

铜试剂分光光度法测定丁基黄原酸方法的优化研究

南淑清¹, 多克辛¹, 赵秀荣², 罗财红³

(1. 河南省环境监测中心, 河南 郑州 450000; 2. 郑州大学, 河南 郑州 450000; 3. 重庆市环境监测中心, 重庆 400000)

摘要: 根据方法原理, 调整分析步骤中试剂加入顺序进行方法优化。方法优化后, 反应体系稳定性增强, 检出限达到 0.001 mg/L。

关键词: 丁基黄原酸; 铜试剂分光光度法; 方法优化

中图分类号: X830.2

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-04-0022-03

Optimization of Determination of Butyl Xanthate by Copper Reagent Spectrophotometric Method

NAN Shu-qing¹, DUO Ke-xin¹, ZHAO Xiu-rong², LUO Cai-hong³

(1. Henan Provincial Environmental Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004, China; 2. Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450000, China; 3. Chongqing Environmental Monitoring Center, Chongqing 400000, China)

ABSTRACT: According to principle of the method, Optimization of method was approached by adjusting the sequence of reagent. After optimization, the stability of the reaction system is enhanced, with MDL 0.001 mg/L.

KEY WORDS: Butyl xanthate; Copper reagent spectrophotometric; method optimization

黄原酸盐, 又名黄药, 广泛应用于采矿、橡胶、冶金等行业。性质不稳定, 易发生离解、水解和分解反应, 在水中易水解为黄原酸, 遇热分解为二硫化碳和相应的醇类, 在酸性介质中加速分解。浮选过程中, 废水中黄药的浓度可高达几十 mg/L。丁基黄原酸污染水环境后, 对水生生物及人类产生一定的毒害。张甫英发现丁基黄原酸钠对草鱼胚胎具有强烈的致畸作用^[1]。对动物和人的毒性主要表现在神经系统和肝脏等器官的侵害。

目前, 丁基黄原酸的分析方法主要有铜试剂分光光度法、紫外分光光度法、离子选择电极法、离子色谱电导检测法、萃取比色法、气相色谱/质谱联用法等^[2-6]。铜试剂分光光度法是《生活饮用水卫生标准》(GB 5750.8—2006) 及《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 规定的分析方法, 也是气相色谱/质谱法外检出限最低、唯一能够满足《生活饮用水卫生标准》(GB5749—2006) 及《地表水环境质量标准》(GB3838—2002) 质量标准的方法。实际应用中, 该方法反应体系不稳定, 很难达到方法性能要求, 对分析人员分析能力要求极高。自

1993年郑俊荣等提出铜试剂亚铜分光光度法测定饮用水中丁基黄原酸以来, 不断有人对该方法提出优化^[7]。姜颖虹对该方法的铜试剂加入量、干扰因素进行了条件实验^[8]。张钧等对该方法的盐酸羟胺溶解时间、振摇萃取方式、静止分层时间等7个条件进行优化^[9]。综合各种优化条件分析丁基黄原酸, 实验效果不理想。笔者结合该方法的原理, 对其进行改进。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TU1221 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)。

环己烷(色谱纯)、铜试剂(DDTC)、盐酸羟胺(NH₂OH·HCl)、乙酸-乙酸钠缓冲溶液、硫酸铜、氢氧化钠、盐酸(优级纯)、丁基黄原酸标准(TCI公

收稿日期: 2012-03-30

作者简介: 南淑清(1975—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

司, > 95%)、无水硫酸钠(400℃灼烧2 h)。

1.2 条件优化

方法原理:在 pH 5.2 的盐酸羟胺还原体系中,将铜离子还原成亚铜离子,水样中的丁基黄原酸与亚铜生成黄原酸亚铜,被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用,生成橙黄色的铜试剂亚铜,比色定量。

根据原理,将 GB 5750.8—2006 中 43.1.5.2.1、43.1.5.2.2 步骤的试剂加入顺序由盐酸羟胺、丁基黄原酸标准溶液、缓冲溶液、硫酸铜调整为盐酸羟胺、缓冲溶液、硫酸铜、丁基黄原酸标准溶液,使盐酸羟胺将铜离子还原为亚铜离子,再与丁基黄原酸反应。其他步骤及试剂用量与标准方法相同。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线绘制

校准曲线各数据点测定结果见表 1。结果表明条件优化后,实验反应体系稳定性增强。

表 1 铜试剂分光光度法测定丁基黄原酸标准曲线数据

含量/ μg	0	2	5	10	20	40	60	80
吸光度	0	0.010	0.031	0.071	0.134	0.253	0.400	0.520
线性方程	$y = 0.0065x + 0.0001, r = 0.999$							

2.2 方法检出限、测定下限和测定上限

向洁净地表水中加入丁基黄原酸,制成约 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的水样。平行测定 10 次,计算方法检出限、测定下限,根据校准曲线最高点计算测定上限。测定数据见表 2。

表 2 铜试剂分光光度法测定丁基黄原酸检测限数据

序号	吸光度	样品浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	序号	吸光度	样品浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.026	3.22	6	0.027	3.37
2	0.028	3.52	7	0.029	3.68
3	0.028	3.52	8	0.024	2.91
4	0.030	3.83	9	0.024	2.91
5	0.030	3.83	10	0.025	3.06
浓度平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$					3.38
$t_{(9,0.99)}$					2.821
标准偏差					0.351
检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					0.001
测定下限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					0.004
测定上限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$					0.080

2.3 精密度

向洁净地表水中加入一定量丁基黄原酸,分别制成 3 $\mu\text{g}/\text{L}$ (2 个水样)、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ (2 个水样)、60 $\mu\text{g}/\text{L}$ (2 个水样) 3 个浓度水平的水样,测定结果见表 3。结果表明:样品浓度约 3, 20, 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时,样品的精密度分别达到 6% ~ 9%, 2% ~ 3% 和 5%。

表 3 铜试剂分光光度法测定丁基黄原酸精密度数据

序号	含丁基黄原酸水样						
	3.0 $\mu\text{g}/\text{L}$		20.0 $\mu\text{g}/\text{L}$		60.0 $\mu\text{g}/\text{L}$		
1	3.76	2.84	22.9	22.7	70.7	69.7	
2	4.00	2.61	24.0	23.3	71.7	66.9	
测定结果/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3	4.24	2.38	23.8	22.3	65.1	68.0
4	3.64	2.84	23.4	21.9	65.7	67.0	
5	3.88	2.38	22.6	21.7	71.0	61.7	
平均值 \bar{x} / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	3.90	2.61	23.3	22.4	68.8	66.7	
标准偏差 S / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.232	0.230	0.594	0.645	3.18	3.00	
相对标准偏差/%	6%	9%	2%	3%	5%	5%	

2.4 准确度

向水样中加入一定量丁基黄原酸溶液,计算其回收率。回收率达到 81% ~ 112%。数据测定结果见表 4。

表 4 铜试剂亚铜分光光度法准确度数据

序号	样品/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	样品+标准/ $(3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	样品+标准/ $(20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	样品+标准/ $(60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
1	1.47	3.76	22.9	70.7
2	2.31	4.00	24.0	71.7
3	0.867	4.24	23.8	65.1
4	1.11	3.64	23.4	65.7
5	1.59	3.88	22.6	71.0
平均值 \bar{x} / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	1.47	3.90	23.3	68.8
标准偏差 S / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.552	0.232	0.594	3.18
相对标准偏差/%	38%	6%	2%	5%

(下转第 26 页)

表3 准确度试验

样品	样品含量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加入量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收量/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
1	2.62	2.56	5.33	2.71	105.9
2	2.78	2.56	5.29	2.51	98.0
3	2.55	2.56	4.83	2.28	89.1
4	2.70	2.56	5.02	2.32	90.6

2.5 该方法与活性炭采样-硝酸洗脱消解分析比较

准备4组气体样品,一组中一个用装有一氯化碘吸收液棕色气泡吸收管,一个为活性炭,同时在某加油站内以1 L/min流量,采样60 min。活性炭样品以文献中采用硝酸洗脱消解方法进行消解测定,一氯化碘吸收液以本方法进行萃取、浓硝酸和过氧化氢混合酸液进行消解测定(表4)。通过4组样品分析,活性炭管采样-硝酸洗脱的方法测得加油站内空气中的四乙基铅的浓度要比本方法测得的浓度要高。可见活性炭采样-硝酸洗脱消解的方法检出结果高于本方法是因为该方法可能测定了空气中的无机铅等。

表4 两种方法测定四乙基铅的结果 mg/m^3

编号	一氯化碘吸收液	活性炭
1	0.0007	0.0025
2	0.0006	0.0018

续表4

编号	一氯化碘吸收液	活性炭
3	0.0006	0.0020
4	0.0009	0.0031

3 结论

该方法省去了配制双硫脲四氯化碳溶液和大量无机铅试剂的繁琐步骤,操作方便。与活性炭管采样、硝酸洗脱方法相比,该方法测定空气中四乙基铅不受空气中铅尘、铅烟形式存在的无机铅的影响,结果更准确。采用四乙基铅标准溶液配制工作曲线,测试准确度和精密度较满意、灵敏度较高、方法检出限低。经实际操作证明,该法能满足对空气和废气中的四乙基铅的监测要求。

[参考文献]

[1] 徐国锋. 活性炭管采样石墨炉原子吸收法测定空气中四乙基铅[J]. 预防医学文献信息, 2004, 10(1).
 [2] 国家环保总局. 空气和废气监测分析方法指南[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
 [3] 中国预防医学科学院劳动卫生与职业病研究所. 车间空气监测检验方法[M] 3版. 北京: 人民卫生出版社, 1990.
 [4] 程滢, 杨文武, 张宗祥. 石墨炉原子吸收光谱法测定水中四乙基铅[J]. 环境监测管理与技术, 2009(2): 40-41.
 [5] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2010.

(上接第23页)

续表4

序号	样品/ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($3.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	样品+标准/ ($60.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
样品含量/ μg	-	0.915	0.915	0.915
加标量/ μg	-	3	10	30
回收量/ μg	-	2.43	21.8	33.7
回收率/%	-	81%	109%	112%

[参考文献]

[1] 张甫英. 浮选剂丁基黄原酸钠对草鱼早期发育阶段的毒性效应[J]. 水生生物学报, 1995(2): 104-109.
 [2] 贺心然, 曹雷, 展卫红, 等. 紫外分光光度法测定水中丁基黄原酸[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(7): 552-557.
 [3] 俞永庆. 离子选择性电极测定选矿废水中微量丁基黄原酸盐[J]. 化学通报, 1982, (3): 20-22.
 [4] 方黎, 黄洪波, 吴杰, 等. 离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸[J]. 现代科学仪器, 2011, (2): 72-73.
 [5] 展卫红, 曹雷, 贺心然, 等. 萃取比色法测定水中的丁基黄原酸盐[J]. 污染防治技术, 2007, 20(3): 83-85.
 [6] 王美飞, 胡恩宇, 杨丽莉. 吹扫捕集-气相色谱-质谱法测定水中痕量丁基黄原酸[J]. 中国环境监测, 2011, 27(S1): 12-14.
 [7] 郑俊荣, 潘丽静. 铜试剂亚铜分光光度法测定饮用水中丁基黄原酸[J]. 中国公共卫生, 1993, 9(10): 450-451.
 [8] 姜颖虹. 铜试剂亚铜分光光度法测定水中丁基黄原酸[J]. 干旱环境监测, 1996, 10(1): 1-3, 9.
 [9] 张均, 杨文武. 饮用水源水中丁基黄原酸盐测定关键问题探讨[J]. 三峡环境与生态, 2010, 3(2): 24-28.

3 结论

(1) 条件优化后, 实验反应体系稳定性增强。

(2) 样品浓度约3, 20, 60 $\mu\text{g}/\text{L}$ 时, 样品的精密度分别达到6%~9%, 2%~3%和5%。