

2002-02-28

Determination of Copper in the Waste Water of Plating by Chronocoulometry for Flowing Solution

Xin-hua LIN

Wei CHEN

Recommended Citation

Xin-hua LIN, Wei CHEN. Determination of Copper in the Waste Water of Plating by Chronocoulometry for Flowing Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): 100-104.

DOI: 10.61558/2993-074X.1448

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2002)01-0100-05

薄层流动时安法测定电镀废水中的铜

林新华*, 陈伟

(福建医科大学药理学系, 福建 福州 350004)

摘要: 应用薄层流动时安法测定电镀废水中铜的含量. 试样溶液由流动状态转换为静止状态时的时库仑电量与铜离子浓度(2~16 mg/L)呈良好的线性关系. 对样品溶液进行8次平行测定的相对标准偏差小于0.1%, 标准加入法测定的回收率为99%~103%. 该方法克服了电容电流及电极表面性质改变等噪声干扰, 具有快速灵敏、准确、再现性好的优点.

关键词: 流动时安法; 铜; 测定

中图分类号: O 657.1

文献标识码: A

环境水中的铜主要来源于选矿、冶金、电镀和机械、电子等工业废水. 为了控制废液中铜的排放量, 必须对这些废液进行检测, 以使符合国家三废排放标准. 为此建立一个简单、快速、灵敏测定铜的方法在环境监测及电镀液成分控制等方面有着极为重要的意义. 目前, 测定水中 Cu^{2+} 的方法主要有光度法^[1~3]、原子吸收光谱法^[4]、荧光法^[5]、极谱法^[6,7]等. 国家环保局推荐的测定微量铜的方法为二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法^[8], 但该方法操作复杂, 干扰因素多. 本文研究了微机控制——薄层流动时安法在电镀废水中铜含量测定中的应用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

薄层流动恒电位时安分析仪(自制).

Cu^{2+} 标准贮存液(1×10^{-2} mol/L): 准确称取1.5888 g金属铜(99.99%)于100 ml烧杯中, 加硝酸5 ml溶解完全, 转到250 ml容量瓶中定容备用, 使用时再用水稀释到所需浓度.

$\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液.

实验所用试剂均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水.

1.2 实验步骤

(1)测试过程 将上述时安分析仪通电预热, 待恒温槽中传感器处于恒温态时, 将分析仪进水管插进样品瓶溶液底部, 按下功能键, 计算机发出启动指令, 被测样品经蠕动泵自动吸入恒温槽中的螺旋状不锈钢管或F4软管中加热, 恒温下的“样品”进入并冲洗电解池, 同时库仑

收稿日期:2001-10-15, 修订日期:2001-12-01

* 通讯联系人

检测器作好检测准备. 传感器经 42 s 清洗后, 程序发出指令, 蠕动泵电机自动关闭, 流水自动切断. 1 s 后接通模拟开关, 库仑检测器检出 3 s 内通过电解池的被测离子总量, 然后程序控制 A/D 转换并进行数据处理, 于 LED 显示, 整个测量过程完毕.

(2) 系统软件 采用 Z80 汇编语言作为专用的监控程序固定于 EPROM 中. 监控程序由主模块及若干个命令处理模块构成. 主模块相当于一个管理程序, 对各个功能进行管理, 判别执行输入的命令并转入相应的处理模块. 定义的 8 个主要功能键为水洗、单次、测零、打印、参数、基准、标样、样品.

(3) Cu^{2+} 的测定 准确吸取一定量的 Cu^{2+} 标准贮存液 ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$), 加入 2 mol/L $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ 底液 4.0 ml, 摇匀, 分别加入 0.1% CoSO_4 2.0 ml, 0.1 g/ml Na_3PO_4 0.5 ml、无水 Na_2SO_4 0.5 g, 稀释到 50 ml, 混匀. 放置 5~10 min, 待氧耗尽, 取上层清液进行测定. 控制电位于 -0.6 V(S.C.E) 用标准曲线法计算结果.

2 结果与讨论

2.1 薄层流动时安法

对经典流动时安法, 实验过程切断外加电解电源时, 会因氧的存在而产生自发电池. 此外, 固体电极在使用过程中也会由于表面性状的变化而引起种种干扰, 如电容电流、电极表面发生吸附, 甚至生成氧化膜, 结果导致稳定性和再现性差. 本文针对上述问题进行改进, 提出了薄层流动时安法. 这是在一薄的小体积电解池中, 以金盘作工作阴极, Ag-AgCl 作阳极, 待测试液含有一定量惰性电解质, 在稳定流速及恒定极限电流电位下, 测定试样溶液由流动状态转换至静止状态时的时库仑电量. 其电量与浓度的定量关系为^[9]:

$$Q = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{0.91} \right) n \cdot F \cdot A \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot r^{-\frac{1}{2}} \cdot C \cdot \left(\frac{\frac{1}{4} - \frac{1}{2}}{0} \right)$$

式中 n 为电子反应数; F 为法拉第常数; A 为电极面积 (cm^2); D 为待测溶液中还原物质的扩散系数 (cm^2/s); r 为电极半径 (cm); C 为溶液中被测物质浓度;

$= \frac{t \cdot \frac{1}{2}}{n}$; 为流动溶液的粘度 (cm^2/s); t 为积分时间 (s).

于溶解 10^{-4} mol/L 氧的水中, 对经典时安法和薄层流动固定电位时安法分别进行对比试验, 得 $Q \sim C$ 曲线, 如图 1 所示.

图 1 中, 曲线 1 示出经典时安法(切断电解电源水样流动 40 s, 再接通电解电源, 记录电解 3 s 时的电量)测定结果. 可以看出, 该曲线截距高, 并在多次测定中不易固定. 这与电极表面性状

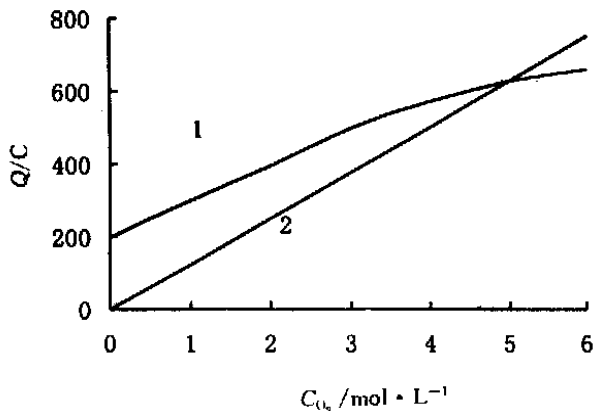


图 1 经典时安法和薄层流动时安法测定水中溶解氧的 $Q \sim C$ 关系曲线

Fig. 1 $Q \sim C$ plots for dissolved oxygen by classics chronocoulometry and chronocoulometry for flowing solution
1. classics chronocoulometry
2. chronocoulometry for flowing solution

Q_c 等有关,高浓度时还会偏低。

曲线 2 为薄层流动固定电位时安法(固定电位 - 0.83 V,水样流动、关水、延迟 1 s,记录电解 3 s 时的电量)的工作曲线。可以看出,固定电位时安法的 $Q \sim C$ 变化不但克服了 Q_c 干扰,且电极表面性能稳定,方法再现性好, $Q \sim C$ 的线性范围扩大,并通过原点。这是因为在整个测试过程中外加电解电源不切断。与经典时安法比较,虽然均是测定 it 电量,但方法原理有较大差别。加上应用计算机控制检测,使数据的可靠性、再现性及灵敏度得到进一步的提高,可测定 0.01 mg/L 浓度的样品,相应偏差小于 1%,再现误差小于 0.01 mg/L。由于本方法具有上述优点,可望推广应用到环保、水产、地质、医药等领域,也是电化学研究的一种有效工具。

2.2 铜离子的检测

(1) 体系的重现性

在选定的工作条件下,对同一样品进行多次平行测定,得到的重现性试验结果见表 1。

表 1 薄层流动时安法测定电镀废水中铜的重现性试验结果

Tab. 1 Repeatability experiment results of copper in the plating waste water determined by chronocoulometry for flowing solution

No.	Experimental/ mg L ⁻¹				Mean/ mg L ⁻¹	RSD/ %
1	4.1	4.1	4.1	4.0	4.1	0.06
	4.0	4.1	4.2	4.1		
2	6.5	6.4	6.4	6.5	6.4	0.05
	6.4	6.5	6.4	6.4		

注:RSD 为相对标准偏差

(2) 工作曲线

按上述实验方法,配制一系列浓度的试液,进行测定,结果见图 2。图中表明,Cu²⁺ 浓度在 2~16 mg/L 范围内与电量 Q 呈良好的线性关系,回归方程: $Q = 4.8631 C + 4.0299$, $r = 0.9994$ 。

(3) 共存离子的影响

对样品中可能含有的一些元素,进行了干扰试验。结果表明,5 倍 Cu²⁺ 量的 Cr³⁺、Fe³⁺ 等不干扰测定;CN⁻、Pb²⁺ 的干扰,可分别通过掩蔽剂 CoSO₄、Na₃PO₄ 加以消除。

(4) 样品分析

样品测定:取电镀废水试样 40 ml,按实验方法测定 Cu²⁺ 的含量,测定结果见表 2。

标准加入法及回收率:在样品溶液中加入一

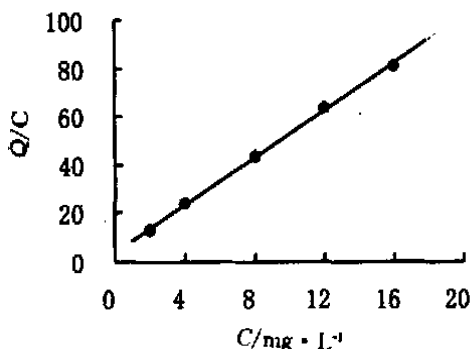


图 2 薄层流动时安法测定电镀废水中 Cu²⁺ 的 $Q \sim C$ 关系曲线

Fig. 2 $Q \sim C$ plots of Cu²⁺ in the plating waste water determined by Chronocoulometry for flowing solution

定量的 Cu^{2+} 标准溶液,按实验方法测定并计算回收率,从表 2 中可以看出测定回收率为 99 % ~ 103 %,结果令人满意.

表 2 电镀废水中 Cu^{2+} 测定结果 (n = 6)Tab. 2 Determination results of Cu^{2+} in the plating waste water (n = 6)

No.	content/ mg L^{-1}	Add/ mg L^{-1}	Found/ mg L^{-1}	Recovery/ %
1	4.10	5.00	9.08	99.5
2	6.40	10.00	16.30	99.0
3	2.30	3.00	5.39	103.0

Determination of Copper in the Waste Water of Plating by Chronocoulometry for Flowing Solution

LIN Xin-hua, CHEN Wei

(Department of Pharmaceutical, Fujian Medical University, Fuzhou 350004, China)

Abstract : The chronocoulometry for flowing solution was developed and applied to the determination of copper () in the waste water of plating. The linear range of copper () was 2 ~ 16mg/L, and the relative standard deviation was less than 0.1 % (n = 8). The recovery was 98 % ~ 103 % for copper () in the waste water. Chronocoulometry for flowing solution overcame noise disturbance resulting from capacity current and variety of property of electrode surface. This method was sensitive, accurate and well reproducible.

Key words : Chronocoulometry for flowing solution, Copper, Determination

References :

- [1] GUO Zhong-xian. Spectrophotometric determination of microamounts of copper by flow injection analysis[J]. Journal of Analytical Science(in chinese), 1997, 13(3) :228(in chinese).
- [2] LIU Jia-qin, KUANG Yun-yan, XU Qi-heng. New inhibition-kinetic spectrophotometric determination of trace copper () [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1998, 26(10) :1 285 (in chinese).
- [3] San Andres MP, Marina ML. Spectrophotometric determination of copper (), nickel () and cobalt () as complexes with sodium diethyldithiocarbamate in cationic micellar medium of hexadecyltrimethylammonium salts[J]. Talanta, 1994, 41(2) :179.
- [4] WANG Zhao-hong. A Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of trace copper and chromium in drinking water[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (in chinese), 1999, 19

- (4) :616 ~ 618(in chinese) .
- [5] JIANG Chong-qiu ,TANG Bo ,FU Hong-yan ,et al. Study on determination of copper () with Salicylaldehyde phenylhydrazone by spectrophotofluorimetry[J] . Chemical Journal of Chinese Universities ,1996 ,17(1) :49(in chinese) .
- [6] ZHANG Ming-hao ,ZHOU Chun-shan ,LI Zhi-hong ,et al. Rapid and simultaneous determination of trace copper ,cadmium and cobalt in zinc electrolyte solution by oscillopolarography [J] . Chinese Journal of Analytical Chemistry ,2000 ,28(8) :997(in chinese) .
- [7] HU Zhe-song ,ZHANG Yi-ding. Study on the polarographic wave of the complex between Cu () and 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid [J] . Physical Testing and Chemical Analysis(Part B : Chemical Analysis) , 1993 ,29(6) :360(in chinese) .
- [8] National Environmental Protection Agency. Analysis method of water and waste water monitoring[S] . Beijing : China Environment Press ,1989. 213(in chinese) .
- [9] ZHANG Rong-kun ,LUO Ying-hua. Studies on the constant-potential chronoamperometry in the case of laminar flow [J] . Chemical Journal of Chinese Universities ,1981 ,2(3) :301(in chinese) .