

水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的流动注射在线监测

王贤奕, 赵云, 洪陵成

(河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 采用流动注射分光光度法在线监测水中 $\text{Cr}(\text{VI})$, 优化了试验条件。方法在 $0.05 \text{ mg/L} \sim 5.00 \text{ mg/L}$ 线性良好, 检出限为 0.02 mg/L , $\text{RSD} \leq 4.7\%$, 加标回收率为 $93.0\% \sim 105\%$, 该仪器适用于地表水和工业废水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的在线监测。

关键词: $\text{Cr}(\text{VI})$; 流动注射; 分光光度法; 在线监测; 水质

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2007)02-0039-02

Cr 的常见价态有三价和六价, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的毒性比 $\text{Cr}(\text{III})$ 高约 100 倍^[1]。 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的测定方法主要有原子吸收光谱法^[2]、二苯碳酰二肼 (DPC) 比色法^[3]、流动注射原子吸收光谱法^[4]、流动注射分光光度法^[5]等。其中流动注射分光光度法可快速测定水中的 $\text{Cr}(\text{VI})$, 并且已有许多实验研究成果, 但要实现全自动无人职守在线测定^[6], 则还存在着一些问题。今研制了一种全自动在线快速测定水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的仪器, 达到了满意效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

$\text{Cr}(\text{VI})$ 的流动注射在线分析系统见图 1。其部件组成为: DL-PL-A 型蠕动泵; DL-ZSB-A 型注射泵; DL-NCFL-A 型六通阀; DL-LTC-A 型流通池; DL-GD-A 型光电转换器; 540 nm 发光二极管; GT-10 可编程序控制器; DL-6TCYF-A 型采样阀。该仪器在现场工作时, 增加了一个潜水泵, 将河流中的水抽起并形成一流动水柱, 此水柱即为系统采集的水样。

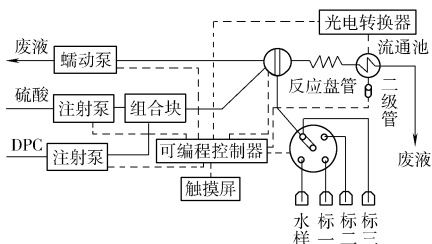


图 1 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的流动注射在线分析系统

(AR)溶于 $0.10 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液中, 稀释至 1 L , 得 $1000 \text{ mg/L Cr}(\text{VI})$ 溶液, 再用 $0.10 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液将其稀释至 100 mg/L ; 1000 mg/L 二苯碳酰二肼 (DPC) 溶液: 称取 1.0 g DPC (AR) 溶于 80 mL 丙酮中, 用水稀释至 1 L ; $5.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液; $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液; $0.10 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液。

1.2 基本原理

在酸性溶液中, $\text{Cr}(\text{VI})$ 与 DPC 反应生成紫色化合物, 于波长 540 nm 处测定^[3]。流动注射系统用可编程序控制器 (PLC) 控制, 实现自动分析, 并获得较为精确的检测结果。

1.3 试验方法

用可编程序控制器控制注射泵流量和六通阀状态, 并接收和存储流通池数据。步骤如下: 启动注射泵, 分别以 1.2 mL/min 和 0.8 mL/min 的流量使 DPC 和 H_2SO_4 混合流经流通池, 至基线稳定后, 六通阀处于采样位并启动蠕动泵, 采样 70 s 样品冲洗样品环; 采样完成后, 六通阀切换到测量位, 样品随载流流至流通池, 并记录峰高; 根据样品浓度, 用峰高定量, 计算结果。

2 结果与讨论

2.1 酸度的选择

在 7 个 100 mL 容量瓶中分别加入 0 mL , 6 mL , 10 mL , 12 mL , 16 mL , 20 mL , 24 mL $5.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 用 1000 mg/L DPC 溶液稀释至刻度。用上述不同酸度的 DPC 溶液为指示剂

收稿日期: 2006-08-09 修订日期: 2007-01-08

作者简介: 王贤奕 (1980-), 男, 江西九江人, 在读硕士生, 从事在线监测仪器的研发工作。

$\text{Cr}(\text{VI})$ 标准储备液: 称取 $2.829 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

试验, 结果表明, H_2SO_4 溶液浓度达到 0.80 mol/L 后, 吸光值趋于稳定的最大值。该试验选择 H_2SO_4 溶液浓度为 1.0 mol/L 。

2.2 DPC 溶液质量浓度的选择

在同一酸度条件下, 分别配制 100 mg/L 、 300 mg/L 、 600 mg/L 、 800 mg/L 、 1000 mg/L 、 1200 mg/L 、 1500 mg/L DPC 溶液, 作为指示剂对 1.00 mg/L Cr() 标准溶液测定, 结果表明, DPC 溶液质量浓度为 $600 \text{ mg/L} \sim 1000 \text{ mg/L}$ 时, 吸光值趋于稳定的最大值。该试验选择 DPC 溶液质量浓度为 1000 mg/L 。

2.3 反应盘管管长与载流流量的选择

在流动注射分析中, 反应盘管管长与载流流量是非常重要的影响因素。因此, 必须选择适当的管长与流量, 以提高检测效率、重现性和灵敏度。在其他试验条件不变的情况下, 采用正交试验法, 结果表明, 反应盘管管长为 120 cm (内径 0.5 mm)、DPC 和 H_2SO_4 流量分别为 1.2 mL/min 和 0.8 mL/min 时, 试验效果最佳。

2.4 预混管管长的选择

在其他试验条件不变的情况下, 分别用 10 cm 、 30 cm 、 60 cm 、 80 cm 、 100 cm 、 120 cm 预混管 (内径 0.7 mm) 测定 1.00 mg/L Cr() 标准溶液, 结果表明, 预混管管长为 $60 \text{ cm} \sim 80 \text{ cm}$ 时, 试验效果最佳。该试验选择 60 cm 预混管。

2.5 试样注入体积的选择

在其他试验条件不变的情况下, 改变注样体积分别为 $100 \mu\text{L}$ 、 $120 \mu\text{L}$ 、 $150 \mu\text{L}$ 、 $180 \mu\text{L}$ 、 $200 \mu\text{L}$ 、 $250 \mu\text{L}$ 测定 1.00 mg/L Cr() 标准溶液, 结果表明, 试样注入体积 $> 180 \mu\text{L}$ 后, 吸光值趋于稳定的最大值。该试验选择试样注入体积为 $200 \mu\text{L}$ 。

2.6 采样时间的选择

改变可编程序控制器中计时器的设定值, 可以精确地控制采样时间。试验表明, 重现性与吸光值随着采样时间的增加而提高, 至 60 s 后趋于稳定。为确保低浓度测量的重现性, 同时兼顾效率与成本, 该试验选择采样时间为 70 s 。

2.7 色度与浊度的影响

该仪器流通池中的光源具有选择性, 同时流动注射技术是一种梯度稀释技术。因此, 色度与浊度对测定基本无影响。然而当水样特别浑浊的时候, 可能会造成仪器流路堵塞, 并使测定结果产生较大偏差。对此类水样系统会预处理, 将河流中的水抽

入水箱, 使其静置沉淀。若沉淀后的水样仍很浑浊, 则向水样中添加某些试剂 (如锌盐类), 以改善其色度与浊度。关于向水样中添加试剂的自动化控制问题, 尚待进一步研究。

2.8 标准曲线与检出限

在上述优化条件下, 测定 $0.05 \text{ mg/L} \sim 5.00 \text{ mg/L}$ Cr() 标准溶液系列, 标准曲线回归方程为 $A = 0.0751c + 0.009$, 相关系数 $r = 0.9977$, 方法检出限为 0.02 mg/L 。

2.9 精密度与加标回收试验

分别测定自来水、河水和制革废水样品, 同时做精密度与加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 精密度与加标回收试验结果 ($n = 5$)

样品	本底值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标量 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定均值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	加标回收 率 %	RSD %
自来水	—	0.10	0.096	93.0~99.0	3.0
河水	0.232	1.00	1.23	96.8~103	3.2
制革废水	6.06	5.00	11.2	95.1~105	4.7

3 结论

采用该仪器测定水中 Cr(), 原理简单, 易于操作, 通过峰高和峰宽两种方法定量, 可扩大测量范围; 使用可编程序控制器, 使在线监测 Cr() 得以实现。该仪器不仅解决了 Cr() 在线快速测定和遥控遥测的问题, 还可使在线监测仪达到“傻瓜”化、全自动化, 从而满足各层次人员的需求。

[参考文献]

- [1] 吴宏, 王镇浦, 陈国松. 水中痕量 Cr() 的流动注射-分光光度测定 [J]. 徐州师范大学学报, 1999, 17(2): 36-38
- [2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [3] 国家环境保护局. GB/T 7467-1987 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1987.
- [4] LYNCH T P, KERNOGHAN N J. Speciation of metals in solution by flow injection analysis Part I. Sequential spectrophotometric-absorption detectors [J]. Analyst 1984, 109: 839
- [5] RUZ J, RIOS A, LUGUE D, CM D, et al. Flow-injection configurations for chromium speciation with a single spectrophotometric detector [J]. Anal Chim Acta 1986, 186: 139
- [6] 卢金锁, 黄廷林, 韩宏大, 等. 基于决策树技术及在线监测的水质预测 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 44-47

本栏目责任编辑 姚朝英