苏泰兴人, 副教授, 硕士, 从事分析化学教学及自动分析方法的研究与应用。

贮于棕色瓶中,可保存一周;以上试剂均为分析纯;试验用水为二次蒸馏水。

1.2 试验方法

流动注射分析流路见图 1。将 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液作为载流,试剂 DDTC 和试样 S 连入流动系统,启动流动注射程序,蠕动泵转动,采样 20 s(流量为 1.8 mL/min),使试样充满 200 μL 采样环。采样阀自动换位注样 30 s 试样在载流(流量为 1.5 mL/min)载带下,与试剂(流量为 0.9 mL/min)在反应管 RC 中汇合并反应,流入比色皿,检测器 D 在 440 nm 波长处实时测定吸光值,同时排出废液 W。每 50 s 分析 1 次,分析速率达 72 个/h。

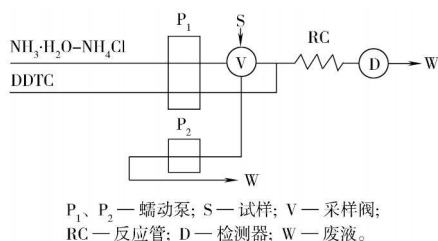


图 1 流动注射分析流路

2 结果与讨论

2.1 流路与反应管长度优化

为提高灵敏度,将 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液作为载流,设计双道流路。铜离子与 DDTC 溶液反应很快,兼顾溶液充分混合,直径 0.5 mm、长度 80 cm 的反应管效果较好。

2.2 注样体积的影响

试验了注样体积分别为 50 μL 、100 μL 、200 μL 、300 μL 、400 μL 时对吸光值的影响,结果表明,吸光值随注样体积的增加而增大,当注样体积 > 200 μL 时,吸光值增加幅度较小,且基线不稳定。该试验选择注样体积为 200 μL 。

2.3 缓冲溶液 pH 值的影响

试验表明,用标准分析法^[1]配制的缓冲溶液,测定结果的精密度较差,而当缓冲溶液的 pH 值为 8~9.5 时,测定结果较理想。该试验选择 pH 值为 9.0 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,配制方法同文献[5]。

2.4 DDTC 质量浓度的影响

试验表明,DDTC 质量浓度为 1.0 g/L 时,吸光

值与铜质量浓度的线性关系较好。

2.5 干扰离子的影响

铁、锰、钴、镍会与 DDTC 反应生成有色络合物,干扰铜的测定,可加入 EDTA-柠檬酸钠混合溶液来消除干扰。为提高掩蔽效果,采用先在试样中加入掩蔽剂再泵入采样环的方法,每 10 mL 试样中加入 1.5 mL 50 g/L EDTA-200 g/L 柠檬酸钠混合溶液。试验表明,对于 2.00 mg/L 铜标准溶液,当测定相对误差 < $\pm 5\%$ 时,200 倍的镍、100 倍的锰和钴、20 倍的铁均不干扰测定。

2.6 工作曲线与检出限

在上述试验条件下测定 0 mg/L~10.0 mg/L 铜标准溶液系列,以吸光值对质量浓度绘制工作曲线,回归方程为 $A = 0.0681\rho + 0.0178$ 相关系数 $r = 0.9992$ 。

由 11 次空白试验的标准偏差,按 3 s_K 计算方法检出限为 0.07 mg/L。

2.7 标准样品测定

用该方法平行测定国家标准样品研究所提供的铜标准样品,11 次测定的均值为 1.003 mg/L, RSD 为 0.9%,在保证值 (1.008 \pm 0.016) mg/L 范围内。

2.8 水样测定及精密度与加标回收试验

采集的废水样经硝酸消解并用微孔滤膜过滤后,取 10 mL 加入 1.5 mL 50 g/L EDTA-200 g/L 柠檬酸钠混合溶液,按试验方法平行测定 5 次,并做加标回收试验,结果见表 1。

表 1 水样测定及精密度与加标回收试验结果

水样	测定均值	RSD	加标量	回收率
	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	%
1	3.89	0.6	2.00	101
2	5.50	0.8	2.00	98.5

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [2] 魏新军, 汪选兵, 张永生, 等. 二乙氨基二硫代甲酸钠示差光度法测定微量铜 [J]. 食品科学, 2007, 28(10): 458-460.
- [3] 刘汉初, 倪桃英. 双环己酮草酰二脲光度法测定电镀废水中的铜 [J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(4): 33-37.
- [4] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999
- [5] 王强会, 赵钦勋. 二乙氨基二硫代甲酸钠萃取光度法测定铜时缓冲溶液 pH 值的探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 1997, 9(6): 40-41.