

DOI :10.3969/j.issn.1004-6933.2010.04.015

氯酸钾氧化分光光度法测定水体中总铬浓度

曹桂萍, 壮亚峰, 张金涛, 程 辉

(常州工学院化工系, 江苏 常州 213022)

摘要 :为了克服 GB 7466—87 水质总铬的测定法中测定总铬浓度的不足之处,采用氯酸钾作为氧化剂建立一种新的测定方法。对国标法的消解预处理步骤进行了部分改进,简化操作过程,避免总铬成分的损失。在酸性溶液中以二苯碳酰二肼(DPC)为显色剂测定总铬时,研究显色剂配制方法、显色体系稳定性及饱和氯酸钾溶液用量对测定的影响。结果表明 :用乙醇代替丙酮配制显色剂对吸光度没有影响,显色液放置 100 min 吸光度无变化,0.5 mL 饱和氯酸钾溶液可满足氧化 3 价铬的要求,过量的氯酸钾无须另加还原试剂消除。该方法测定总铬质量浓度的线性范围是 0.02 ~ 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相关系数 $r = 0.9999$ 。将新方法应用于测定几种水体的总铬浓度,加标回收率为 95.0% ~ 102.0%,测定含铬废水的平均浓度值与国标法无显著性差异。

关键词 :总铬 ;消解 ;显色剂 ;氯酸钾

中图分类号 :X830.2 文献标识码 :B 文章编号 :1004-6933(2010)04-0053-04

Determination of total chromium in water using potassium chlorate oxidation spectrophotometry

CAO Gui-ping, ZHUANG Ya-feng, ZHANG Jin-tao, CHENG Hui
(Department of Chemical Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213022, China)

Abstract : A novel method was set up for the determination of total chromium in water using potassium chlorate as an oxidant to overcome the disadvantage of the national standard method (GB7466-87). The digestion pretreatment procedure was improved in this method compared with that of the standard method, which made for a simplified analysis process and prevented the loss of total chromium. With 1,5-diphenylcarbazide (DPC) as the color development reagent used to determine the content of total chromium in the acidic solution, the formation method of the color development reagent, the stability of color development system, and the dosage of the saturated solution of potassium chlorate used in the oxidation process were studied. The results showed that the absorbency with alcohol as the solvent in the color development reagent was the same as that with propanone as the solvent; absorbency of this colored development system was constant over 100 minutes; and 0.5 mL of saturated potassium chlorate was enough to oxidize all of the Cr^{3+} in the water, without the need to eliminate excessive potassium chlorate in the solution with other reductants. The linear range of determination of total chromium in this method was 0.02 to 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, and the correlation coefficient was 0.9999. Using this method to determine the content of total chromium in several kinds of water, the recoveries were in the range of 94.70% to 102.1%. The mean value of the waste water containing chromium was not significantly different from that of the national standard method.

Key words : total chromium ; digestion ; color development reagent ; potassium chlorate

铬是重要的无机化工产品,被广泛应用于工业生产中。电镀、皮革、染料、橡胶、陶瓷等企业所排出的废水中含有大量的铬,严重污染环境,对水生生物、农作物和生态系统产生极大影响^[1]。铬是严重

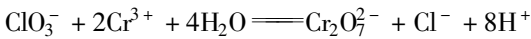
威胁人体健康的基因毒物质^[2],被列为一类有害物质,在我国实施优先监测,污水中 Cr^{6+} 和总铬最高允许排放浓度分别为 0.5 mg/L 和 1.0 mg/L。

目前普遍采用 GB 7466—87《高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法》测定水体中低浓度总铬的浓度。但是,通过大量的实际分析,发现此方法存在一些问题:①用硝酸-硫酸消解法进行样品预处理时,须将溶液 pH 值调至中性,这种调节不仅操作麻烦,还会引起总铬成分的损失^[3];②在完成酸性氧化过程后,须在溶液中先后加入尿素和亚硝酸钠溶液,以消除过量的高锰酸钾的干扰。但实验证明,仅 1 mL 20% 尿素溶液就会对显色体系产生影响,过量的尿素溶液会使溶液变浑浊^[4],因此,尿素用量不容易控制。③若使用叠氮化钠还原过量的高锰酸钾,不仅因为叠氮化钠属于易爆危险品而存在一定的危险性,而且叠氮化钠每加一次都必须煮沸再冷却,需冷却装置和低温电炉,同时每一试样加入的氧化剂量不同,各加多少叠氮化钠需一一实验,费时费力^[5]。

针对上述缺点,笔者对消解预处理过程进行改进,改进后的方法经硝酸-硫酸消解后的水样不需调节 pH 值就直接进行 Cr^{3+} 的酸性氧化,并选取新的氧化剂-氯酸钾进行氧化,过量的氯酸钾保留在原溶液中而不必使用其他还原试剂消除。该方法不仅使操作更简便、快捷,节省试剂,可提高大批量水样的分析速度。同时,显色体系具有很好的稳定性,较高的准确度和精密度,与标准方法无显著性差异。

1 实验原理

在酸性溶液中, $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ 电对的标准电极电势是 $\varphi^\circ = +1.451 \text{ V}$; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对的标准电极电势是 $\varphi^\circ = +1.232 \text{ V}$ 。因此,在酸性溶液中, ClO_3^- 可以将 Cr^{3+} 氧化成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 发生如下反应:



所以,在酸性溶液中使用氯酸钾作为氧化剂,将试样中的 Cr^{3+} 氧化成 Cr^{6+} 。 Cr^{6+} 与二苯碳酰二肼(DPC)反应生成紫红色化合物,10 min 后于波长 540 nm 处进行分光光度测定。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

722N 分光光度计(上海精密仪器厂生产), 1 cm 比色皿;

$\rho(\text{Cr}^{6+}) = 100.0 \mu\text{g/mL}$ 的标准贮备液:称取于 110℃ 干燥 2 h 的重铬酸钾 0.2829 g,用水溶解后移入 1000 mL 容量瓶中,加水稀释至标线,摇匀即可。

临用时,配制成 $\rho(\text{Cr}^{6+}) = 5.00 \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液; $\rho(\text{Cr}^{3+}) = 50.0 \mu\text{g/mL}$ 的溶液:称取 0.1923 g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于水,稀释定容至 250 mL 容量瓶;

显色剂:称取 DPC 0.2 g 溶于 50 mL 无水乙醇中,加水稀释至 100 mL,摇匀,保存于冰箱中;

氯酸钾饱和溶液:称取不少于 7.4 g 的氯酸钾晶体,略微加热使之完全溶于 100 mL 水中,冷却后存于试剂瓶(有少量晶体析出);

浓硝酸 $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$;硫酸溶液 1:1 (V:V);磷酸溶液 1:1 (V:V)。

以上试剂中,重铬酸钾为优级纯,其余均为分析纯,实验用水为蒸馏水。

2.2 测定方法

2.2.1 硝酸-硫酸消解预处理

样品中含有大量的有机物时需进行消解处理。取 50.00 mL 样品于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸和 0.5 mL 硫酸溶液,加热蒸发至冒白烟,继续用缓火蒸至无棕红色气体产生,冷却后用水稀释,移入 50 mL 容量瓶,定容至标线,摇匀,供氧化使用。

2.2.2 Cr^{3+} 氧化

取 50.00 mL 经预处理的试样,置于 150 mL 锥形瓶中,加入几粒玻璃珠,加入 0.5 mL 磷酸溶液,摇匀,加 0.5 mL 氯酸钾饱和溶液,加热煮沸至溶液体积为 20 mL 左右,冷却。

2.2.3 总铬的测定

移取氧化后的试样于 50 mL 比色管中,用水稀释至刻线,加入 2 mL 显色剂,摇匀。10 min 后,在 540 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以水作参比,测定吸光度。减去空白试验吸光度,从工作曲线上查得总铬的浓度。

用 50 mL 水代替试样,按照与试样完全相同的处理步骤进行空白试验。

3 结果与讨论

3.1 样品的消解过程

使用硝酸-硫酸进行消解除去有机物时,待溶液清澈后,还必须用小火继续加热至近干,不再有棕色气体产生,使消解剩余的硝酸彻底分解。否则,氯酸钾氧化 Cr^{3+} 时, ClO_3^- 被还原成 Cl^- 后,溶液中过量的硝酸能将 Cl^- 氧化成 Cl_2 ,进而生成少量的 HClO ,使测得的溶液吸光度偏低。

3.2 显色剂的配制方法

在 GB7466—87《高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法》中,DPC 采用丙酮作溶剂进行配制,而本方法则采用乙醇作溶剂。利用不同浓度的样品,考察两种配制方法的显色效果,结果见表 1。

表 1 的结果表明,对同一样品浓度,DPC-乙醇测得的吸光度与 DPC-丙酮测得的吸光度非常相近,完全可以用乙醇代替丙酮配制 DPC 显色剂。丙酮属微毒类物质,经呼吸道和皮肤进入人体,对中枢神经系统产生麻醉作用,用乙醇替代丙酮可实现配制溶剂的绿色化。

表 1 DPC-丙酮和 DPC-乙醇的显色吸光度 A		
样品质量浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	吸光度 A	
	DPC-乙醇	DPC-丙酮
0.10	0.077	0.077
0.30	0.228	0.226
0.50	0.373	0.375
0.70	0.531	0.531
0.90	0.683	0.680

3.3 显色体系的稳定性

按上述实验方法取 4.00 mL 的 Cr^{6+} 标准溶液测定总铬浓度,考察随着显色时间的延长吸光度 A 的数值有无变化,结果见表 2。

表 2 显色时间与吸光度的关系			
显色时间/min	A	显色时间/min	A
10	0.305	60	0.305
20	0.305	80	0.305
40	0.305	100	0.305

由表 2 可见,将含有氯酸钾的显色液放置 100 min,吸光度无任何改变。这说明在室温下,酸性溶液中剩余的氯酸钾不会氧化 DPC 与 Cr^{6+} 形成的紫红色络合物。而氯酸钾是无色晶体,不会干扰本底值。因此,采用氯酸钾作氧化剂,多余的氯酸钾不会干扰显色反应,无须再添加其他试剂消除。

3.4 饱和氯酸钾溶液的用量

取 0.9 mL 的 $\rho = 50\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cr^{3+} 溶液于 150 mL 锥形瓶,分别加入 0.5 mL、1.0 mL 和 1.5 mL 氯酸钾饱和溶液按上述方法进行氧化,测定溶液总铬的吸光度,结果 3 个氯酸钾体积对应的吸光度分别为 0.682、0.683、0.682。

研究结果表明,0.5 mL 氯酸钾饱和溶液的用量足以氧化样品中 $0.90\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 Cr^{3+} 。所以,本测定方法取氯酸钾饱和溶液的用量为 0.5 mL。

3.5 工作曲线

向一系列锥形瓶中分别加入 0、0.20 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 和

10.00 mL 铬标准溶液,用水稀释至 50 mL。按照上述方法进行处理。从测得的吸光度减去空白试验的吸光度后,绘制总铬质量浓度对吸光度 A 的曲线,如图 1 所示。

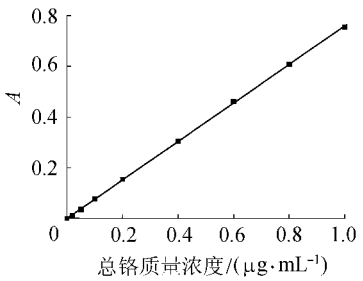


图 1 总铬质量浓度与吸光度关系曲线
采用最小二乘法对图 1 数据进行线性拟合,工作曲线的回归方程为 $y = 0.7582x + 0.0002$,相关系数 $r = 0.9999$,总铬质量浓度在 $0.02 \sim 1.0\mu\text{g}/\text{mL}$,符合朗伯-比耳定律。

3.6 水样测定

按照测定方法,加入标准溶液对地表水、地下水、工业用水和印染工业废水进行回收实验,测定结果列于表 3。由表 3 可知,总铬的加标回收率在 95.0% ~ 102.0%,结果令人满意。

表 3 水体样品回收率的测定			
样 品	加入量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测得值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回收率/%
工业用水	0.00	未检出	
	0.10	0.099	99.0
	0.20	0.202	101.0
	0.50	0.506	101.2
地下水	0.00	未检出	
	0.10	0.095	95.0
	0.20	0.204	102.0
	0.50	0.490	98.0
地表水	0.00	未检出	
	0.10	0.099	99.0
	0.20	0.198	99.0
	0.50	0.496	99.2
印染工业 废水	0.00	0.016	
	0.10	0.112	96.6
	0.20	0.207	95.8
	0.50	0.510	98.8

3.7 方法检验

同时采用文献[6]中的 F 检验法和 t 检验法进行方法检验。分别应用氯酸钾氧化法和高锰酸钾氧化法(国标法)测定某一含铬工业废水,平行测定 6

表 4 两种分析方法的测定结果								
分析 方法	测定值						$\bar{x}$ 均	S
	1	2	3	4	5	6		
氯酸钾法	0.864	0.868	0.864	0.861	0.862	0.864	0.864	0.00240
国标法	0.856	0.868	0.864	0.860	0.856	0.861	0.861	0.00467

次,扣除空白值后,测定结果见表 4。

取 $\alpha = 0.05$,求得 $F = 3.79$,小于 $F_{0.05}(5,5)$ 的临界值 5.05,说明两分析方法的精密度无显著性差异 计算 $t_{\text{计}} = 1.40$,查表 $t_{0.05,10} = 2.23$, $t_{\text{计}} < t_{0.05,10}$,两方法测得的浓度均值之间没有显著性差异。通过上述检验,以 95% 的置信度认为两种方法之间不存在系统差异。

4 结 语

本文讨论的测定总铬的新方法使用乙醇配制显色剂更加环保,采用氯酸钾代替高锰酸钾作氧化剂,减少测试过程中重金属锰离子的生成,在整个测定过程中减少了多种试剂的加入,可节约大量实验药品。同时,消解操作简便快捷,避免了 pH 调节过程中可能产生的总铬损失。水体样品的加标回收率在 95.0% ~ 102.0% 之内,对含铬废水的测定数据经 F

(上接第 52 页)同程度的下降趋势,其浓度值小于无沉水植物的对照组。上覆水各形态磷以 DOP 为主,这与本试验在室内进行,受外界干扰效小有关。间隙水对上覆水各相态磷浓度的影响主要与环境温度的变化以及苦草根直接吸收间隙水中的磷有关。

参考文献：

[1] ISEMANN K. Share of agriculture in nitrogen and phosphorous emissions into surface waters of Western Europe against the background of their eutrophication [J]. Fertilizer Research, 1990,26 :253-269.

[2] DAVID L C. The role of phosphorus in the eutrophication of receiving water :a review[J]. Journal of Environment Quality, 1998,27 :261-266.

[3] 吴重华,王晓蓉,孙昊. 羊角月牙藻的生长与湖泊水中磷形态关系的建立[J]. 环境化学,1997,16(4) :341-346.

[4] 周易勇,付永清. 水体磷酸酶 :来源、特征及生态学意义[J]. 湖泊科学,1999,11(3) :274-282.

[5] 刘健康. 高级水生生物学[M]. 北京 :科学出版社,1999 :224-240.

[6] PETTICREW E L, KALFF J. Water flow and clay retention in submerged macrophyte beds [J]. Can J Fish Aquat Sci, 1992, 49 :2483-2489.

[7] STEPHEN D, MOSS B, GEOFF P. Do rooted macrophytes increase sediment phosphorus release ? [J]. Hydrobiologia, 1997,342/343 :27-34.

[8] HORPPILA J, NURMINEN L. Effects of different macrophyte growth forms on sediment and P resuspension in a shallow lake [J]. Hydrobiologia, 2005,545(1) :167-175.

[9] 胡俊,丰民义,吴永红,等. 沉水植物对沉积物中磷赋存形态影响的初步研究[J]. 环境化学,2006,25(1) :28-31.

[10] 王圣瑞,金相灿,赵海超,等. 沉水植物黑藻对上覆水中

检验和 t 检验与国标法无显著性差异,可在监测各种水体总铬浓度的实践中推广使用。

参考文献：

[1] 许燕滨,冯爱坤,孙水裕. 特定污泥对铬(VI)的吸附容量研究[J]. 水资源保护,2005,21(2) :27-30.

[2] 王丽萍,周晓蔚,黄小峰. 饮用水水源地健康风险评价[J]. 水资源保护,2008,24(4) :14-17.

[3] 林颖. 总铬分析方法的改进[J]. 重庆环境科学,2002,24(5) :76-77.

[4] 李毓,吴丽萍,丁艳梅,等. 碱性高锰酸钾氧化测定水样中的总铬含量[J]. 环境卫生工程,2003,11(3) :162-163.

[5] 陈思萍,陈静,田小玲,等. 关于总铬测定方法的讨论[J]. 新疆环境保护,1996,18(3) :43-45.

[6] 王英健,杨永红. 环境监测[M]. 北京 :化学工业出版社,2004 :22-26.

(收稿日期 2009-04-21 编辑 高渭文)

各形态磷浓度的影响[J]. 地球化学,2006,35(2) :179-186.

[11] 范成新,张路,杨龙元,等. 湖泊沉积物氮磷内源负荷模型[J]. 海洋与湖沼,2002,33(4) :371-377.

[12] 吴振斌,邱东茹,贺峰,等. 水生植物对富营养化水体水质净化作用研究[J]. 武汉植物学研究,2001,19(4) :299-303.

[13] 高镜清,熊治延,张维昊,等. 常见沉水植物对东湖重度富营养化水体磷的去除效果[J]. 长江流域资源与环境,2007,16(6) :796-800.

[14] WEITZEL R G. Limnology, 2nd ed. [M]. Philadelphia : Saunders Collage Publishing,1983.

[15] 黎颖治,夏北成. 影响湖泊沉积物-水界面磷交换的重要环境因子分析[J]. 土壤通报,2007,38(1) :162-166.

[16] 吴晓磊. 人工湿地废水处理机制[J]. 环境科学,1995,16(3) :83-86.

[17] 耿金菊,王强,牛晓君,等. 环境因子对湖泊沉积物中吸附态磷化氢生成和释放的影响[J]. 环境科学学报,2005,25(5) :681-685.

[18] JENSEN H S, ANDERSEN F O. Importance of temperature, nitrate and pH for phosphorus release from aerobic sediment of four shallow, eutrophic lake [J]. Limnol Oceanogr, 1992, 37(3) :577-589.

[19] WILHELM G, DORIS S. Influence of aquatic macrophytes on phosphorus cycling in lakes[J]. Hydrobiologia,1988,170 :245-266.

[20] SØNDERGAARD M, JENSEN J P, JEPPESEN E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. Hydrobiologia,2003,506-509,135-145.

[21] KIM Lee-Hyung, Choi E, STENSTROM M K. Sediment characteristics, phosphorus types and phosphorus release rate between river and lake sediments [J]. Chemosphere,2003,50(1) :53-61.

(收稿日期 2009-06-18 编辑 高渭文)