二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的质量控制探讨

张　朋（四川省供水排水水质监测网南充监测站，四川　南充　637500）

摘　要：水中六价铬和二苯碳酰二肼的显色反应存在较多影响因素，如温度、pH 值、显色剂用量、还原性氧化性等干扰物都有影响。通过对生活饮用水、生活污水以及污水处理净化的排放水进行检测得出了一些经验与结论，以及对检测时常出现的一些问题进行描述和原因分析。检测方法主要参照相应的国家标准进行，结合实际情况对检测方法进行一些探讨和补充。

关键词：六价铬；二苯碳酰二肼；质量控制

六价铬化合物被列入有毒有害水污染物名录（第一批），危害最大的是长期或短期接触或吸入时有致癌危险，对环境有持久危险性。二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬具有检测灵敏，检出限低，检测范围宽，操作简单等优点，但同时也有显色不稳定、干扰物多的缺点，影响检测结果的准确性。本文从实际检测的情况对一些有影响的因素进行分析讨论和验证，以提高活饮用水、生活污水以及污水处理净化的排放水中六价铬检测结果的准确性。

1 实验部分

1.1 实验器材

六价铬（重铬酸钾）有证标准物质 100mg/L，二苯基碳酰二肼、硫酸、磷酸、丙酮（均为分析纯）。

Milli-Q 纯水仪，PE LAMBDA35 分光光度仪。

1.2 试验方法

污水处理净化的排放水按照 GB 7467-87《六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法》的规定进行分析；饮用水按照 GB/T5750.6（10.1）-2006《生活饮用水标准检验方法》的规定进行分析；生活污水按 CJ/T51-2018《城市污水水质检验方法标准分析》中第 44 节的规定进行分析。

2 影响因素研究

2.1 显色剂用量的影响

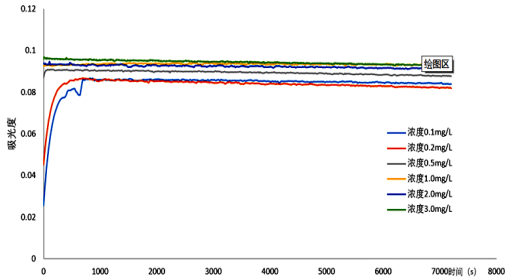

图 1　不同浓度显色剂的对显色反应的影响

通过分光光度计的时间扫描对二苯碳酰二肼和六价铬的显色样品进行分析，发现其显色剂的用量会影响样品吸光度，每次在一定浓度的样品中加入 2.5mL 不同浓度的显色剂进行样品分析，存在如图 1 趋势的变化曲线。二苯碳酰二肼的浓度越低达到的显色最大值的时间越长，但各浓度样品吸光度的降低速率基本一致，至少可以在两个小时内保持显色相对稳定。而二苯碳酰二肼溶液的浓度在相差 30 倍的情况下样品吸光度的影响并不是很大，所以可以适当降低显色的浓度以节约资源或防止过量的显色所引起的副反应。

2.2 显色温度的影响

温度对显色反应有很大的影响，很多研究人员做了二苯碳酰二肼和六价铬的显色温度影响试验。

本文发现随着环境温度的升高二苯碳酰二肼和六价铬的显色反应存在极不稳定现象，当室温在 28 ± 2℃时显色如图 2 所示，样品吸光度会出现一直升高的现象。而图 1 在 16 ± 2℃时的显色变化却十分稳定。说明温度是影响二苯碳酰二肼和六价铬显色稳定的主要因素。

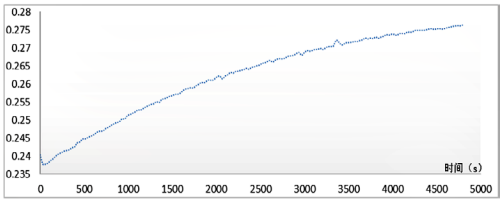

图 2　二苯碳酰二肼和六价铬显色时间变化图

所以样品中六价铬的检测最好要每次做标准曲线，确保样品显色时间和显色温度的一致性。但是样品中六价铬在显色测定前最好不要再次摇动混匀，因为二苯碳酰二肼有机溶剂有表面活性剂的性质，再次摇动会产生很多小气泡，在 1min 以内小气泡对样品吸光度极测定影响很大，严重影响测定准确度，如图 3 二苯碳酰二肼和六价铬的显色样品摇匀后立即测量图。

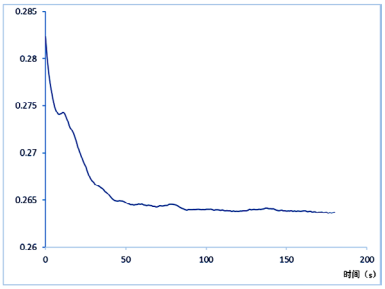

图 3　二苯碳酰二肼和六价铬的显色样品摇匀后立即测量图

表 1　污水水样的不同浓度的加标回收率

六价铬加标浓度（ug/L）	60	200	300
平均回收率 %	90	94	95

表 2　六价铬标准曲线参数

标曲质量（ug）	0	0.20	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
吸光度（A）	0.0006	0.0099	0.0230	0.0451	0.0938	0.1836	0.2680	0.3540	0.4409
校正值（ug）	-0.0423	0.1690	0.4673	0.9691	2.0740	4.1110	6.0260	7.9768	9.9491
曲线方程	Y=0.0441X+0.0024，R^2=0.9998								

2.3 pH 值的影响

二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬需要酸性在条件下进行，且吸光度随着溶液 pH 值的减小而减小，王海云等在《pH 值对二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬的影响》一文中详细验证并解释其中的原理。所以在检测时一定要准确加入硫酸或磷酸的量，确保溶液有相近的 pH 值。定量加入硫酸或磷酸可以有效避免误差。

2.4 氧化性物质的影响

氧化性物质的影响主要存在于饮用水和污水处理净化的排放水，生活污水中很少有影响。其氧化性物质主要来源是饮用水和污水处理净化的排放水中的消毒剂（二氧化氯、次氯酸盐等），这类氧化剂（低浓度）在酸性条件下可与二苯碳酰二肼生成为一种稳定的淡黄色的物质（中性和碱性条件下为红色），在 540nm 处有吸光度，造成检测结果偏高或者假检出。此类物质的消除可以完全依照 GB7467–87 中的方法进行，也可以用其他一些还原性物质如硫代硫酸钠溶液来消除。

2.5 还原性物质的影响

还原性物质的影响主要存在于生活污水和污水处理净化的排放水。还原性物质的影响表现为：如果水样中存在一定浓度的六价铬，在检测时加入硫酸调节 pH 值时，水样中的一部分六价铬会被快速还原，导致检测结果偏低。通过对污水水样的不同浓度的加标回收率检测结果如表 1；还原性物质消除方法主要依照 GB7467–87 进行，用先加入过量的强氧化剂二苯碳酰二肼来消除影响，试验表明在六价铬低浓度的样品中加入 2mL 浓度为 2.0g/L 二苯碳酰二肼丙酮溶液可以消除影响。试验表明表 1 中各浓度平均加标回收率可接近 100%。

2.6 色度干扰

色度干扰主要存在于地表水和生活污水以及污水处理净化的排放水，造成的影响也是检测结果偏高或者假检出。消除色度干扰通常有色度校正和絮凝沉淀分离法。而 GB/T5750.6（10.1）–2006 中提供了饮用水消除色度的氧化还原法，先把水样中可能存在的六价铬还原成三价，再按流程测量样品吸光度作为空白扣除。但是氧化还原法存在色度在煮沸后会降低问题，所以具体方法的选用要视水样具体情况按照简单有效的原则选择。

3 显色剂浓度为 0.2mg/L 的标准曲线

本文通过使用低于标准 10 倍浓度的显色剂来验证降低显色剂浓度是否可行，用六价铬标准物质稀释成 1.00mg/L 的标准使用液，向一系列 50mL 比色管中加入 0mL、0.20mL、0.50mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL 和 10.00mL，然后加入 2.5mL 硫酸（1+7）和 2.5mL 浓度为 0.2mg/L 显色剂进行测量。其结果如表 2，六价铬标准曲线线性良好。

4 结论

本文对二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的影响条件进行了验证和研究，对消除样品中的各种干扰提供了试验数据和结论，对提高二苯碳酰二肼分光光度法测定水中六价铬的准确度提供数据参考。

参考文献：

[1] 李金城 . 二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬及其影响因素 [J]. 低碳世界 ,2016(19):3-5.

（上接第 126 页）制，并在煤仓带式输送机机头位置预留输入、输出接口，接入接头控制信号以及传感器监测信号；在主运三带式输送机机头位置布置一台控制器，控制主运二、主运三带式输送机运行，在主运二带式输送机机头位置预留输入、输出接口；在南翼二带式输送机机头布置一台控制器，控制南翼一及南翼二带式输送机运行，在南翼一输送机机头位置预留输入、输出接口；6501 运输联络巷带式输送机机头布置一台控制器，控制运输巷及运输联络巷带式输送机运行，在 6501 运输巷带式输送机机头预留输入、输出接口（型号 KJS101–12S）。

集中控制信号以及传感器监测信息使用 CAN 总线、光纤等进行传输，其中交换器将对光纤信号以及 CAN 总线信号进行转换。在控制中心布置 3 台工控机，用以对带式输送机运行情况进行监测以及集中控制。

带式输送机集中控制系统于 2020 年 9 月在铺设完毕，在井下应用过程中带式输送机可实现集中控制，在地面监控中心即可远程掌握以及控制带式输送机运行，从而实现井下煤炭的高效运行。使用集中控制系统后，带式输送机无需安排皮带司机，仅需安排 2 名巡检人员即可，可见少井下运输人员 5 名。

4 总结

为了提升带式输送机运行效率，基于工业以太网以及 CAN 总线设计了一种带式输送机集中控制系统，该系统可实现不同输送机间的数据交互以及联动控制，从而在一定程度上提升矿井运输系统自动化水平以及可靠性。

参考文献：

[1] 董明 . 某扩建矿井运输系统运输能力计算核验研究 [J]. 中国矿山工程 ,2020,49(05):58-60.

[2] 高立斌 . 基于顺煤流节能的优化控制研究 [J]. 中国矿山工程 ,2019,48(04):65-67.

[3] 蔡润 . 煤矿带式输送机集中控制系统的设计及应用分析 [J]. 石化技术 ,2020,27(01):209-210.

[4] 高宝安 , 牛允刚 , 王森 . 带式输送机集中（就地）控制系统改造与应用 [J]. 山东煤炭科技 ,2020(01):108-109.

[5] 安鹏 . 带式输送机集中控制系统的应用与分析 [J]. 机械管理开发 ,2019,34(02):221-222.

[6] 赵玮烨 . 煤矿带式输送机集中控制系统的设计及应用 [J]. 煤矿机电 ,2018(01):23-25+29.

[7] 范懂理 . 本质安全型带式输送机集中控制系统在兴源矿的应用 [J]. 机电信息 ,2014(15):42-43.

作者简介：

张鹏奎（1987-），男，山西长子人，2015 年 1 月毕业于太原理工大学，采矿工程专业，本科，现为工程师。