

六价铬的检测—二苯碳酰二肼分光光度法

■ 摘要

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)中,六价铬的规定没有变化。属于水质常规指标中的毒理指标。本文介绍了使用紫外分光光度计的测定方法,并对北京的自来水作了检测。

■ 前言

中国卫生部于2006年12月29日发布了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),2007年7月1日起实施,代替我国二十二年来实行的国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-1985)。

六价铬在前后这两部国家标准中,规定没有变化。属于水质常规指标中的毒理指标,限值为0.05 mg/L。

重金属,特别是汞、镉、铅、铬等具有显著的生物毒性。它们在水体中不能被微生物降解,而只能发生各种形态相互转化、分散或富集。

铬是一种具有银白色光泽的金属,无毒,化学性质很稳定。在所有的金属中,铬是最硬的一种。不锈钢中便含有12%以上的铬,所以含有铬元素的不锈钢本身是没有毒的,但是铬化物中的铬离子是有巨毒的。

金属铬主要用于电镀。镀铬的时候,铬层愈薄,愈是紧贴金属的表面。镀过铬的钢,表面硬度大,防锈耐酸,反光性强。金属铬很难引起工业中毒;二价铬易被氧化,在生物体内不存在;三价铬参与正常生理活动,为人体必须的微量元素,它在胃肠道内不易吸收,在皮肤表层与蛋白质结合成稳定的络合物,不引起皮炎和皮肤溃疡,故毒性不大;六价铬毒性比三价铬大一百倍,在低浓度时有致敏作用,高浓度时对皮肤粘膜有刺激性和腐蚀性作用。重铬酸钾损害肝脏、肾脏和心肌。据估计,人口服重铬酸钾的致死量为3克。接触重铬酸钾粉可出现鼻粘膜糜烂、溃疡和鼻中隔穿孔,皮肤发生溃疡,俗称为“铬疮”,还可发生过敏性皮炎。

常见的铬化合物有六价的铬酐(又名铬酸酐,三氧化铬)、重铬酸钾、重铬酸钠、铬酸钾、铬酸钠等;三价的三氧化二铬(铬绿、 Cr_2O_3);二价的氧化亚铬。

铬酸酐主要用于金属部件镀铬,其他铬化合物用于制造颜料以及鞣革、橡胶和陶瓷制造工业。所有生产和应用铬及其化合物的工业,均可产生铬废液、废气、废渣,处理不当可造成环境污染。铬污染对人体生理极为不利。六价铬污染可用亚铁、铜减轻其程度。

自来水在输送的过程中,容易受到输送设备的污染,如

水龙头、管道等。水龙头的阀体由黄铜铸成,经磨抛成型后,表面镀镍和铬处理。不锈钢管通常也经过镀铬防锈处理。

《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)中,对于六价铬的检测仅规定了一种方法:二苯碳酰二肼分光光度法。

本文采用了此方法测定自来水中六价铬。在酸性溶液中,六价铬可与二苯碳酰二肼作用,生成紫红色络合物,比色定量。

本方法最低检测质量:0.2 μg (以 Cr^{6+} 计)

■ 使用仪器

岛津 UV-2600

2只 1cm 石英比色皿

■ 实验药品

二苯碳酰二肼、丙酮、硫酸、重铬酸钾、蒸馏水

■ 实验样品

北京市某区自来水

■ 溶液配制

1.二苯碳酰二肼丙酮溶液(2.5 g/L):称取0.25 g 二苯碳酰二肼($\text{OC}(\text{HNNHC}_6\text{H}_5)_2$,又名二苯氨基脲),溶于100 mL 丙酮中。

2.硫酸溶液(1+7):将10 mL 浓硫酸缓慢加入70 mL 纯水中。

3.六价铬标准溶液(1 mg/L):称取0.1414 g 经105-110°C烘至恒量的重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),溶于纯水中,并于容量瓶中用纯水定容至500 mL,此浓溶液浓度为100 mg/L。吸取此浓溶液10 mL于1000 mL 容量瓶中,定容至刻度。

■ 实验步骤

1.取50 mL 自来水样。

2.另取0、1、2、3、4、5 mL 六价铬标准溶液于50 mL 比色瓶中,定容至刻度。

3.向水样及各标准溶液中各加2.5 mL 硫酸溶液及2.5 mL 二苯碳酰二肼溶液,立即混匀,放置10分钟。

4.于540 nm 波长,用1cm 比色皿,以纯水为参比,测定吸光度。

实验结果

标准曲线数据见表 1,标准曲线见图 1。

测定北京市某区居民用水点的自来水, 取样时间 2007 年 6 月 12 日。数据见表 2。

表 1 标准曲线的浓度及吸光度数据

Cr ⁶⁺ (mg/L)	测定次数	A540
0	1	-0.00072
	2	-0.00056
	平均	-0.00064
0.02	1	0.01472
	2	0.01472
	平均	0.01472
0.04	1	0.02943
	2	0.02965
	平均	0.02954
0.06	1	0.04491
	2	0.04497
	平均	0.04494
0.08	1	0.05986
	2	0.05965
	平均	0.05975
0.10	1	0.07457
	2	0.07477
	平均	0.07467

结论

北京市某区自来水测定结果, 六价铬为 0.0055 mg/L, 低于国家标准《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)要求的限值 0.05 mg/L。检测结果合格。

紫外方法是化学分析的常用方法, 紫外分光光度计是最广泛使用的仪器。在检测六价铬时, 紫外方法相对简便, 是很可行的检测方法。

表 2 北京市某区自来水六价铬测定结果

测定次数	A540	Cr ⁶⁺ (mg/L)
1	0.00362	-
2	0.00374	-
3	0.00369	-
平均	0.00368	0.00553

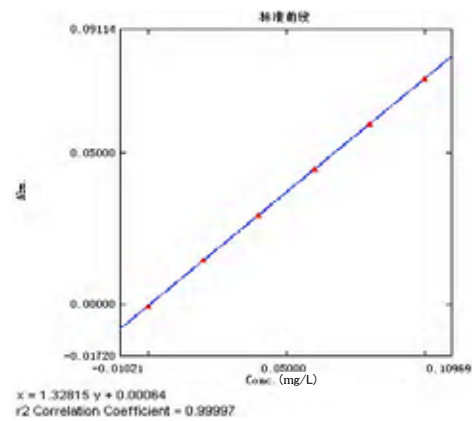


图 1 六价铬标准曲线

参考文献

1. 中国疾病预防控制中心, 鄂学礼, 在中国建设部 2007 年 6 月 16 日青岛 " 城市供水安全与水质管理研讨会 " 上报告资料《生活饮用水卫生标准(GB 5749-2006)》
2. 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-1985)
3. 《生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标》(GB/T 5750.6-2006)

二苯碳酰二肼紫外分光光度法测 Cr⁶⁺

说明

水中的六价铬在酸性条件下与二苯碳酰二肼(又名二苯卡巴肼)反应,生成紫红色络合物,在 540 nm 波长附近,测量吸光度。

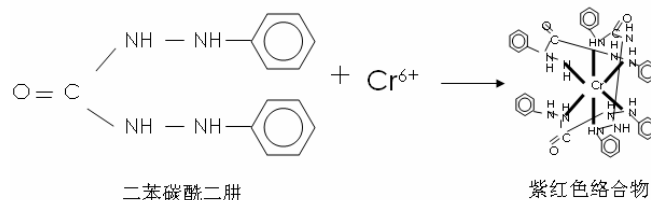


图 1 显色反应

测定装置 1

- 仪器 : UVmini-1240
- 附件 : 岛津水质测定程序包
- 试剂 : 二苯卡巴肼,共立理化学研究所制
- 测定范围 : 0.02~1.0 mg/L

测定装置 2

- 仪器 : UV-1800/UV-2600/UV-2700

实验

无需制作六价铬标准曲线,直接测定。

取 25 mL 水样,加入一包二苯卡巴肼显色试剂,等待 3 分钟后放入 UVmini-1240 中测量,最终结果显示在仪器屏幕上。

六价铬的标准曲线

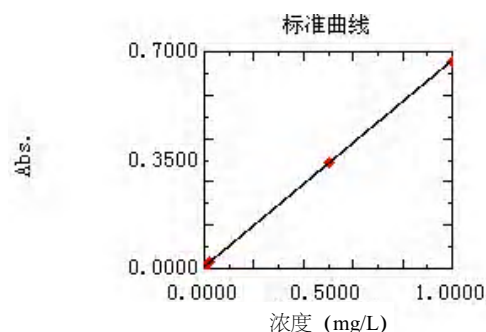


图 3 六价铬 542.0 nm 的标准曲线

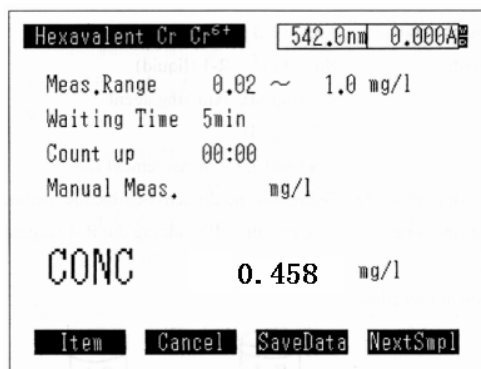


图 2 六价铬测定结果画面

浓度(mg/L)	吸光度
0.0000	0.0000
0.0200	0.0242
0.5000	0.3446
1.0000	0.6704

饮用水卫生标准限值: Cr⁶⁺ 0.05 mg/L
六价铬浓度为 0.02 mg/L 的水样 RSD=0.45%