

# 含铁废水中重金属离子的比浊法分析

刘 强,王为国<sup>\*</sup>,王存文,段晓玲,冯魏良

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**研究了铁离子废水中重金属离子(以铅离子含量为标准)的分光光度测定法.采用不同的稳定剂将沉淀稳定在体系中,实验结果表明:在波长为 450 nm 处,无水乙醇的稳定效果最好, $\text{Pb}^{2+}$ 与  $\text{Fe}^{2+}$ 含量与吸光度都成良好的线性关系,测定的  $\text{Pb}^{2+}$ 和  $\text{Fe}^{2+}$ 的质量浓度范围分别为 0.25~1.25 ug/mL 和 1~5 ug/mL.通过各曲线得出含铁废水中重金属离子的含量,其结果与火焰原子吸收光谱法测得的结果基本一致;还研究了稳定剂的影响,测定了  $\text{Pb}^{2+}$ 回收率,验证了本实验方法的可靠性.

**关键词:**铁废水;重金属离子;比浊法

**中图分类号:**

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.006

## 0 引 言

含铁废水是冷轧过程中产生的,含有大量的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{H}^{+}$ 以及少量的重金属离子等,一般在重金属含量分析时都以铅离子含量来计算<sup>[1]</sup>.废水中存在的溶解性铁离子造成水体中的溶解氧迅速降低,排水是赤橙色且浑浊,对环境造成严重污染.酸性含铁废水的处理方法主要有中和曝气絮凝法、中和曝气后污泥循环接触除铁、膜分离电解氧化法、电渗析法、氧化涡流法等工业方法<sup>[2]</sup>.

由于含铁废水中重金属离子含量极少,测定其含量不能用普通分析常用的重量法和滴定法,而传统的目视比浊法不能得到精确连续的数据,且带有个人主观性,只适用于粗略分析,无法用于精确的科学研究中<sup>[3]</sup>,根据目视比浊法的原理,本实验采用了分光光度计比浊法来测定含铁废水中重金属离子的含量(以铅含量为标准计),此法可以得到更精确的数据,灵敏度高,重现性好,操作简便,可以作为测定痕量离子含量的通用方法.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

WFZ-26 a 紫外可见光分光光度计(天津拓普仪器有限公司),氨水(体积比 1:3),抗坏血酸(质量分数为 2%),1,10-邻菲罗啉质量浓度为(2 g/L),乙酸—乙酸钠(pH=4.5)缓冲溶液,无水乙醇(分析纯),冰乙酸(分析纯).

自制溶液: $\text{Pb}^{2+}$ 标准溶液(含  $\text{Pb}^{2+}$  0.025 mg/mL), $\text{Fe}^{2+}$ 标准溶液(含  $\text{Fe}^{2+}$  0.05 mg/mL), $\text{Fe}^{3+}$ 标准溶液(含  $\text{Fe}^{3+}$  0.05 mg/mL),新制  $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液(0.01 g/mL),0.5%聚乙烯醇溶液.

样品溶液:含铁废水(硫酸质量分数约为 5%, $\text{Fe}^{2+}$ : $\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比约为 6:4,铁总量约为 1 000 mg/L).

### 1.2 实验原理

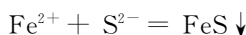
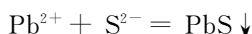
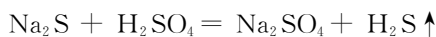
吸光比浊法的原理<sup>[4]</sup>是以 Tyndall 效应为基础,当溶液中的颗粒受到光照射后,发生散射作用.散射光强度( $I$ )按 Rayleigh 公式表示

$$I = KI_0 \frac{uV^2}{\lambda^4} \quad (1)$$

式中:  $K$  为常数;  $I_0$  为入射光强度;  $\lambda$  为波长;  $u$  为单位体积的粒子数;  $V$  为单个粒子的体积.

由(1)式可知,在吸光浊度法测定中,散射光强度  $I$  愈大,即吸光度  $A$  愈高,且与单位体积中的粒子数  $u$  的一次方和单个粒子的体积的两次方成正比,而与波长  $\lambda$  的四次方成反比.因此,采用适当的稳定剂,可保证颗粒的直径一定,在固定的波长下测定可得:吸光度与粒子数成正比.

因  $\text{Na}_2\text{S}$  水溶液是强电解质,可认为基本上是  $\text{Na}^+$  和  $\text{S}^{2-}$  的状态存在于溶液中,它们与废水中的  $\text{H}^+$  和  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  发生如下反应:



本实验是根据反应生成的细微沉淀颗粒,当

有保护剂存在时,悬浮在溶液中,在分光光度计上测定其吸光度,以确定其金属离子的含量.

1.3 实验方法

1.3.1 铅离子标准曲线的绘制 将 0.5,1,1.5,2,2.5 mL 铅离子标准操作液分别置于50 mL 容量瓶中,用氨水和冰乙酸调 pH 值至 3.5~4.0,依次加入 10 mL 的无水乙醇和新制 Na<sub>2</sub>S 溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,振摇静置,用 1 cm 比色皿,以高纯水为参比,于波长 450 nm 处测定其吸光度.

1.3.2 Fe<sup>2+</sup> 标准曲线的绘制 将 1,2,3,4,5 mL Fe<sup>2+</sup> 标准操作液分别置于 50 mL 容量瓶中,用氨水和冰乙酸调 pH 值至 3.5~4.0,依次加入 10 mL 的无水乙醇和新制 Na<sub>2</sub>S 溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,振摇静置,用 1 cm 比色皿,以高纯水为参比,于波长 450 nm 处测定其吸光度.

1.3.3 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup> 的标准曲线绘制 将 1,2,3,4,5 mL Fe<sup>3+</sup> 标准操作液分别置于 50 mL 容量瓶中,依次加入 3 mL 甲醛溶液,静置 10 min,用氨水和冰乙酸调 pH 值至 3.5~4.0,分别加入 10 mL 的无水乙醇和新制 Na<sub>2</sub>S 溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,振摇静置,用 1 cm 比色皿,以高纯水为参比,于波长 450 nm 处测定其吸光度.

1.3.4 样品溶液中重金属离子(以铅计)含量的分析 将样品溶液中的铁离子浓度稀释至一定浓度(取 0.003 mg/mL),然后加入 3 mL 甲醛溶液将其全部还原成 Fe<sup>2+</sup>,然后加入 10 mL 的无水乙醇和新制 Na<sub>2</sub>S 溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,振摇静置,用 1 cm 比色皿,以高纯水为参比,于波长 450 nm 处测定其吸光度.参照下面图 6 中的曲线方程,即可分析出其重金属离子含量.

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

按照实验方法测定硫化铅沉淀的吸收光谱,在可见光范围内得到其吸收曲线如下:

由图可见,取峰值处波长 450 nm 为实验的测定波长,该实验中所有吸光度均在此波长下测定.

2.2 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液和 Fe<sup>3+</sup> 标准溶液中铁离子含量的检验

参考国标 GB/T 2091-2003 5.7 中铁含量的测

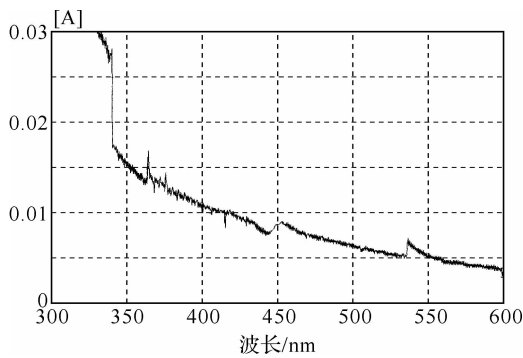


图 1 波长和吸光度关系图

Fig. 1 The relationship of wavelength and absorbance

定方法,其具体步骤如下:取 1 mL Fe<sup>2+</sup> 标准溶液于 50 mL 容量瓶中,然后分别加入 10 mL 的乙酸—乙酸钠缓冲溶液和邻菲罗啉溶液,稀释至刻度线处,摇匀,静置 15 min.以高纯水为参比,用 1 cm 石英比色皿测定其吸光度,然后计算出 Fe<sup>2+</sup> 的含量.检测 Fe<sup>3+</sup> 标准溶液中铁的含量方法同上,但在处理前需加入 10 mL 的抗坏血酸静置 10 min 将其还原为 Fe<sup>2+</sup>.计算结果与所配标准溶液的含量基本一致,表明所配标准溶液是准确的,以下实验数据是可靠的.

2.3 稳定剂的选择

吸光比浊法的关键,是要选择适当的稳定剂(或称保护剂).加入稳定剂的目的,是控制生成沉淀晶粒的大小和防止晶粒沉淀,使其在体系中分散均匀、稳定时间长、有利于测定.常用的稳定剂有质量分数为 0.2%CTMAB<sup>[5]</sup>、质量分数为 20%吐温-80<sup>[6]</sup>、乳化剂-OP<sup>[7]</sup>、0.5%聚乙烯醇<sup>[8]</sup>和氯化钠-甘油-质量分数为 99%乙醇<sup>[9]</sup>、无水乙醇、甘油等.经多次筛选,发现甘油,无水乙醇和 0.5%聚乙烯醇能够作为本实验的稳定剂,且稳定铅离子沉淀的效果基本一致,经 10 min 可以完全达到稳定,稳定时间为 40 min.但稳定亚铁沉淀效果却不同,见表 1.

用甘油作为稳定剂,发现稳定亚铁沉淀实验效果并不理想,稳定时间太短,不易准确测定;用 0.5%的聚乙烯醇作为稳定剂,发现其达到稳定状态所需时间太长,不易实验操作;用无水乙醇作为稳定剂,发现亚铁沉淀经 1.5 h 可以基本完全达到稳定,且稳定时间为 30 min,足够完成整个测定过程,故选择无水乙醇为本实验的理想稳定剂.

表 1 三种稳定剂稳定时间表  
Table1 Stable time of three stabilizers

稳定剂	10 min	30 min	50 min	70 min	80 min	90 min	100 min	110 min	120 min
加 10 mL 甘油	0.373 3	0.384 1	0.380 4	0.376 2	—	—	—	—	—
加 10 mL 无水乙醇	0.314 2	0.333 4	0.361 6	0.377 5	0.382 4	0.388 5	0.388 8	0.388 6	0.385 7
加 10 mL 质量分数为 0.5% 的聚乙烯醇	0.342 5	0.362 6	0.381 4	0.390 3	0.396 7	0.400 5	0.405 1	0.411 5	0.414 3

2.4 标准曲线的测定及其稳定性的研究

2.4.1 铅离子标准曲线 分别取铅离子标准溶液 0.5,1,1.5,2,2.5 mL,按实验方法测定其吸光度,以铅离子含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,结果如图 2.

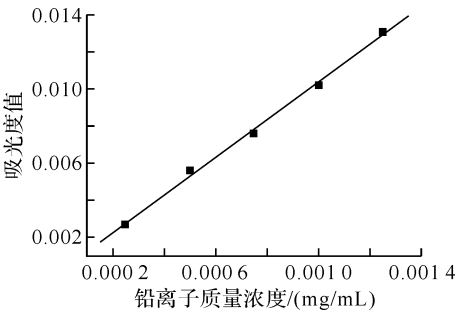


图 2 铅离子标准曲线  
Fig. 2 Standard curve of Pb<sup>2+</sup>

标准曲线的回归方程为:  $Y=10.16X+2.2\times 10^{-4}$ ,相关系数为 0.996 66,线性关系稳定.

由于铅标准溶液中只有铅离子,分子运动较快,加入硫化钠之后立即生成硫化铅沉淀,10 min 已经足够反应完全,因此测定时吸光度示数保持稳定,在稳定剂存在的条件下可稳定 40 min. 本法的铅离子质量测定范围为 0.012 5~0.062 5 mg,测定体积均为 50 mL,故铅离子的浓度测定范围为 0.25~1.25  $\mu\text{g/mL}$ .

2.4.2 Fe<sup>2+</sup> 标准曲线 分别取 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液 1,2,3,4,5 mL,按实验方法测定其吸光度,以 Fe<sup>2+</sup> 含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,结果如图 3.

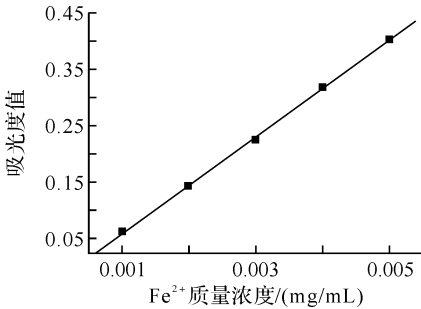


图 3 Fe<sup>2+</sup> 标准曲线  
Fig. 3 Standard curve of Fe<sup>2+</sup>

标准曲线的回归方程为:  $Y=85.38X-0.02636$ ,相关系数为 0.999 34,线性关系稳定.

本法的 Fe<sup>2+</sup> 质量测定范围为 0.05~0.25 mg,测定体积均为 50 mL,故 Fe<sup>2+</sup> 的质量浓度测定范围为 1~5  $\mu\text{g/mL}$ .

2.4.3 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup> 的标准曲线 分别取 Fe<sup>3+</sup> 标准溶液 1,2,3,4,5 mL,按实验方法将其还原并测定其吸光度,以 Fe<sup>2+</sup> 含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,结果如图 4.

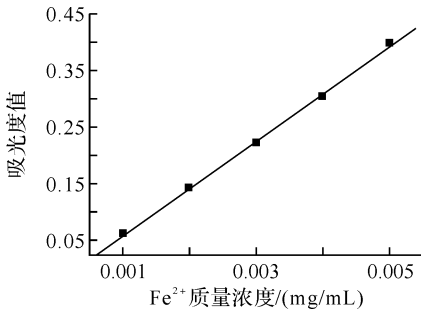


图 4 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup> 的标准曲线  
Fig. 4 Standard curve of Fe<sup>2+</sup> reduced from Fe<sup>3+</sup>

标准曲线的回归方程为:  $Y=83.03X-0.02187$ ,相关系数为 0.998 66,线性关系稳定.

2.4.4 还原后的 Fe<sup>2+</sup> 浓度与 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液浓度的比较 比较如图 5.

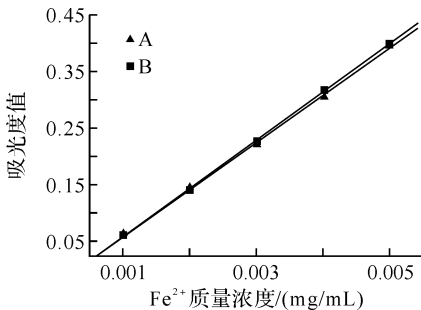


图 5 还原后的 Fe<sup>2+</sup> 浓度(A)与 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液浓度(B)的曲线比较  
Fig. 5 Comparison curves of the Fe<sup>2+</sup> content after reduction(A) and the Fe<sup>2+</sup> standard solution(B)

由上图可知,从吸光度的角度看,还原后的 Fe<sup>2+</sup> 浓度与 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液浓度基本相同. 表明甲醛能够将此浓度的 Fe<sup>3+</sup> 全部还原为 Fe<sup>2+</sup>,且对实验体系没有其它因素的影响,数据稳定可靠.

2.4.5 相同 Fe<sup>2+</sup> 浓度不同铅离子浓度的曲线绘制 分别取 Fe<sup>2+</sup> 标准溶液 3 mL 于 5 个 50 mL 的容量瓶中,然后分别加入不同浓度的铅离子按实

验方法测定其吸光度,以铅离子含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制曲线,结果如图 6.

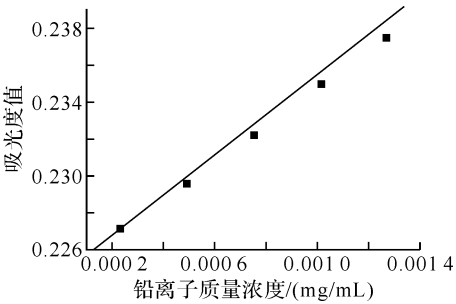


图 6 加入相同质量浓度  $\text{Fe}^{2+}$  的铅离子的标准曲线  
Fig. 6 Standard curve of  $\text{Pb}^{2+}$  containing same concentration of  $\text{Fe}^{2+}$

曲线的回归方程为: $Y=10.96 X+0.224 48$ ,相关系数为 0.997 02,线性关系稳定.

2.4.6 相同铅离子浓度不同  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的曲线绘制  
分别取铅离子标准溶液 2 mL 于 5 个 50 mL 的容量瓶中,然后分别加入不同浓度的  $\text{Fe}^{2+}$ ,按实验方法测定其吸光度,以  $\text{Fe}^{2+}$  含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制曲线,结果如图 7.

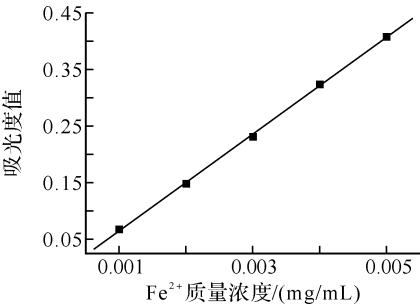


图 7 加入相同质量浓度铅离子的  $\text{Fe}^{2+}$  的标准曲线  
Fig. 7 Standard curve of  $\text{Fe}^{2+}$  containing same concentration of  $\text{Pb}^{2+}$

曲线的回归方程为: $Y=85.37X-0.020 61$ ,相关系数为 0.998 54,线性关系稳定.

2.4.7 曲线数据可靠性的探究  
将铅离子标准曲线与加入相同浓度  $\text{Fe}^{2+}$  的铅离子标准曲线作比较,如图 8.

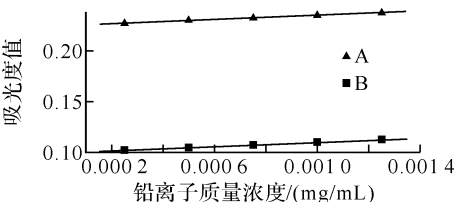


图 8 铅离子标准曲线(B)和加入相同质量浓度  $\text{Fe}^{2+}$  的铅离子标准曲线(A)的比较  
Fig. 8 Comparison standard curves of  $\text{Pb}^{2+}$  (A) and  $\text{Pb}^{2+}$  containing same concentration of  $\text{Fe}^{2+}$  (B)

将  $\text{Fe}^{2+}$  标准曲线和加入相同铅离子的  $\text{Fe}^{2+}$  标准曲线作比较,如图 9.

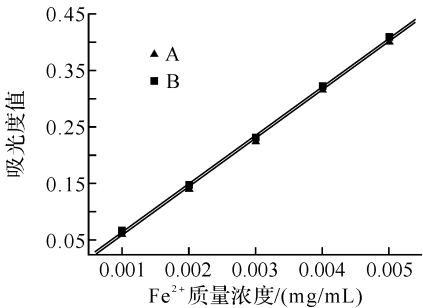


图 9  $\text{Fe}^{2+}$  标准曲线(A)和加入相同铅离子的  $\text{Fe}^{2+}$  标准曲线(B)的比较  
Fig. 9 Comparison standard curves of  $\text{Fe}^{2+}$  (A) and  $\text{Fe}^{2+}$  containing same concentration of  $\text{Pb}^{2+}$  (B)

由图 8,图 9 可知,两图中的曲线基本平行,表明两种离子的吸光值具有加和性,且实验数据是可靠可行的.

### 2.5 含铁废水样品中重金属离子含量(以铅离子为标准计)的测定

取 10 mL 的样品溶液于 250 mL 的烧杯中,加入 190 mL 的蒸馏水稀释至 20 倍,其铁离子质量浓度为 0.05 mg/mL(与铁离子标准溶液浓度一致),然后从中分别取 3 mL 于 4 个 50 mL 的容量瓶中,各标为样品 1、2、3、4,再各加入 3 mL 的甲醛溶液,振荡,静置 15 min 后,依次分别加入 10 mL 无水乙醇溶液和新制硫化钠溶液,用二次蒸馏水稀释至刻度,振摇静置,用 1 cm 比色皿,以高纯水为参比,于波长 450 nm 处测定其吸光度.测定结果如表:

样品号	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
吸光度值	0.227 2	0.228 0	0.228 5	0.227 9
平均值	0.227 9			

将所得到的平均值代入图 6 的回归方程中,得到样品中的铅含量为 0.312 mg/L,即原样品中铅的含量为: $0.312 \times 20 \times 50/3=104$  mg/L,所得结果与火焰原子吸收法测得的 95 mg/L 基本一致.

### 2.6 回收率的测定

为了验证本实验方法的可靠性,采用样品在不加和加入铅标准溶液 2 mL 后,分别测定其吸光度,得出铅离子的含量及其回收率.测定一组数据的方法及结果如下:分别取 3 mL 已稀释 20 倍的样品定容于两个 50 mL 的容量瓶中,标为 A、B. A 中未加铅标准溶液,B 中加入标准铅离子量为 0.02 mg.测定 A 铅离子含量为 0.015 6 mg,B 铅离子含量为 0.035 1 mg,得其回收率为 97.5%,可见此法可靠性较好.

公式:回收率= $\frac{\text{加标样品的含量}-\text{样品测定含量}}{\text{标准品加入量}} \times 100\%$

3 结 语

实验研究了分光光度比浊法测定含铁废水中铅离子的含量,结果表明:铅离子含量与吸光度成良好的线性关系.还研究了  $\text{Fe}^{2+}$  对铅离子含量测定的影响以及  $\text{Fe}^{2+}$  与吸光度的关系;因此,实验通过调整样品中  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度测定其吸光度,绘制曲线,从而得到铅离子的含量.在整个体系中其它重离子集总为铅离子,从而得到重金属离子含量.还研究了稳定剂的影响,测定了回收率,验证了本实验方法的可靠性.虽然有很多方法可以测定铅含量,如:火焰原子吸收法,石墨炉原子吸收法,ICP-AES 法等,但是前两者测定的线性范围比较窄,后者仪器设备比较昂贵,而此法灵敏度高,重现性好,操作简便,可以作为分析含铁废水中重金属离子含量的一种方法.

参考文献:

[1] 傅琼莲. 化学试剂氯化钡中重金属含量测定方法的改进[J]. 广州化工, 2008, 36(2): 63-64.

[2] 何文杰,韩宏大. 酸性含铁废水处理回用研究[J]. 中国给水排水, 1994(2): 91 - 93.

[3] 胡巧开,杜冬云. 含铁废水的吸附处理研究[J]. 煤炭科学技术, 2004, 32(12): 55 - 57.

[4] 赵声兰,陈朝银. 湿法磷酸中硫酸根含量的测定[J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(3): 122.

[5] 丁根娣,吴杰,许志遂. 硫酸钡吸光比浊法测定机理的探讨[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(3): 111 - 112.

[6] 赵文芬. 溴化十六烷基三甲胺浊度法快速测定水中、食盐中硫酸盐改进和应用[J]. 环境与健康杂志, 1993, 10(4): 173-174.

[7] 许龙福. 硫酸钡比浊法测定食盐中硫酸根[J]. 理化检验: 化学分册, 1995, 31(1): 33 - 35.

[8] 郑礼胜,王兴恩,李颖,等. 乳化剂 OP 存在下硫酸钡浊度法测定天然水中硫酸根[J]. 岩矿测试, 1993, 12(1): 77.

[9] 叶新芝. 聚乙烯醇比浊法测定生活饮用水中硫酸盐[J]. 环境与健康杂志, 1999, 16(5): 295 - 297.

[10] 孙怀文,孙本良. 水样中比浊法测定硫酸根方法的改进[J]. 理化检验: 化学分册, 2001, 37(4): 179-181.

Turbidimetric analysis of heavy metal ions from iron-containing wastewater

LIU Qiang , WANG Wei-guo , WANG Cun-wen , DUAN Xiao-ling , FENG Wei-liang

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The heavy metal ions(Lead ion content as the standard)from iron-containing wastewater was determined by spectrophotometry. The precipitations were stabilized in the system by different stabilizers. The result showed: at the wavelength of 450 nm, the stabilizing effect of absolute ethyl alcohol was the best and the content of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  had a good linear relationship with absorbance. Mass concentration range of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  were 0. 25—1. 25  $\mu\text{g}/\text{mL}$  and 1—5  $\mu\text{g}/\text{mL}$ . The heavy metal ions content from iron-containing wastewater was obtained through the curves, which was in conformity with the result by flame atom absorption spectrographic method. Effect of stabilizer was also studied, the recovery rate of  $\text{Pb}^{2+}$  was determined, and the reliability of this experimental method was verified.

**Key words:** iron-containing wastewater; heavy metal ions; turbidimetry

本文编辑:张瑞