

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.06.011

PAN 加吐温 80 直接比色法测定电镀废水中的镉

孔令海¹, 杨春², 刘定富¹, 徐萌飞¹, 沈岳军¹, 施力匀¹

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州理工学院 化工学院, 贵州 贵阳 550003)

摘要: 采用 PAN 加吐温 80 直接比色法, 借助吐温 80 的增色增溶作用, 测定废水中的镉。在 0 ~ 0.6 mg/L 范围内, 镉质量浓度与吸光度线性相关, 相关系数为 0.999。方法的相对标准偏差为 2.3% (n=5), 样品加标回收率为 98.75% ~ 100.92%。该法相较于 GB 7471-1987 双硫腙分光光度法操作更简便、无毒性, 适用于电镀废水中镉的测定。

关键词: 显色剂; 光度法; 电镀废水; 镉

中图分类号: TG115.335 文献标识码: A

Determination of Trace Cadmium in Electroplating Wastewater by PAN Plus Twain 80 Direct Colorimetric Method

KONG Linghai, YANG Chun, LIU Dingfu, XU Mengfei, SHEN Yuejun, SHI Liyun

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. College of Chemical Technology, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003, China)

Abstract: Twain80 has the effect on increasing the color and solubility. PAN and Twain 80 were used to determine cadmium in wastewater by direct colorimetry method. In the range of 0 ~ 0.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$, the concentration of Cd^{2+} was linearly related to the absorbance with correlation coefficient of 0.999. The relative standard deviation of this method was 2.3% (n=5) and sample recovery rate was 98.75% ~ 100.92%. This method was simple and non-toxic compare to the GB 7471-1987 dithizone spectrophotometry. This method was suitable to determine of cadmium in the wastewater produced by electroplating.

Keyword: chromogenic agent; photometry; electroplating wastewater; cadmium

引言

镉是对人体有害的元素, 1968 年日本发现的骨痛病, 是镉离子中毒的范例^[1]。电镀中镀镉是造成镉污染的一个主要源头。电镀漂洗废水占电镀厂污水排放量的大部分, 主要是因为漂洗镀件时, 镀件表面会附着大量的镀液物质^[2]。因此, 从环境保护的角度, 研究测定镉的方法具有现实意义, 对饮水安全和人体健康都十分重要。目前镉的分析方

法主要有显色配合物的分光光度法^[3-4], 火焰^[5-8]及石墨炉^[9-10]原子吸收光谱法等。分光光度法在国内仍是常用的检测手段之一。

1 材料与仪器

镉标准储备液: 准确称取 0.1143 g 的 $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 用水溶解后移至 500 mL 的容量瓶中定容, 配置成质量浓度为 100 mg/L 的溶液。

镉标准使用液: 准确量取 20 mL 镉标准储备液

收稿日期: 2016-09-30

修回日期: 2016-12-09

基金项目: 黔科合 GZ 字(2015) 3032

于1000 mL容量瓶中,用去离子水稀释至2 mg/L。

PAN显色剂: PAN质量浓度为1.0 g/L的乙醇溶液。

吐温80溶液: 吐温80体积分数为10%的水溶液。

缓冲溶液: pH为9.0~10.0的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液。

所用试剂均为分析纯,水均为去离子水,所用分光光度计为722型分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司)。

2 实验方法与结果

2.1 实验方法

准确量取一定量的镉标准使用液于25.0 mL容量瓶中,依次加入5.0 mL pH=9.0~10.0 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液,5.0 mL 10%吐温80,3.5 mL 1.0 g/L PAN乙醇溶液,轻轻摇均匀后,用水稀释至刻度静置10 min,用1 cm石英比色皿,在波长555 nm处以试剂空白作参比,测定镉标准使用液吸光度。

2.2 吸收波长的确定

于25.0 mL容量瓶中,配制0.36 mg/L的镉溶液,依次加入一定量的pH=9.0~10.0 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液、吐温80和PAN乙醇溶液,在不同波长下测定其吸光度,得出最大波长 $\lambda_{\text{max}}=555\text{ nm}$,见图1。

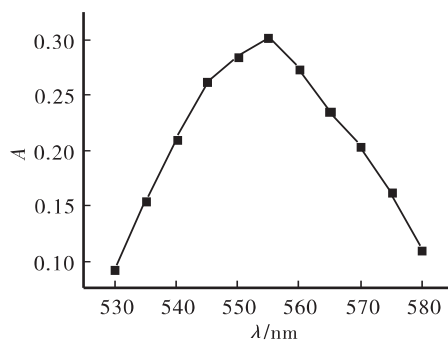


图1 镉溶液的吸收曲线

2.3 pH的确定

按照上述实验方法,用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 配制不同pH的缓冲溶液控制溶液酸度,实验结果表明,pH为9.0~10.0吸光度达到最大值且恒定。

2.4 PAN用量的选择

按2.1实验方法,相同镉浓度条件下,在8支比色管中各加入5 mL镉标准使用液,分别加入1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0和4.5 mL PAN溶液,测

定PAN的加入量对吸收曲线的影响,结果见图2。实验结果表明,取3.5 mL显色剂PAN乙醇溶液为最佳用量。

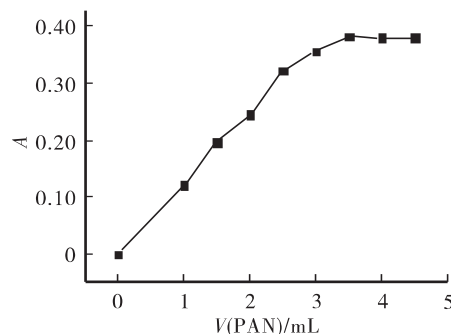


图2 相同镉浓度时不同PAN的加入量的吸收曲线

2.5 吐温80用量的选择

在555 nm波长,相同镉浓度和3 mL镉标准使用液的条件下,分别在比色管中各加入0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和3.0 mL 10%吐温80溶液,按2.1方法测定吸光度。实验结果表明,当10%吐温80溶液加入量为0、0.5、1.0和1.5 mL时比色液中有絮状物产生,说明加入吐温80的量不足,没有达到完全增溶的效果。当吐温80溶液加入量为2.0、2.5和3.0 mL时,比色液中没有絮状物产生,且吸光度大致相同。所以选择2 mL为10%吐温80溶液的最佳用量。

2.6 Cd^{2+} 的校准曲线

在一组25.0 mL的比色管中用镉标准使用液配制一系列镉溶液,按2.1方法测定镉标准溶液吸光度,线性范围是0~0.6 mg/L,线性回归方程为 $A = -0.00076 + 0.6331C$,相关系数 $R^2 = 0.9997$ 。如废水中镉质量浓度比较低,可以采用增加测定试样量的方法使测量的质量浓度在测量线性范围内。图3为 Cd^{2+} 的标准工作曲线。

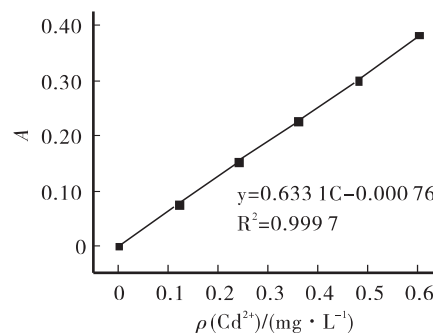


图3 Cd^{2+} 的标准工作曲线

2.7 加标回收试验

重复测定 5 次相同体积的镉标准使用液,测定结果分别为 0.51、0.49、0.51、0.50 和 0.52 mg/L,平均质量浓度为 0.506 mg/L,标准偏差为 0.0114,相

对标准偏差为 2.3%。对已知浓度的样品进行加标回收试验,试验结果如表 1 所示。由表 1 可知,本方法测定的加标回收率为 98.75% ~ 100.92%,说明该方法有比较好的准确度。

表 1 加标回收试验结果 (n=4)

$\rho_{\text{本底}}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{加标}}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{测量}}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率/%
3.50	4	7.53	100.75
3.65	8	11.62	99.63
3.53	12	15.64	100.92
3.55	16	19.35	98.75

2.8 干扰离子的影响及消除

当测定 6 mg/L Cd^{2+} 时,1.5 mg/L Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 及 Ag^{+} 、0.001 ~ 100 mg/L K^{+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 及 NO_3^{-} 不影响测定。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 存在时对 Cd^{2+} 测定有干扰,使用碳酸钠对废水进行预处理,可消除干扰。

行消解处理,破坏镉的配合物(EDTA、氨三乙酸等)使 Cd^{2+} 游离出来。加入 5 mL 硝酸在电热板上蒸发至 10 mL。稍冷却加入 5 mL 硝酸和 2 mL 高氯酸继续加热蒸发至大量白烟冒尽,用 2% 硝酸温热溶解后再用该硝酸定容,用去离子水稀释至一定浓度用该方法进行测量,测定结果列于表 2。

2.9 实际样品测定结果

取 100 mL 未经处理电镀镉废水于烧杯中进

表 2 电镀镉废水样品测定结果 (n=2)

样本	$\rho_{\text{实际}}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{测量}}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\bar{\rho}(\text{Cd}^{2+}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对标准偏差/%
1	10.0	10.10 10.14 9.92	10.04	1.17
2	15.0	15.15 14.90 15.09	15.06	0.87

3 结 语

利用吐温 80 的增色增溶作用,用 PAN 加吐温 80 直接比色法测定电镀废水中的 Cd^{2+} ,加标回收试验和精密度表明,该方法对于 Cd^{2+} 质量浓度比较低的废水有较高的灵敏度、精密度和准确度,实验所用仪器和药品比较常见,成本较低。由于 GB7471-1987 双硫脲分光光度法需要反复萃取,操作比较繁琐,且使用剧毒物质氰化钾,对操作者的健康有一定的影响。本方法操作快速简便、安全无污染,比 GB7471-1987 双硫脲分光光度法有较优越的特点。试验中没有使用毒性物质,对实验操作人员相对较安全。

参考文献

[1] 梅光泉. 重金属废水的危害及治理[J]. 微量元素与健康研究, 2004 (04): 54-56.
 [2] 王文星. 电镀废水处理技术研究现状及趋势[J]. 电镀与精饰, 2011 (05): 42-46.

[3] 刘本才, 赵殊, 宋冶, 等. 显色剂 meso-四(3-甲氧基-4-乙酰氧基苯基)吡啉的合成及其与镉(II)的显色反应[J]. 化学试剂, 2004, 26(5): 279-282.
 [4] 李方, 侯旭, 张新申. 铅、镉-吡啉配合物的研究及其分析应用[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2003 (02): 305-309.
 [5] 潘锦武. 萃取火焰原子吸收光谱法同时测定食品中痕量铅和镉[J]. 中国卫生检验杂志, 2005 (08): 940-941.
 [6] 赵宝吉, 刘海云. 萃取色层——原子吸收法测定废水中痕量铅和镉[J]. 黑龙江环境通报, 2000 (02): 95-97.
 [7] 鲍丽丽. 原子吸收法测定人发中的痕量镉[J]. 海峡预防医学杂志, 2002 (04): 56-57.
 [8] 王小松, 吴崇珍, 高霞, 等. 氯化十六烷基吡啶-乙酸丁酯萃取原子吸收法测定废水中微量银与镉研究[J]. 非金属矿, 2004 (05): 42-43+56.
 [9] 梁晓聪, 朱参胜, 李天来, 等. 石墨炉原子吸收分光光度法测定食品中镉[J]. 微量元素与健康研究, 2005 (03): 49-50.
 [10] 徐文军, 朱化雨. 微波消解石墨炉原子吸收法分析中药灵芝中的痕量镉[J]. 微量元素与健康研究, 2005 (02): 26-27.