

水中六价铬测定方法的改进措施

沈丹¹ 邢冬²

1. 中钢(南京)生态环境技术研究院有限公司, 中国·江苏 南京 210000

2. 江苏省环境科学研究院, 中国·江苏 南京 210000

摘要: 针对二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬方法, 结合工作经验提出改进酸和显色剂的配制和使用量, 使得操作步骤更加简便且环保, 通过实验验证, 改进后的方法灵敏度、精密性、准确性、稳定性能够满足实际检测要求。

关键词: 六价铬; 分光光度法; 二苯碳酰二肼; 改进

Improvement Measures for the Determination Method of Hexavalent Chromium in Water

Dan Shen¹ Dong Xing²

1. Zhonggang (Nanjing) Ecological Environment Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 210000, China

2. Jiangsu Academy of Environmental Sciences, Nanjing, Jiangsu, 210000, China

Abstract: Regarding the determination of hexavalent chromium in water by diphenylcarbazide spectrophotometric method, based on work experience, an improved preparation and usage of acid and color reagent are proposed to make the operation steps more convenient and environmentally friendly. Through experimental verification, the sensitivity, precision, accuracy, and stability of the improved method can meet the actual detection requirements.

Keywords: hexavalent chromium; spectrophotometric method; diphenylcarbazide; improvement

0 前言

六价铬具有很高的毒性, 对人体的危害非常大, 进入体内容易被吸收并蓄积, 从而引发癌症。自 2019 年被列入水中有毒有害污染物名录中, 属于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 中一类污染物, 在 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》、GB 5749—2022《生活饮用水水质标准》中也对其限值作出了严格的规定, 因此对六价铬的监测对环境管理具有非常重要的意义。

目前, 我们采用的典型的测定水中六价铬的方法是国标 GB/T 7467—1987《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》, 该方法的基本原理是在酸性溶液中, 六价铬与二苯碳酰二肼反应生成紫红色化合物, 于波长 540nm 处进行分光光度测定。该法由于其干扰少、灵敏度高, 操作简单, 适用范围广, 一直被广泛使用。但实验过程中由于使用丙酮配制显色剂, 丙酮具有毒性, 对人体伤害大, 同时前处理操作复杂, 测定结果准确度受样品复杂程度的影响较大。论文结合实际工作经验对该方法进行了改进, 并通过实验验证其可行性。

1 对标准方法的改进

1.1 酸性体系的改进

笔者对比了 GB/T 7467—1987《水质六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法》和《生活饮用水标准检验方法 第 6 部分: 金属和类金属指标》13.1 二苯碳酰二肼分光光度法测

定六价铬的部分, 发现两种方法的基本原理是一致的, 但是加入的酸的种类和量却有差别, 前者加入的是 0.5mL (1+1) 硫酸和 0.5mL (1+1) 磷酸, 后者加入的则是 2.5mL (1+7) 的硫酸。分析实验的原理可知实验过程中加入的酸是为六价铬与二苯碳酰二肼显色反应提供氢离子, 而提供氢离子的体系应当不影响显色反应, 结合这两种方法酸的种类和加入量, 对酸性体系进行了改进, 将硫酸与磷酸混酸体系改为单一的硫酸体系, 即显色过程中加入 1mL (1+1) 硫酸, 从而简化了操作步骤。

1.2 显色剂的配制

通过比较, 发现上文两种方法除了在酸性体系上有所差别之外, 采用的显色剂均为二苯碳酰二肼溶液, 但显色剂的配制方法确实不一样的, 前者为称取 0.2g 二苯碳酰二肼溶于 50mL 丙酮与 50mL 纯水中, 后者为称取 0.25g 二苯碳酰二肼溶于 100mL 丙酮溶液中, 根据经验总结, 实验过程中加入的显色剂的量一般都是过量的, 这两种方法定量比色时均是定容到 50mL, 所以推断两种方法中二苯碳酰二肼的用量均是足够的。而溶剂却有所不同, 众所周知, 丙酮属于易制毒药品, 不仅对人体健康有害, 而且购买麻烦, 经济成本高, 那么有没有一种溶剂可以替代丙酮呢? 通过翻阅文献, 发现有分析工作者曾研究过将显色剂的溶剂丙酮更换为乙醇, 笔者考虑参照此方法, 用乙醇代替丙酮配制显色剂, 同时在显色剂中加入一定量的酸, 从而提高显色剂的稳定性。

2 实验部分

2.1 实验试剂

①六价铬标准贮备液 (100mg/L, 国家有色金属); 六价铬标准使用液 (1mg/L, 吸取 5mL 六价铬标准贮备液于 500mL 容量瓶中, 用纯水稀释至标线, 摇匀);

②硫酸 (1+1, 国药化试, 优级纯);

③磷酸 (1+1, 国药化试, 优级纯);

④丙酮 (南京化试, 优级纯);

⑤乙醇 (南京国药, 分析纯);

⑥二苯碳酰二肼丙酮溶液 (称取 0.2g 二苯碳酰二肼溶于 50mL 丙酮, 移入 100mL 容量瓶中, 加水稀释至 100mL, 摇匀);

⑦二苯碳酰二肼乙醇溶液 (称取 0.2g 二苯碳酰二肼溶于 90mL 乙醇中, 加入 0.5mL (1+1) 硫酸, 用乙醇定容至 100mL);

⑧有证标注物质 (生态环境部, GSB 07-3174-2014/203364, GSB 07-3174-2014/203365)。

2.2 实验仪器及器皿

紫外可见分光光度计 (菲勒, G-9), 50mL 比色管, 100mL 容量瓶, 其他实验常用玻璃器皿。

2.3 实验过程与结果讨论

2.3.1 标准曲线的绘制

分别使用标准方法和改进后的方法进行实验绘制标准曲线。

标准方法: 取 9 支 50mL 比色管, 分别向每支比色管中加入 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 六价铬标准使用液, 用水稀释至标线。依次加入 0.5mL (1+1) 硫酸溶液和 0.5mL (1+1) 磷酸溶液, 摇匀后加入 2mL 二苯碳酰二肼丙酮溶液, 摇匀, 静置 10min 后, 在 540nm 波长处, 用 30mm 比色皿, 以纯水做参比, 测定吸光度, 并绘制标准曲线。

改进后的方法: 取 9 支 50mL 比色管, 分别向每支比色管中加入 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL 六价铬标准使用液, 用水稀释至标线。加入 1mL (1+1) 硫酸溶液, 摇匀后加入二苯碳酰二肼乙醇溶液, 摇匀, 静置 10min 后, 在 540nm 波长处, 用 30mm 比色皿, 以纯水做参比, 测定吸光度, 并绘制标准曲线。

改进前后方法绘制的标准曲线如表 1。

从表 1 可以看出, 改进前后六价铬的标准曲线, 斜率、截距、相关系数无明显差异。

2.3.2 检出限实验

用改进后的方法进行检出限实验, 使用六价铬标准使用液配制成 0.02mg/L 的标准溶液, 取 50mL 样品分别于 7 支 50mL 比色管中。分别向比色管中加入 1mL (1+1) 硫酸溶液及 2mL 二苯碳酰二肼乙醇溶液, 密塞, 摇匀, 静置 10min 后, 在 540nm 的最大波长处, 用光程长 30mm 的比色皿, 以纯水为参比, 测定吸光度。按照《环境监测分析方法标准制定技术导则》HJ 168—2020 计算得出检出限为 0.002mg/L。由此可知, 使用改进后的方法实验得出的检出限小于原标准方法的检出限, 且远低于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》和 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》中标准限值要求, 可以满足实际检测需求。

2.3.3 精密度实验

用六价铬标准使用液配制低、中、高 3 种不同含量水平标准样品, 各取 50mL 样品于 50mL 比色管中。分别向比色管中加入 1mL (1+1) 硫酸溶液及 2mL 二苯碳酰二肼乙醇溶液, 密塞, 摇匀, 静置 10min 后, 在 540nm 波长处, 用光程长 30mm 的比色皿, 以纯水为参比, 测定吸光度。具体结果如表 2。

从表 2 可以看出, 使用改进后的方法得出的实验数据相对标准偏差均小于 5%, 结果可接受。

表 1 改进前后六价铬标准曲线

六价铬含量	0	0.2	0.5	1	2	4	6	8	10
标准方法吸光度	0.003	0.012	0.025	0.049	0.094	0.191	0.283	0.373	0.474
斜率	0.0469		截距	-0.001		相关系数	0.9999		
改进后方法吸光度	0.001	0.012	0.026	0.051	0.096	0.187	0.275	0.366	0.468
斜率	0.0460		截距	0.002		相关系数	0.9998		

表 2 精密度测试数据

标样	1	2	3	4	5	6	相对标准偏差 (%)
0.040mg/L	0.038	0.039	0.040	0.040	0.039	0.039	1.4
0.100mg/L	0.101	0.102	0.102	0.101	0.101	0.101	0.6
0.160mg/L	0.101	0.102	0.102	0.101	0.101	0.101	0.6

2.3.4 准确度实验

用改进后的方法对国家有证标准物质进行实验,按照作业指导书取适量样品于 50mL 比色管中,加水至刻度,分别向比色管中加入 1mL (1+1) 硫酸溶液及 2mL 二苯碳酰二肼乙醇溶液,密塞,摇匀,静置。10min 后,在 540nm

波长处,用光程长 30mm 的比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。具体结果如表 3。

从表 3 可以看出,使用改进后的方法测定国家标准物质,实验结果在标准物质证书范围内,相对标准偏差较小,可以确保数据的准确性。

表 3 准确度测试数据

质控样	标准浓度	测定次数	测定结果	相对标准偏差 (%)
GSB 07-3174-2014/203364	0.199 ± 0.009mg/l	3	0.201	0.9
GSB 07-3174-2014/203365	0.111 ± 0.004mg/l	3	0.110	0.4

2.3.5 改进后方法稳定性测试

对编号为 GSB 07-3174-2014/203365 的标准物质按照改进后的方法加入硫酸和显色剂后,分别放置不同的时间进行吸光度的测定,得出显色时间为 5min、10min、15min 的吸光度分别为 0.232、0.235、0.237,实验结果分别为 0.199mg/L、0.203mg/L、0.206mg/L,实验结果相对标准偏差为 1.1%。由此可见,随着显色时间的延长,吸光度略有升高,但测定浓度依然在标准物质证书规定的范围内,且测定结果相对标准偏差为 1.8%,小于 5%。所以改进后的方法测定结果受显色时间影响不明显。当显色时间在 5~15min 时,该实验能够满足精密度、准确度的要求。

改进了显色剂溶剂,使得实验步骤更加简便易操作的同时,减少了原溶剂丙酮对环境的污染及对人体健康的危害。

③在没有其他干扰物质的情况下,改进后方法的测定结果受显色时间的影响不显著,一定程度上确保了实验结果的准确可靠。

参考文献:

[1] GB 8978—1996,污水综合排放标准[S].
 [2] GB 3838—2002,地表水环境质量标准[S].
 [3] GB/T 7467—1987,水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].
 [4] HJ 16—2020,环境监测分析方法标准制定技术导则[S].
 [5] 赵翔.浅谈测定水中六价铬分析方法的改进[J].绿色科技,2014,3(3):57-58.
 [6] 孙燕如.探讨二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的干扰因素[J].福建分析测试,2024,33(2):35-39+47.
 [7] 张芳,来克冰,冯兰慧,等.水中六价铬测定方法的改进措施研究进展[J].广州化工,2022,50(7):22-23+29.

3 结论

①使用改进后的方法测定六价铬标准曲线与标准方法基本一致,方法灵敏度高,检出限能够满足相关控制标准要求,保障了实验的精密度和准确度。

②改进后的六价铬测定方法简化了酸的配制和使用,