

电镀废水中铬(Ⅵ)的流动注射 全自动在线分析测定法

薛秀玲, 李孟迪

(华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 将流动注射分析法与二苯碳酰二肼分光光度法联用,以混酸溶液做载流,建立电镀废水中铬(Ⅵ)的流动注射全自动在线分析方法.实验考察酸度、显色剂用量等影响因素,并确定了最佳管路.结果表明:所建立方法的线性范围为 0.02~4.0 mg·L⁻¹,相关系数 R^2 为 0.999 6,检出限为 0.02 mg·L⁻¹,标准加入回收率为 97.04%,相当标准偏差为 0.09%~0.91%($n=5$).

关键词: 流动注射分析法; 铬(Ⅵ); 电镀废水; 二苯碳酰二肼; 分光光度法

中图分类号: X 132 **文献标志码:** A

铬是影响环境和人类健康的重金属污染物之一,其中 Cr(Ⅵ)有很强的毒性和致癌作用^[1],而含铬电镀废水是铬污染的重要来源^[2].含 Cr(Ⅵ)电镀废水常采用化学法中的亚铁盐还原法进行治理^[3-4],但此类废水常因反应不完全,水样中残存较多的亚铁离子和铁离子,严重干扰 Cr(Ⅵ)的测定.故需对此类废水进行处理后才能准确测定 Cr(Ⅵ)的含量^[5].流动注射分析(FIA)法测定六价铬已有报道^[6-9],但均未考虑铁干扰对铬测定的影响,且线性范围较窄.为了提高电镀废水中 Cr(Ⅵ)测定的准确度,简化操作步骤、扩大线性范围、加快分析速度,本文建立了流动注射分析技术测定电镀废水中 Cr(Ⅵ)的方法.

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

UV-1800PC 型紫外/可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);FIA-3110 型流动注射仪(北京吉天仪器有限公司).铬标准贮备液(1.00 g·L⁻¹);载液(1.6 mL 的 H₂SO₄+1.6 mL 的 H₃PO₄ 的混合酸);二苯碳酰二肼(DPC).

1.2 工作流程

分析反应过程总共分为 3 个阶段:冲洗管路阶段、进样阶段和分析反应阶段.每个样品分析时间为 140 s,测定频率为每小时 25 个样品.流动注射分析实验流程如图 1 所示.首先,蠕动泵 P₂ 以 20 r·min⁻¹ 的速度向管路中通入载液显色剂,待赶出管路中的气泡,流速平稳、基线稳定时,调节零点.其次,蠕动泵 P₁ 以 65 r·min⁻¹ 的速度向管路中进样 15 s.然后,旋转采样阀转入注样位,原样品管处于冲洗状态.最后,蠕动泵 P₂ 以 20 r·min⁻¹ 的速度推动管路的样品向前流动,在反应圈处与混合酸溶液及 DPC 溶液显色剂混合并发生显色反应.有色络合物在反应管中生成后,进入流通式光学检测器,在最大波长 540 nm 处被检出.

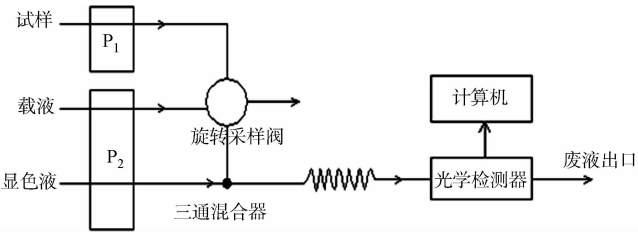


图 1 流动注射分析流程图
Fig. 1 Flowchart of FIA

1.3 水样的预处理

加入饱和 NaOH 至水样中,使 pH 值为 10;然后进行曝气处理 10 min,使得水样中的二价铁完全氧化为三价铁;待反应完全后,过滤除去 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀及水中的悬浮物质,用磷酸将滤液调回中性.

1.4 标准曲线的绘制

取 20 个 500 mL 的容量瓶,加入不同量 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 标准贮备液,用去离子水分别配制成质量浓度为 $0.02 \sim 4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 标准溶液,混匀;然后,通过 FIA-3110 型流动注射分析仪进行测定其吸光度值(D),并绘制工作曲线.

2 结果与讨论

2.1 反应条件的确定

2.1.1 混酸用量 二苯基碳酰二肼与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的显色反应是在一定酸度条件下完成的^[1],载液的酸度对显色反应有明显的影 响.因磷酸可与 Fe^{3+} 形成稳定的无色络合物,可以消除低含量的 Fe^{3+} 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 测定的影响^[10],故实验将硫酸与磷酸配制成混酸溶液.考察混酸(浓硫酸与磷酸的体积比为 1:1)用量(V)对显色反应的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知:当混酸总体积小于 3.2 mL 时,吸光度值随着酸度的增加而增大;而后随着混酸体积的增加,吸光度略有降低.所以,混酸溶液的最佳用量为 3.2 mL,即浓硫酸与磷酸用量均为 1.6 mL.

2.1.2 显色剂质量浓度 显色剂(DPC)与 $\text{Cr}(\text{VI})$ 是按照一定摩尔比进行反应的,DPC 的质量浓度对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的显色有明显的影 响^[7].取 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的检出上限质量浓度 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,考察 DPC 质量浓度对显色反应的影响,结果如图 3 所示.由图 3 可知:当 DPC 的质量浓度为 $0.80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可以使水体中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 完全反应,故实验选择 $0.80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 DPC 的最佳用量.

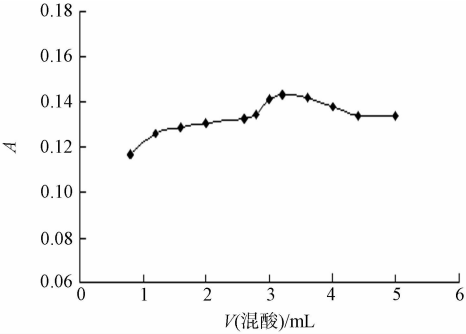


图 2 混酸用量对显色反应的影响

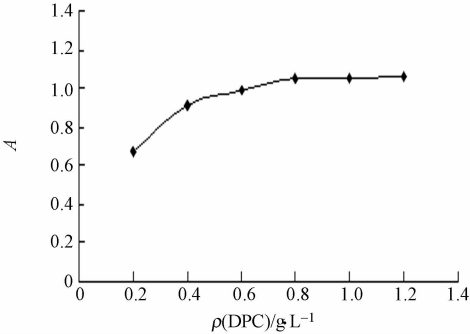


图 3 显色剂用量对显色反应的影响

Fig. 2 Effect of mixed acid dosage on the measurement

Fig. 3 Effect of DPC dosage on the measurement

2.2 流路条件的确定

2.2.1 泵管 载流(混合酸)及显色剂流入反应管的时间和速度相同,可以通过改变泵管内径来改变进样量^[6].实验有两种不同管径的泵管,A 管的内径为 1.52 mm,管壁厚度为 0.75 mm;B 管的内径为 1.14 mm,管壁厚度为 0.80 mm.当转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,测得 A 管流量为 $1.67 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,B 管流量为 $1.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.经计算,B 管进显色液可使 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (铬的最高检出浓度)的铬标液完全反应.故实验选择 A 管进载流和样品,B 管进显色液.

2.2.2 反应管长度 适当增长反应管的长度可使试剂充分混合.由于体系的反应时间比较短,如果反应管过长会导致分析时间增长、扩散加剧,从而造成灵敏度降低^[11].在规格为 $\Phi 1.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 反应管的基础上,考察反应管长度(L)对显色反应的影响,结果如图 4 所示.由图 4 可知:反应管长为 150 cm 时,反应的吸光度达到最大值.实验选用最佳反应管长度为 150 cm.

2.2.3 注样体积 考察注样体积对显色反应的影响,结果如图 5 所示.由图 5 可知:吸光值随着注样体积的增加而增大,且峰宽逐渐变大.当注样体积为 $400 \mu\text{L}$ 时,峰宽已较 $50 \mu\text{L}$ 时增大一倍;如果继续增大管长,必然会增大 FIA 系统的分散度,同时降低进样频率,影响分析的准确度,且不利于大批量样品的分析^[12].综合考虑,选择注样体积为 $400 \mu\text{L}$.

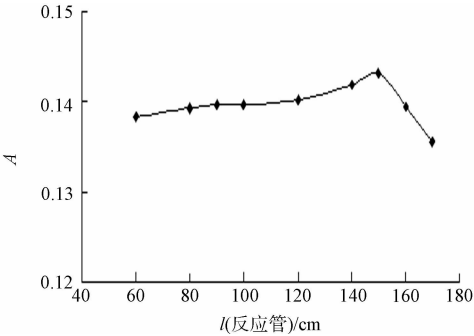


图 4 反应管长度对显色反应的影响

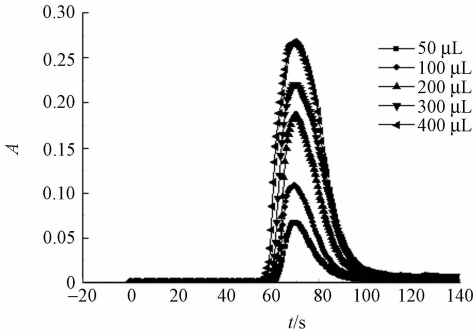


图 5 注样体积对显色反应的影响

Fig. 4 Effect of the length of reaction pipe on the measurement Fig. 5 Effect of volume on the measurement

2.3 共存离子的影响

电镀废水水质复杂,含有铬、镍、铜、镉、锌和氰化物^[3,13],其中镉、锌和氰化物不干扰 Cr(VI)的测定^[10].若用亚铁盐为还原剂处理含铬废水,则废水中会有亚铁离子和铁离子存在^[14].因此,实验重点考虑电镀废水中常见的共存离子(Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺)的干扰情况,结果如图 6 所示.

由图 6 可知:二价铁离子的存在会干扰 Cr(VI)的测定,二价铁离子质量浓度达到 2 mg · L⁻¹时,二价铁离子颜色已完全掩盖了六价铬显色后的紫色,严重干扰 Cr(VI)的测定;三价铁离子对 Cr(VI)的测定形成负干扰;对于 0.5 mg · L⁻¹的 Cr(VI),当测定的相对误差不超过±5%时,Cu²⁺, Ni²⁺ 分别在 70,50 mg · L⁻¹范围内均不干扰测定.

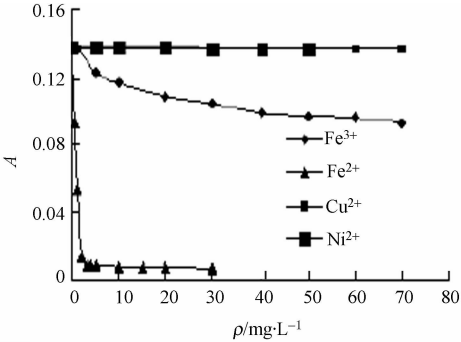


图 6 共存离子对显色反应的影响

Fig. 6 Coexisting ions on the measurement

Cr(VI)与 DPC 在酸性条件下的反应选择性较高,除铁离子外,大部分常见共存离子均不干扰.如 Cl⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, SO₄²⁻, Mg²⁺, Ca²⁺ 等离子在水体正常范围内均不干扰测定^[8-9].

2.4 方法评价

2.4.1 方法的线性范围与检出限 按照节 1.4 标准曲线的测定方法可得,线性方程为 $A=0.2511C+0.0119$,线性范围为 0.02~4.00 mg · L⁻¹,相关系数 R^2 为 0.999 6.按国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定的方法,对空白溶液连续测定 20 次,得到方法检出限为 0.02 mg · L⁻¹.

2.4.2 精密度与准确度 对厦门某电镀厂除去铁干扰前后的电镀废水中的 Cr(VI)平行测定 5 次.结果表明未经任何前处理的含铁电镀废水中 Cr(VI)的平均质量浓度为(39.2±3.34) μg · L⁻¹,结果精密度(RSD)分别为 8.42%,精密度差,说明铁离子对 Cr(VI)测定有较大影响.究其原因,可能是经亚铁盐还原后的电镀废水呈清透的蓝绿色,水样颜色掩盖了六价铬显色后的紫色,导致测定结果偏低.经曝气沉淀处理并过滤后,水样无色透明,实测 Cr(VI)的质量浓度为(142.8±1.31) μg · L⁻¹,说明前处理可以很好地解决铁干扰的问题.结果表明:本方法准确可靠,具有较好的准确度和精密度.

2.4.3 实际样品测试 选择厦门灌口某电镀厂的镀铬废水,水样 1~3 号分别为电镀工艺倒数第二道废水并经稀释 5 倍,电镀工艺末道出水,以及经铁盐还原后的出水(蓝绿色).实验经平行测定 5 次,并与国家标准 GB 7466—1987《水质总铬的测定》提出的方法进行对比,结果如表 1 所示.

表 1 实际水样的测定
Tab.1 Determination of the actual water samples

水样	本文方法		国标方法		F 统计值	F _{0.025} 临界值 ^[15]
	$\bar{x} \pm SD / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD / %	$\bar{x} \pm SD / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	RSD / %		
1 号	17.482 5±0.040 0	0.23	16.541 7±0.024 0	0.15	2.88	4.99
2 号	1.291 9±0.001 2	0.09	1.295 0±0.003 4	0.26	0.11	5.29
3 号	0.142 8±0.001 3	0.91	0.142 6±0.001 3	0.91	1.04	9.60

由表 1 可知:3 种水样中铬的 RSD 在 0.09%~0.91%范围内.3 种水样的统计学检验结果表明:本文方法与国标法均无显著性差异.该方法回收率高,重现性好,具有可行性.

3 结 论

文中研究的流动注射分析法与二苯碳酰二肼分光光度法联用测定电镀废水中 Cr(VI)的方法,解决了铁离子的干扰问题,简化了流路,扩大了线性范围,提高了分析效率,可满足快速检测分析的要求.

参考文献:

[1] 国家环保局.水和废水检测分析方法[M].3版.北京:中国环境科学出版社,1989.156-162.

[2] 陈俊平,杨昌柱,陈武.电镀废水中的 Cr(VI)和 Cr³⁺快速测定方法的研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2005,29(6):512-514.

[3] 胡翔,陈建峰,李春喜.电镀废水处理技术研究现状及展望[J].新技术新工艺,2008(12):5-9.

[4] 郑广宏,肖方.含 Cr(VI)电镀废水治理技术研究进展[J].工业用水与废水,2008,39(5):11-14.

[5] 黄玉萍.废水中六价铬测定的预处理[J].甘肃环境研究与监测,1998,11(3):14-15.

[6] 强洪,朱红霞,朱若华.流动注射分光光度法快速测定水样中的铬[J].分析实验室,2009,28(12):104-106.

[7] 吴英华,任凤莲,张莎.流动注射分光光度法测定废水中的 Cr(VI)和 Cr(III)[J].皮革科学与工程,2008,18(2):58-62.

[8] 隋智慧,强西怀.流动注射光度法测定制革废水中微量铬(VI)[J].中国皮革,2002,31(17):16.

[9] 吴宏,王镇浦,陈国松.流动注射-分光光度法测定水中的痕量 Cr(III)和 Cr(VI)[J].分析试验室,2001,20(5):65-67.

[10] 《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法指南:上册[M].北京:中国环境科学出版社,1990:63.

[11] 胡未,张新申,谢永洪,等.PAN 流动注射分光光度法测定水样中的镍(II)[J].皮革科学与工程,2008,18(2):63-66.

[12] 姜瑞芬,张新申.流动注射快速测定水样中 Cr(VI)的研究[J].皮革科学与工程,2006,16(4):27-32.

[13] 王亚东,张林生.电镀废水处理技术的研究进展[J].安全与环境工程,2008,15(3):69-72.

[14] 茹振修,刘夜月,柴路修,等.碱性条件下处理含氰含铬混合电镀废水[J].给水排水,2000,26(8):36-38.

[15] 邵崇斌.概率论与数理统计[M].北京:中国林业出版社,2003:392-397.

Determination of Hexavalent Chromium in Electroplating Wastewater
with Flow Injection Automatic Online Analysis

XUE Xiu-ling, LI Meng-di

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: A new method, named flow injection automatic online analysis, was developed for the determination of hexavalent chromium using mixed acid solution as carrier flow in electroplating wastewater. This method combined the flow injection analysis and diphenylcarbohydrazide spectrophotometry method. Influencing factors such as acidity, addition amount of chromogenic agent were investigated, and the optimum piping was obtained. A linear range of 0.02~4.0 mg · L⁻¹ with good correlation coefficient ($R^2=0.999\ 6$) was obtained for chromium determination, and the detection limit of this method was 0.02 mg · L⁻¹. The recovery was 97.04% and the RSD ranged from 0.09% to 0.91% ($n=5$).

Keywords: flow injection analysis; chromium (VI); electroplating wastewater; diphenylcarbohydrazide; spectrophotometry