

基于分光光度法的水体重金属快速检测技术试验研究

李 媛

宁夏回族自治区水文水资源监测预警中心 宁夏 银川 750000

摘 要：水体重金属污染对生态环境和人类健康构成严重威胁，传统检测方法（如原子吸收光谱法、电感耦合等离子体质谱法）虽精度高，但设备昂贵、操作复杂，难以满足现场快速筛查需求。本研究基于分光光度法，以重金属离子与显色剂形成有色络合物为核心原理，优化显色反应条件（pH值、显色剂用量、反应时间、温度），建立了一种适用于铜、铅、锌等典型重金属的快速检测方法。试验采用双硫腙为显色剂，四氯化碳萃取富集，在波长510nm处测定吸光度。结果表明：铜离子在0.05~2.00mg/L范围内线性关系良好（ $R^2=0.9992$ ），检出限为0.012mg/L；加标回收率为92.3%~105.6%，相对标准偏差（RSD）小于4.5%。实际水样测定结果与原子吸收光谱法比对，相对误差在±6.8%以内。该方法操作简便、试剂成本低、单次检测时间小于30min，可应用于地表水及工业废水中重金属的现场快速筛查。

关键词：分光光度法；重金属；快速检测；双硫腙；显色反应；水污染

引言

随着工业化进程加速，采矿、电镀、冶金、化工等行业排放的废水中含有大量重金属离子（如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等），这些污染物具有毒性强、难降解、生物富集性显著等特点，一旦进入水体，会通过食物链传递最终危害人体健康。据统计，我国每年因重金属污染导致的直接经济损失超过数百亿元，因此建立高效、灵敏、便捷的水体重金属检测技术具有重要的现实意义。目前，水体中重金属的标准检测方法主要包括原子吸收光谱法（AAS）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、阳极溶出伏安法等，这些方法虽然检测限低、准确性高，但仪器价格昂贵、维护成本高、样品前处理繁琐，且需要专业操作人员，难以在基层环境监测站或突发污染事故现场推广应用^[1]。相比之下，分光光度法凭借其仪器简单、操作容易、试剂成熟、成本低廉等优势，在快速筛查领域显示出不可替代的潜力。分光光度法通过测量有色络合物对特定波长光的吸收强度，间接确定金属离子浓度，已有多部国家标准（如GB/T7475-87）将其作为常用方法。然而，传统分光光度法存在显色反应选择性不足、灵敏度偏低、干扰离子影响显著等局限。近年来，研究人员通过改进显色体系（如采用新显色剂、胶束增敏、固相萃取等）和优化测量条件，显著提升了方法的性能。本研究旨在综合优化常规分光光度法的各项参数，建立一种兼顾灵敏度、选择性与操作便捷性的快速检测流程，并通过实际水样验证其可靠性，为基层环境监测提供实用技术支撑。

1 试验材料与方法

1.1 试验仪器与试剂

主要仪器：UV-2600型紫外-可见分光光度计（岛津公司），配1cm石英比色皿；PHS-3C型酸度计；FA2004N型电子天平；振荡萃取器；离心机；移液器。所有玻璃器皿使用前经10%硝酸浸泡24h，去离子水洗净。

试剂：双硫腙（分析纯， $\geq 98\%$ ），配制成0.01%的双硫腙-四氯化碳溶液，避光保存；铜、铅、锌标准储备液（1.000g/L，国家有色金属研究院），使用时逐级稀释；醋酸-醋酸钠缓冲溶液（pH3.0~6.0）；硼砂缓冲溶液（pH8.0~10.0）；掩蔽剂：柠檬酸铵、硫代硫酸钠、EDTA二钠；其他试剂均为分析纯，试验用水为超纯水（电阻率 $\geq 18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ）。

1.2 显色反应原理

本方法基于双硫腙（dithizone, H_2Dz ）与重金属离子发生配位取代反应，生成难溶于水但易溶于有机溶剂（四氯化碳）的有色螯合物。以 Cu^{2+} 为例，反应方程式为： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Dz}(\text{有机相}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{HDz})_2(\text{有机相}) + 2\text{H}^+$ 。生成的二硫腙铜呈现紫红色，在波长约510nm处有特征吸收峰^[2]。通过测定有机相的吸光度，依据朗伯-比尔定律（ $A = \epsilon bc$ ）计算离子浓度。反应受pH显著影响，酸性条件下有利于萃取，但pH过低会抑制螯合物生成，因此需严格控制水相酸度。

1.3 样品预处理

实际水样（取自某工业园区排水渠及附近地表水）采集后立即用0.45 μm 滤膜过滤，去除悬浮物。取100mL水样于分液漏斗中，加入2mL浓硝酸酸化至pH ≈ 2 ，放置过夜以消解有机物，然后加热赶酸至近干，冷却后用超纯水定容至100mL^[3]。若水样中干扰离子较多，加入适量

柠檬酸铵（终浓度0.5%）和硫代硫酸钠（0.1%）作为掩蔽剂，调节pH至适宜范围后备用。清洁地表水样可省略消解步骤，直接测定。

1.4 检测流程与条件优化

准确移取适量水样（或标准系列）于125mL分液漏斗中，加入5mL缓冲溶液控制pH，加入2mL0.01%双硫脲-四氯化碳溶液，振荡萃取5min，静置分层后，将有机相经无水硫酸钠脱水 and 过滤，收集于1cm比色皿中，以试剂空白为参比，在最大吸收波长处测定吸光度。为获得最优性能，采用单因素轮换法分别考察pH（2.0~9.0）、显色剂用量（0.5~5.0mL）、萃取时间（1~15min）、温度（10~40℃）对吸光度的影响，确定最佳条件。

2 结果

2.1 吸收光谱与最大吸收波长

将铜-双硫脲络合物的四氯化碳溶液在400~600 nm范围内扫描吸收光谱，结果显示在498 nm和510 nm处各有一个吸收肩峰，其中510 nm处吸光度最大且峰形稳定，试剂空白在此波长下吸光度极低（ ≤ 0.015 ）。因此选择510 nm作为测定波长。铅和锌的络合物最大吸收波长分别位于520 nm和535 nm，但本研究中统一采用510 nm进行铜的快速检测，若需检测其他金属可另行选择波长。

2.2 标准曲线与线性范围

在最优条件下（pH = 4.5，显色剂用量2.5 mL，萃取时间5 min，室温25℃），配制铜离子浓度分别为0.00、0.05、0.10、0.20、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mg/L的标准系列，按流程测定吸光度。以吸光度A为纵坐标，浓度C（mg/L）为横坐标进行线性拟合。结果表明：在0.05~2.00 mg/L范围内，回归方程为 $A = 0.3276C + 0.0048$ ，相关系数 $R^2 = 0.9992$ 。当浓度超过2.00 mg/L时，标准曲线开始向下弯曲，推测是因络合物过量聚集或试剂空白升高所致。按3倍空白标准偏差除以斜率计算检出限（ $LOD = 3\sigma/S$ ），得 $LOD = 0.012$ mg/L，定量限（ $LOQ = 10\sigma/S$ ）为0.040 mg/L。

2.3 干扰离子影响

考察了水体中常见共存离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ）对测定1.00 mg/L铜离子的干扰情况。以相对误差 $\pm 5\%$ 为允许范围，结果表明： Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} （浓度 ≤ 500 mg/L）及 Cl^- 、 SO_4^{2-} （浓度 ≤ 200 mg/L）几乎无干扰； Fe^{3+} 、 Al^{3+} 在浓度高于10 mg/L时产生正干扰，加入柠檬酸铵（0.5%）可有效掩蔽至50 mg/L； Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 因与双硫脲也有反应，当二者浓度大于0.5 mg/L时产生明显正干扰，但环境水样中二者通常低于此值，若超标可

采用pH选择性萃取或加入硫代硫酸钠掩蔽 Pb^{2+} 。

2.4 加标回收率与精密度

采用某地表水样（本底铜浓度为0.18 mg/L）进行三个水平（0.20、0.50、1.00 mg/L）的加标回收试验，每个水平平行测定6次。计算回收率及相对标准偏差（RSD）。结果：加标0.20 mg/L时平均回收率为98.7%， $RSD = 3.8\%$ ；加标0.50 mg/L时回收率为102.3%， $RSD = 3.2\%$ ；加标1.00 mg/L时回收率为95.6%， $RSD = 4.1\%$ 。所有回收率介于92.3%~105.6%之间，RSD均小于4.5%，表明方法具有良好的准确性和重复性。日内精密性（ $n = 6$ ）RSD为3.5%，日间精密性（连续5 d）RSD为5.2%。

2.5 实际水样比对测定

选取工业园区排放口废水（编号W1）、城市内河（W2）和水库（W3）三个实际水样，分别用本方法和AAS（火焰原子吸收法，参照GB 7475-87）进行比对测定。每个样品平行测定3次取均值。结果：W1样品本法测得铜浓度为1.87 mg/L，AAS测得1.79 mg/L，相对误差+4.5%；W2样品本法0.32 mg/L，AAS 0.30 mg/L，误差+6.7%；W3样品本法0.05 mg/L（低于定量限，报 < 0.04 ），AAS未检出（ < 0.01 ）。除W3外，其余两个样品相对误差均在 $\pm 6.8\%$ 以内。

3 讨论

3.1 显色条件对测定结果的影响机理

本研究中pH对吸光度的影响最为显著。实验发现pH在4.0~5.0之间时吸光度达到峰值且稳定，与理论预期一致：pH过低（ < 3 ）时，水相中 H^+ 浓度过高，抑制了双硫脲的离解和配位反应，同时部分络合物可能分解；pH过高（ > 6 ）时， Cu^{2+} 易水解生成氢氧化物沉淀，降低有效反应浓度。因此控制pH = 4.5是实现定量萃取的关键。显色剂用量方面，用量不足时高浓度样品反应不完全导致偏低，过量则空白值升高且增加成本，2.5 mL在灵敏度和经济性间取得平衡。萃取时间少于3 min时两相传质不充分，超过10 min后吸光度略有下降，可能因络合物在光照或振荡下发生部分光解，故5 min最为适宜。

3.2 方法的选择性与干扰控制策略

尽管双硫脲是一种经典广谱显色剂，但其选择性受限是主要短板。本实验证实 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 均能与双硫脲反应，对铜的测定形成正干扰。为解决该问题，本研究采用两种策略：一是加入硫代硫酸钠作为 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的掩蔽剂，因其与这些离子形成更稳定的硫代硫酸盐配合物而不与双硫脲反应；二是对实际水样中可能存在的多种金属，可依据pH选择性萃取——在pH = 4.5时铜的萃取率最高，而铅和锌的最佳萃取pH分别为8.0和6.5，因此通

过控制pH可在一定程度上区分。但若水样中干扰离子浓度极高,仍需采用离子交换或固相萃取预分离,这提示本方法更适合洁净水体或已知背景的例行监测。

3.3 与标准方法(AAS)的比较及误差来源

实际水样比对结果显示,本方法与AAS的相对误差在 $\pm 6.8\%$ 以内,满足环境监测中初筛要求的允许误差范围(通常 $\leq \pm 10\%$)。误差可能来源于:①有机相萃取不完全,导致低浓度样品结果偏低;②共萃取有机物带来的背景吸收,虽经无水硫酸钠脱水但未进行空白校正;③人为操作引入的移液和比色皿光程差异^[4]。与AAS相比,本法灵敏度低约一个数量级(AAS检出限约 0.001 mg/L),但胜在仪器廉价、无需燃气和空心阴极灯,单次检测时间仅为AAS的 $1/4$ 。因此,本法适合作为高通量筛查工具,对超标样品再送AAS确证,形成互补检测体系。

3.4 方法适用性、局限性与改进方向

本方法对铜离子的检测效果令人满意,但对铅、锌等离子的分别定量尚需更换波长或采用多元校正。另外,四氯化碳作为萃取剂虽有良好萃取效率,但其毒性较大,不符合绿色化学趋势。未来可探索使用离子液体或低毒溶剂(如环己烷)替代,或采用双硫脲固定化于微孔膜上实现无溶剂萃取。同时,将比色结果转化为数字信号并结合手机APP进行现场判读,可进一步降低对分光光度计的依赖,提升基层适用性。总体而言,本方法

在应急监测和常规筛查中具有明确的应用前景,但需注意其半定量性质,最终裁决仍需依赖大型精密仪器。

4 结语

本研究通过系统优化双硫脲-四氯化碳萃取分光光度法的显色条件,建立了一种测定水体重金属铜的快速检测技术。核心优势在于操作简便、仪器要求低、检测周期短($< 30\text{ min}$),且灵敏度(检出限 0.012 mg/L)和精密度($RSD < 4.5\%$)能满足地表水及部分工业废水的筛查需求。实际水样比对结果与标准方法一致性良好。同时,讨论了方法的干扰控制策略、误差来源及改进方向。该方法可为基层环境监测及应急响应提供经济、快速的技术选项,后续研究应着力于提高选择性和降低溶剂毒性。

参考文献

- [1]张伟,刘芳,陈建.双硫脲-表面活性剂增敏分光光度法测定水中痕量铅[J].环境监测管理与技术,2022,34(3):45-49.
- [2]李娜,王海峰,赵阳.顺序注射-分光光度联用技术快速测定水中锌[J].分析测试学报,2023,42(1):112-117.
- [3]王明,杨丽,周涛.基于纳米金比色法的水体铜离子快速检测研究进展[J].环境化学,2021,40(8):2345-2354.
- [4]刘洋,陈敏,孙浩.双硫脲萃取分光光度法测定工业废水中铜的改进研究[J].理化检验-化学分册,2023,59(4):401-406.