

应用便携式光谱仪 PORS-15 测定废水中的六价铬

陈连明 马放均 李东明

(北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081)

摘要 采用二苯碳酰二肼分光光度法利用 PORS-15 便携式光谱仪测定废水中的六价铬, 具有方便快捷的特点, 通过数理统计 t 检验发现, 与国标方法二苯碳酰二肼分光光度法 (GB7467-87) 相比, 没有显著性差异。

关键词 便携式光谱仪 环境监测 六价铬 光纤探头 t 检验

Determination of Hexavalent Chromium in the Wastewater by Portable Spectrophotometer PORS-15

Chen Lianming Ma fangjun Li Dongming

(Beijing Pukinje General Instrument Co., Ltd Beijing 100081)

Abstract: To measure the hexavalent chromium in the waste water using the method of diphenylcarbazide-spectrophotometry by portable spectrophotometer PORS-15, It has the features of convenience and speediness, and has no significant differences comparing with the national method by mathematics statistics t-test.

Key word: portable spectrophotometer ; environmental monitoring; hexavalent chromium; fiber-optics probe ; t-test

1. 前言

针对目前现场环境监测的特点和基层的需求, 北京普析通用有限责任公司承担十五攻关项目研制开发了 PORS-15 系列便携式光谱测定仪, 该仪器采用了凹面平场全息光栅和 PDA 阵列接收器两项技术, 大大的提高了仪器的性能。其波长范围在 380-800nm, 数据分辨率为 0.6nm, 测量精度小于 2%。同时, 该仪器体积小 (相当于电话机大小的体积)、重量轻 (主机仅 1.5kg), 配有大容量充电电池, 主机连接透射光纤探头, 探头具有防腐蚀功能, 可非常方便的实现在线测量和野外现场的环境监测分析和应急监测分析。

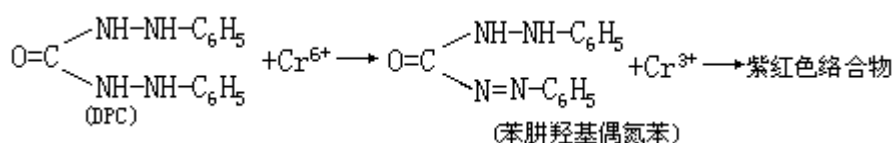
我们利用 PORS-15 系列便携式光谱仪对废水中六价铬进行了测定, 并与国标法相对照, 获得了满意的效果。

铬在其化合物中常见的价态有三价和六价两种, 其中 Cr^{6+} 的毒性比 Cr^{3+} 高 100 倍, 且 Cr^{6+} 更易被人体吸收, 在体内蓄积, 对人体造成危害。因此, 我国已将 Cr^{6+} 规定为实施污染物排放总量控制的主要指标之一, 在水环境监测中, 测定六价铬比总铬更为重要。二苯碳酰二肼又是一个对 Cr^{6+} 具有专一显色反应的显色剂。

2. 方法原理

PORS-15 系列便携式光谱仪采用方法是在原有国家标准方法——二苯碳酰二肼分光光度法 (GB7467-87) ^{1, 2} 改进而来的。其原理相同: 在酸性溶液中, Cr^{6+} 与显色剂二苯碳酰二肼 (DPC) 反应, 生成紫红色化合物。在一定浓度内, 其色度与六价铬浓度成正比。最大吸

收波长为 540nm，最低检出浓度为 0.01mg/L。对于六价铬含量超过 0.60mg/L 的水样可用蒸馏水稀释后测定。该方法适用于饮用水、地表水、生活污水和工业废水中六价铬的测定。



考虑到 PORS-15 系列便携式光谱仪本身的小巧便携的特点，我们对 GB7467-87 国标方法中所应用的试剂、显色剂配制及操作等方面进行了改进，其配套使用的试剂及辅助玻璃仪也同样做到小型方便。故采用 10mL 比色管及分装好的小剂量装的试剂以便于野外现场操作。其特点有以下几个方面：

1. 从试剂上，国标法采用的 pH 值调节剂为(1+1)硫酸和(1+1)磷酸分别加入，PORS-15 的 pH 值调节剂为(1+1)硫酸和(1+1)磷酸等体积混合后加入，减少了一个操作步骤。
2. 从试剂上，国标法采用的显色剂为二苯碳酰二肼加丙酮和水，需放冰箱里且试剂的有效期短，Pors-15 的显色剂为二苯碳酰二肼加乙醇和水，延长了试剂的有效使用时间。
3. 从使用的玻璃仪上，国标法采用的 50ml 比色管，较大，不适合现场使用，PORS-15 配套使用的是 10ml 比色管，方便携带。
4. 从试剂的使用量及使用方式上，国标法采用移液管或移液枪加入试剂，PORS-15 每次只需用滴瓶滴三滴（约 0.15ml）即可，大大减少了操作的复杂程度、节约了测试的时间。

为验证改进后实验结果的准确度及精密度，PORS-15 采用改进方法与一般紫外可见分光光度计的国标法进行对照实验。

3. 实验部分

3.1 仪器

PORS-15 系列便携式光谱仪（北京普析通用仪器有限责任公司）

TU-1901 型紫外可见分光光度计（北京普析通用仪器有限责任公司）

3.2 试剂

1. PORS-15 用混酸溶液（六价铬测定试剂№1）

取 1 份硫酸缓缓加入到 1 份水中，不断搅拌，冷却。另取 1 份磷酸缓缓加入到 1 份水中；将硫酸溶液和磷酸溶液按等体积混合，分装于 25ml 滴瓶中使用。

2. PORS-15 用二苯碳酰二肼显色剂（六价铬测定试剂№2）

称取 2.0g 苯二甲酸酐（C₆H₄O）加入到 40mL 乙醇中，搅拌溶解（需 1—2d），加入 0.25g 二苯碳酰二肼（C₁₃H₁₄N₄O）用乙醇稀释至 50mL。分装 25ml 滴瓶中使用。低温、避光保存。

- 3. 国标法试剂配制参见国家标准【1】
- 4. 六价铬标准使用液：由中国环境监测总站购入
- 5. 硫酸、磷酸：优级纯
- 6. 苯二甲酸酐、乙醇：分析纯
- 7. 去离子水

3.3 操作流程

应用 PORS-15 系列便携式光谱仪测定废水中的六价铬的操作流程（改进法）见图 1.

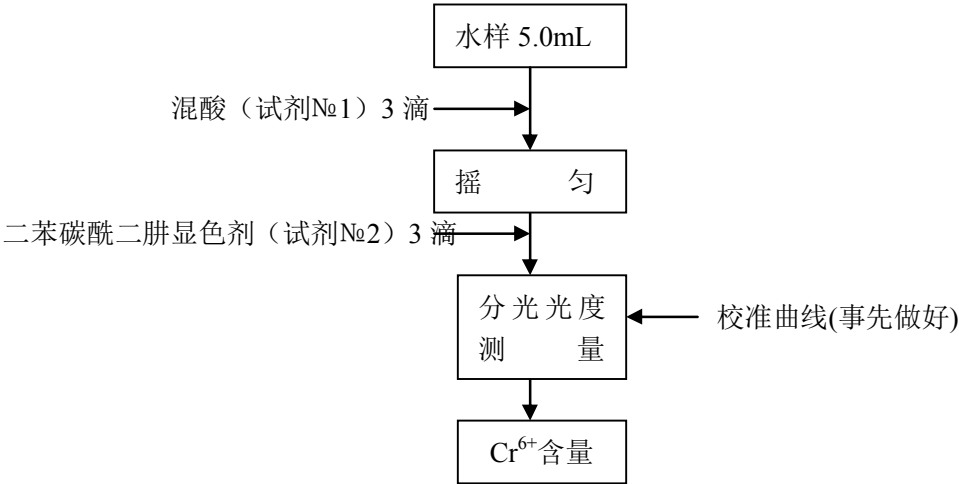


图 1. PORS-15 系列光谱仪测定六价铬操作流程（改进法）

我们对六价铬标样和实际的工业废水水样分别用 PORS-15 光谱仪（改进法）和紫外可见分光光度计 TU1901（GB7467-87 国标法）进行了测定，两者测定的结果很为接近。

3.4 实验结果

1. 标准曲线绘制（图 2、图 3）

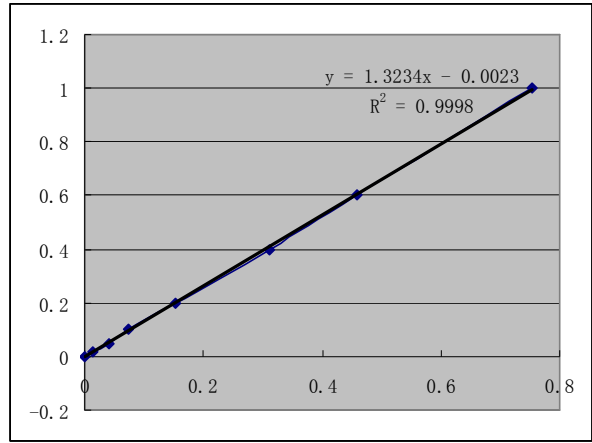


图 2. 国标法标准曲线（TU-1901）

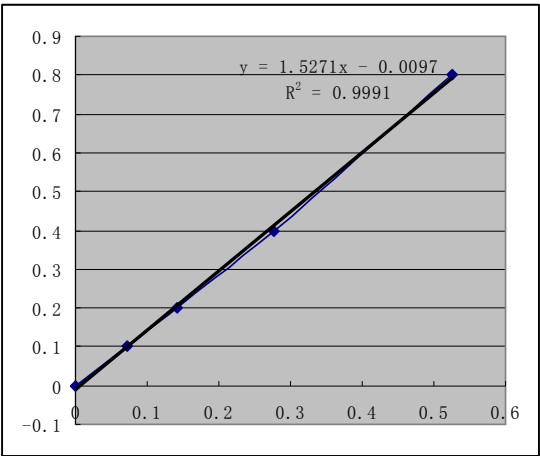


图 3. 改进法标准曲线（PORS-15）

从图 1 和图 2 可以看出, 国标法和改进法测定六价铬标样标准曲线的相关系数均接近于 1, 说明线性关系很好。

2. 标样测定

我们分别用两种六价铬标准样品（中国环境监测总站提供）进行了对比实验, 国标法（TU-1901）与改进法（PORS-15）使用各自的标准曲线, 每个标样平行测定 6 次。计算 6 次测定的平均值和相对标准偏差, 并以中国环境监测总站提供的标准数值为基准, 计算各自的相对误差, 国标法是负误差, 相对误差在-0.13%~-0.22%, 改进法是正误差, 相对误差在 0.16%~0.39%, 其结果如表 1 所示。

表 1 标样测定结果 (n=6, 单位: mg/L)

六价铬标样 浓度	TU-1901（国标法）				PORS-15（改进法）			
	均值	相对误差/%	标准偏差	RSD/%	均值	相对误差/%	标准偏差	RSD/%
0.304	0.303	-0.22	0.003	0.99	0.305	0.16	0.002	0.66
0.511	0.510	-0.13	0.004	0.78	0.513	0.39	0.002	0.39

3. 废水测定

分别采用国标法和改进法分别测定电镀废水、市政污水、大厦污水、印染废水和焦化废水共 10 个水样中的六价铬含量, 其结果如表 2 所示。并以标准方法为准, 判断分析 PORS-15 测定结果的准确度。

表 2 废水水样六价铬测定的对比结果 (单位: mg/L)

废水水样	标准方法			PORS-15			相对误差 /%
	均值	标准偏差	RSD/%	均值	标准偏差	RSD/%	
电镀废水 1	39.3	0.6831	1.74	37.1	0.1941	0.52	-5.60
电镀废水 2	1.95	0.0228	1.17	1.95	0.0117	0.60	0
市政污水 1	0.274	0.0023	0.84	0.294	0.0012	0.42	7.30
市政污水 2	0.849	0.0023	0.28	0.902	0.0027	0.29	6.24
大厦污水 1	0.254	0.0035	1.38	0.252	0.0023	0.93	-0.79
大厦污水 2	0.995	0.0024	0.24	1.058	0.0041	0.39	6.33
印染废水 1	0.739	0.0016	0.22	0.737	0.0030	0.41	-0.27
印染废水 2	0.361	0.0022	0.62	0.375	0.0022	0.59	3.88
焦化废水 1	0.397	0.0024	0.61	0.404	0.0019	0.46	1.76
焦化废水 2	0.151	0.0028	1.85	0.149	0.0065	4.37	-1.32

3.5 数理统计分析

从分析结果可以看出, 采用 PORS-15 便携式光谱仪采用改进方法测定废水中的六价铬和 TU-1901 采用标准方法相比, 其相对误差在±7.3%之内。采用数理统计的 t 检验³, 检验

两种方法是否存在显著性差异（表3）。

表3 两种方法测定结果的一致性检验

序号	样品	标准方法测定 均值 \bar{x}_i	PORS-15 测定均 值 \bar{y}_i	\bar{d}_j	$\overline{d_j^2}$
1	电镀废水 1	39.3	37.1	2.2	4.84
2	电镀废水 2	1.95	1.95	0	0
3	市政污水 1	0.274	0.294	-0.02	0.0004
4	市政污水 2	0.849	0.902	-0.053	0.002809
5	大厦污水 1	0.254	0.252	0.002	0.000004
6	大厦污水 2	0.995	1.058	-0.063	0.003969
7	印染废水 1	0.739	0.737	0.002	0.000004
8	印染废水 2	0.361	0.375	-0.014	0.000196
9	焦化废水 1	0.397	0.404	-0.007	0.000049
10	焦化废水 2	0.151	0.149	0.002	0.000004
Σ		45.27	43.221	2.049	4.847435

计算统计量， $S_{\bar{d}}=0.701$ ， $S_{\bar{d}}^2=0.2218$ ，自由度 $f=10-1=9$

$$t = |\bar{d}| / S_{\bar{d}} = 0.923 < 2.226(t_{0.05(9)})$$

根据以上计算，可以发现两方法之间没有显著性差异。由此可见，采用 PORS-15 便携式快速光谱仪（改进法）测定水中的六价铬是可行的。

4. 结论

北京普析通用仪器有限责任公司生产的 PORS-15 便携式光谱仪在监测水中六价铬时，与标准方法相比没有显著性差异，鉴于该仪器便携的特点，特别适宜于一线监测人员野外现场和应急场合的监测。

参考文献

- 1 GB7467-1987. 水质 六价铬的测定，北京：中国标准出版社（1987）
- 2 国家环保总局编. 水和废水监测分析方法（第四版），北京：中国环境科学出版社（2002）
- 3 环境水质监测质量保证手册，北京：化学工业出版社（1994）