

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.004

二苯碳酰二肼分光光度法测定 PCB 废水中六价铬

韩超 孙国娟

(安徽国家铜铅锌及制品质量监督检验中心, 安徽 铜陵 244000)

摘要 通过添加高锰酸钾去除了废水中一些还原性物质的干扰, 选用磷酸作为提供氢离子的介质, 大大掩蔽了铁(Ⅲ)对实验的影响, 改变显色剂的配制方法, 提高了显色剂的稳定性, 建立了二苯碳酰二肼分光光度法测定 PCB 废水中六价铬的方法。改进后测定结果的相对标准偏差小于 1.5%, 加标回收率为 98.8%~100%, 方法过程简单, 分析速度快, 为 PCB 废水中六价铬的测定提供了新的思路。

关键词 PCB 废水; 六价铬; 二苯碳酰二肼; 分光光度法

中图分类号: O657.32; TH744.12

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2019)04-0016-03

Determination of Hexavalent Chromium in PCB Waste Water by 1,5-Diphenylcarbonyldrazide Spectrophotometric

HAN Chao, SUN Guojuan

(Anhui National Copper, Lead, Zinc and Product Quality Supervision and Inspection Center, Tongling, Anhui 244000, China)

Abstract A spectrophotometric method for the determination of hexavalent chromium in PCB wastewater by diphenylcarbonyldrazide was established by eliminate the interference of reducing substances in the waste water through adding potassium permanganate, to select phosphoric acid as the media of supplying hydrogen ion, which significantly reduces the impact of iron(Ⅲ) to the experiment. The relative standard deviation of the improved method is less than 1.5% and the recovery rate is 98.8%—100%. The method is simple and fast, which provides a new idea for the determination of hexavalent chromium in PCB wastewater.

Keywords PCB waste water; hexavalent chromium; 1,5-diphenylcarbonyldrazide; spectrophotometry

前言

PCB 是当今全球三大污染工业之一。其电镀工序往往会产生含铬废水。铬是一种重要的环境污染物。六价铬的毒性比三价铬高 100 倍, 因此, 对六

价铬的检测是很有必要的。目前, PCB 废水中六价铬的测定主要采用国家标准(GB/T 7467—1987)^[1]二苯碳酰二肼分光光度法。其原理是: 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, 用分光光度法于波长 540 nm 处进行测定。在实际

收稿日期: 2018-12-20 修回日期: 2018-03-21

作者简介: 韩超, 男, 工程师, 主要从事产品质量监督检验研究。E-mail: 651534773@qq.com

本文引用格式: 韩超, 孙国娟. 二苯碳酰二肼分光光度法测定 PCB 废水中六价铬[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 16-18.
HAN Chao, SUN Guojuan. Determination of Hexavalent Chromium in PCB Waste Water by 1,5-Diphenylcarbonyldrazide Spectrophotometric[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 16-18.

检测过程中可能会遇到一些问题,比如废水中一些还原性物质在酸性条件下可能对六价铬产生消耗、显色剂的乙醇溶液不够稳定等,本文对国家标准方法进行了一些改进,改进后测定结果的相对标准偏差小于 1.5%,加标回收率为 98.8%~100%,能更好地完成 PCB 废水中六价铬的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

UV1102 分光光度计(上海天美仪器公司)。

铬标准储备溶液(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$):称取于 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 的重铬酸钾基准试剂(0.282 9 \pm 0.000 1) g,用水溶解后,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

铬标准溶液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$):吸取 5 mL 铬标准储备溶液,置于 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,现用现配。

磷酸-高锰酸钾混合溶液:用高锰酸钾(10 g/L)和等体积的磷酸混合摇匀。

亚硝酸钠溶液(20 g/L):称取 2 g 亚硝酸钠,溶于水并稀释到 100 mL,摇匀。

二苯碳酰二肼溶液:称取 4.0 g 苯二甲酸酐溶于 80 mL 热乙醇中,再加入 0.5 g 二苯碳酰二肼,立即摇匀,用乙醇稀释至 100 mL,存于棕色瓶中置于暗处可保存 3 个月。

1.2 样品处理

取 20 mL 或适量样品于 25 mL 比色管中,加入 2 mL 磷酸-高锰酸钾混合溶液,摇匀,加入 0.5 g 尿素,摇匀,用滴管滴加亚硝酸钠溶液,每加一滴充分摇匀,至高锰酸钾颜色刚好褪去,放置 1 min 后,用水稀释至刻度,加 1 mL 二苯碳酰二肼摇匀,放置 10 min 后,于波长 540 nm 处,用 1 cm 光程的比色皿,以试剂空白做参比测定其吸光度。

1.3 标准曲线绘制

于 6 支 25 mL 比色管中,分别加入 0、2、4、6、8、10 mL 铬标准溶液,用水稀释至 20 mL,加入 1 mL 磷酸,用水稀释至刻度,摇匀,加 1 mL 二苯碳酰二肼摇匀,放置 10 min 后,在 540 nm 波长处,用 1 cm 的比色皿,以零浓度点为参比,测其吸光度,绘制标准曲线(表 1)。

表 1 标准曲线

Table 1 Standard curve

标准溶液/ μg	0	2	4	6	8	10
吸光度	0	0.071 7	0.147 5	0.213 7	0.290 7	0.351 3
线性回归方程	$Y=0.035 4x+0.002$					
相关系数	0.999 2					

2 结果与讨论

2.1 酸体系的选择

六价铬与二苯碳酰二肼的显色原理:在酸性溶液中,呈现强氧化性的六价铬与二苯碳酰二肼发生氧化还原反应,生成的二苯缩二氨基脲与三价铬形成紫红色络合物。加酸只起到提供氢离子的作用,即改变提供氢离子的体系不影响显色反应^[2]。张冬云^[3]改进国家标准方法,用硫酸替换混酸,简化了分析步骤,提高了分析速度。但在硫酸介质中显色,显色络合物的稳定时间短,且色泽不够稳定,尤其在有铁等干扰物存在时更为严重。三价铁与显色剂可生成黄色络合物,影响测定。选用磷酸介质后发现显色效果比在硫酸中好,不仅延长了络合物的稳定时间,而且因 Fe^{3+} 与磷酸能形成稳定的无色络合物,从而大大消除了 Fe^{3+} 对实验的干扰。因此,实验选用磷酸作为介质。

2.2 磷酸的加入量选择

取 3 支 25 mL 比色管,各加入 5 mL 六价铬标准溶液,再分别加入 0.5、1.0、1.5 mL 磷酸,测定其吸光度。结果表明,磷酸加入量对吸光度影响不大。实验选择磷酸用量为 1 mL。

2.3 显色剂的选择

二苯碳酰二肼显色剂的水溶液很不稳定,在放置时逐渐变黄,最后失效。在有机溶剂中的稳定性相较水溶液中要好,但依然不甚理想。其乙醇溶液配制后次日开始变黄失效,其丙酮溶液 3 d 后亦会失效,保存于冰箱中方可使用 7 d。高春长等^[4-6]通过改变二苯碳酰二肼的配制方法来增加显色剂的稳定性,实验采用添加苯二甲酸酐,其二苯碳酰二肼溶液可避光保存 3 个月不失效。

2.4 显色时间的选择

六价铬与二苯碳酰二肼显色后,在 540 nm 处观察吸光度的变化,发现 5 min 至 24 h 吸光度基本不变。由于干扰元素钒的显色络合物在 10 min 内颜色会褪去。为排除钒的干扰,实验选择 10 min 后开始比色。

2.5 还原物质的消除

六价铬在酸性条件下具有较强的氧化性,能与废水中的还原物质发生反应,导致六价铬的消耗,影响测定结果。通过实验验证在室温下加入高锰酸钾能否消除还原物质的干扰,能否将水中的三价铬氧化成六价铬。

取 4 支 25 mL 比色管,各加入 10 mL 六价铬标准溶液,其中 3 支比色管分别加入 100 μg 二价铁、

亚硝酸根离子、三价铬,加 1 mL 磷酸,加显色剂后对比吸光度。实验发现,在酸性条件下,二价铁、亚硝酸根离子很快还原六价铬,三价铬对测定无影响。

另取 4 支 25 mL 比色管,各加入 10 mL 六价铬标准溶液,其中 3 支分别加入 100 μg 二价铁、亚硝酸根离子、三价铬,加入 2 mL 磷酸-高锰酸钾混合溶液,进行显色实验。结果表明,在先加还原物质后加高锰酸钾酸性溶液中,二价铁、亚硝酸根离子、三价铬对测定结果均无影响。

在 10 mL 六价铬标准溶液中,加入 50 μg 三价铬,再加 2 mL 磷酸-高锰酸钾混合溶液,摇匀,在恒温水浴上控制不同的温度加热 6 min,冷却后进行显色实验。结果表明,温度从 30 $^{\circ}\text{C}$ 到 50 $^{\circ}\text{C}$ 测定的六价铬为一恒定值,60 $^{\circ}\text{C}$ 以上六价铬含量开始明显增加。即在室温条件下加入磷酸-高锰酸钾混合溶液不能将三价铬氧化为六价铬。

因此,在室温下通过加入磷酸-高锰酸钾混合溶

液,使水中还原物质先与高锰酸钾进行氧化还原反应,以此来消除废水中还原性物质的干扰。

2.6 其它干扰离子的影响

二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬,反应的选择性较高,主要的干扰元素为铁、钒、钼、汞。铁(III)在磷酸介质中可与磷酸形成稳定的无色络合物,50 mg/L 以下不干扰测定;钒(V)与试剂生成颜色较深的棕黄色络合物,但放置 10 min 后,颜色自行褪去。当钒与铬的比例不超过 10 : 1 时,对测定无影响;钼(VI)和汞(II)也能和试剂反应生成有色络合物,但在本实验酸度下,反应不灵敏,80 mg/L 以下不干扰测定。

2.7 精密度实验

取两个废水样,按本方法进行重复测量,结果见表 2。实验表明,测定结果相对标准偏差均小于 1.5%,重现性较好。

表 2 精密度实验

Table 2 The precision testing ($n=7$)

样品	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$							平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	RSD/%
1#	0.083	0.085	0.084	0.085	0.086	0.084	0.087	0.085	1.3
2#	0.272	0.275	0.274	0.273	0.273	0.276	0.275	0.274	1.4

2.8 加标回收实验

对两个废水样品,按实验方法进行加标回收实

验,结果见表 3。实验表明,加标回收率在 98.8%—100%,满足分析测试要求。

表 3 加标回收实验

Table 3 The recovery testing ($n=3$)

样品	原含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$			回收率/%
1#	0.085	0.25	0.334	0.332	0.335	98.8~100
2#	0.274	0.25	0.525	0.522	0.523	99.2~100

3 结论

通过添加高锰酸钾去除了废水中一些还原性物质的干扰,选用磷酸作为提供氢离子的介质,大大掩蔽了铁(III)对实验的影响,改变显色剂的配制方法,提高了显色剂的稳定性,建立了二苯碳酰二肼分光光度法测定 PCB 废水中六价铬的方法,实验的相对标准偏差小于 1.5%,加标回收率为 98.8%~100%,完全能满足水质分析技术要求。

参考文献

[1] 国家环境保护局规划标准处. 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法:GB/T 7467-1987 [S]. 北京:中国标准出版社,1987.

[2] 赵阳,李海波,赵一凡. 酸体系对光度法测定水中 Cr^{6+} 结果的影响[J]. 新乡学院学报(自然科学版)[*Journal of Xinxiang University(Natural Science Edition)*],2010,27(1):36-37.

[3] 张冬云. 测定水中六价铬分析方法的改进[J]. 内蒙古环境保护(*Inner Mongolia Environmental Protection*),2006,18(2):39-40.

[4] 高春长,王桂山. 废水中六价铬快速测定[J]. 电镀与环保(*Electroplating & Pollution Control*),1994,14(30):30-31.

[5] 晋丽丽,王淇. 测定水中六价铬显色剂配制方法的改进[J]. 甘肃环境研究与监测(*Gansu Environmental Study and Monitoring*),2003,16(9):82-83.

[6] 陈育翔. 二苯碳酰二肼分光光度法测定电镀废水中六价铬的改进研究[J]. 化学工程与装备(*Chemical Engineering & Equipment*),2008,6(6):109-111.