



皮革厂废水和电镀废水中铬(VI)的测定

兰州大学化学系分析教研组

摘 要

本文提出用异戊醇萃取 Cr(VI) 与二苯偕肼的反应产物。萃取条件是：酸度为 1N 硫酸；加入 NaCl 量应在 $2.5\text{—}3.0\text{M}$ 间，且必须在显色后才能加入 NaCl ，否则因还原铬(VI)使结果偏低；用离子交换剂证明反应产物带正电荷；反应产物进入有机相后比在水相稳定；萃取反应几乎瞬间完成；相比可达 $1:12$ 以上。方法初步用于皮革厂的皮泡水，排放乳油废水和电镀废液中 Cr(VI) 的测定，不需冗长的消化过程，测定结果用加入法证明回收率在 90% 以上。

用比色或光度法测定铬(VI)，国内外常用二苯偕肼法，并进行过讨论^[1-4]。但多在水相中进行测定。用于废水常需消化和脱色，且过程太长。本文目的在于根据环境保护要求，寻找适于废水中铬(VI)的简易测定方法。关于萃取铬(VI)的方法，仅见三辛基氧化膦(TOPO)^[5]，甲基异丁酮^[6]，三辛胺或三辛基甲基氯化胺^[7]，用 1% 三丁胺氯仿溶液从 1M 盐酸中萃取铬(VI)^[8] 等，但均需消化后才能测定样品中的铬。我们根据文献^[9]进行了试验，初步找出了条件，用于某皮革厂灰白色乳油废水和某些电镀废液中铬(VI)的测定，不需消化和脱色，用异戊醇萃取光度测定，获得好结果。

一、仪器和试剂

72 型分光光度计。

标准铬(VI)溶液：称取分析纯的、并于 $130\text{—}150^\circ\text{C}$ 烘过的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.2829 克，溶于蒸

馏水中，然后用蒸馏水全部转移入 1 升容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀。此溶液每毫升含 Cr(VI) 100 微克。临用时取此溶液稀释至每毫升含 Cr(VI) 10.0 微克。

0.1% 二苯偕肼溶液：称取 0.1 克二苯偕肼溶于 50 毫升丙酮(分析纯)中，并用水稀释至 100 毫升。此溶液可稳定一周。

饱和 NaCl ； 5N H_2SO_4 。

其余所用试剂均为分析纯。

二、条件试验

(一) 有机相反应产物的最大吸收波长

取 10.0 微克铬(VI)放入 25 毫升分液漏斗中，加入 5.0 毫升 5N 的 H_2SO_4 ，二苯偕肼溶液 2.0 毫升，摇匀。放 $5\text{—}10$ 分钟后，加入饱和氯化钠 10 毫升，用水稀释至 25 毫升，准确加入异戊醇 10.00 毫升，摇 1 分钟，静置分层，弃去水相，有机相离心分离，将有机相倾入 1 厘米比色槽中，于不同波长处测定其

消光。结果表明反应产物进入有机相后的最大吸收位于 $550\text{ m}\mu$ 处, 这与水相结果相近, 说明进入有机相后, 其组成与水相一致。

(二) 铬(VI) 离子与二苯偕肼反应产物电荷性质的考查

我们以条件(1) 操作手续所得的带色溶液通过国产 732 型阳离子交换剂, 则紫色退去; 通过强碱性阴离子交换剂, 其紫红色不变。这就表明铬(VI) 离子与二苯偕肼反应产物是带正电荷的。这为以后实验需加入大量氯离子, 找到了理论依据。

(三) 硫酸浓度的影响

操作手续基本与(1) 同, 所不同的是取 10.0 微克 Cr(VI) , 加入浓度为 $5N$ 的不同体积的 H_2SO_4 , 并在 $550\text{ m}\mu$ 处测定, 其结果列于表 1。

表 1 硫酸用量的影响

取铬量(微克)	$5N$ 硫酸加入量(毫升)	测得消光值
10.0	1.0	0.455
10.0	3.0	0.460
10.0	5.0	0.460
10.0	7.0	0.460
10.0	10.0	0.458

由表 1 可见, $5N\text{ H}_2\text{SO}_4$ 用量 1—10 毫升内(即 $0.2\text{—}2N$) 对测定结果均无显著影响。这和水相中通常在 $0.2N$ 进行测定比较, 酸度较高, 可适当改进选择性。因此, 以后的实验采取加入 5 毫升 $5N$ 的硫酸(即 $1N$)。

(四) 饱和氯化钠用量的影响

手续基本同(3), 所不同的是固定酸度为 $1N$, 加入不同量的氯化钠, 其结果见表 2。

表 2 氯化钠用量的影响

取铬量(微克)	酸度(N)	NaCl 用量(毫升)	测得消光值(D)
10.0	1.0	6.0	0.340
10.0(5.0)	1.0	8.0	0.460(0.234)
10.0(5.0)	1.0	10.0	0.460(0.233)
10.0(5.0)	1.0	12.0	0.460(0.235)
10.0(5.0)	1.0	16.0	0.470(0.241)

由表 2 可见, 饱和 NaCl 用量少于 8 毫升时, 消光值显著降低。因此, 在 25 毫升总体积中一般宜用 10 毫升以上或大于 $2.5M\text{ NaCl}$, 这是由于 Cr(VI) 与二苯偕肼反应产物带正电荷, 需大量氯离子存在, 才有利于这一离子缩合体系的萃取所致。

(五) 加入试剂次序的影响

鉴于氯离子对 Cr(VI) 离子在一定条件下有还原作用, 因此, 似有研究加入试剂顺序的必要。手续基本同(3), 所不同的仅改变 NaCl 和二苯偕肼加入的顺序, 其结果列于表 3。

表 3 试剂加入顺序的影响

取铬(VI)量(微克)	酸度(N)	NaCl 用量(毫升)	先加 NaCl , 后加显色剂	先显色, 后加 NaCl
5.0	1.0	10.0	0.160	0.230
10.0	1.0	10.0	0.320	0.470
15.0	1.0	10.0	0.482	0.685

由表 3 可见, NaCl 在显色前加入较显色后加入的结果低得多(消光值), 这是由于在实验条件下, 大量氯离子(大于 $2.5M$) 存在, 导致 Cr(VI) 的还原所致。因此, 实验中必须显色后再加 NaCl 进行萃取, 否则结果将偏低甚多。加入 NaCl 的量, 可用固体代替饱和溶液, 显色后再加入过多氯离子无明显影响, 相反, 对于保证一次萃取完全, 是十分重要的。

(六) 二苯偕肼用量的影响

手续基本同(3), 其结果列于表 4。

表 4 二苯偕肼用量的影响

取铬(VI)量(微克)	酸度(N)	加入饱和 NaCl 量(毫升)	加入 0.1% 二苯偕肼量(毫升)	测得消光值
10.0	1.0	10.0	0.50	0.460
10.0	1.0	10.0	1.0	0.460
10.0	1.0	10.0	1.5	0.460
10.0	1.0	10.0	2.0	0.458
10.0	1.0	10.0	3.0	0.460

由表 4 可见, 0.1% 二苯偕肼用量由 $0.5\text{—}3.0$ 毫升, 对结果无影响, 为防止氧化产物

进一步退色,我们采取加入 2.0 毫升的用量。

(七) 反应产物在有机相中的稳定性

通常反应产物在水相不够稳定,需考查进入有机相后的情况。手续基本同(3),但萃取后放置不同时间测定其消光值。结果表明:经异戊醇萃取后放置达 7 小时之久,消光值尚无明显变化,这同水相结果(一般在半小时内)相比,其稳定性大大提高。

(八) 萃取时间的影响

手续基本同(3),所不同的是萃取时摇荡不同时间,其结果列于表 5。

表 5 萃取摇荡时间的影响

取铬(VI)量(微克)	摇荡时间(分)	测得消光值(D)
10.0	0.5	0.460
10.0	1	0.460
10.0	2	0.460
10.0	3	0.460

由表 5 可见,萃取的反应速度是很快的,反应产物在大量 NaCl 存在下,几乎立即转入有机相。

(九) 相比的影响

手续基本同(3),但改变有机相与水相之比,其结果列于表 6。

表 6 相比的影响 (NaCl 加入量,以固体代替饱和溶液)

取铬(VI)量(微克)	有机相:水相	测得消光值(D)
5.0	1:2.5	0.230
5.0	1:6	0.225
5.0	1:12	0.220

由表 6 可见,相比由 1:2.5—1:12,尚无明显影响,这对分离和浓集微量 Cr(VI) 是十分有利的。

(十) 干扰试验

我们根据皮革厂乳浊液情况和镀镍、铬废液的具体要求,仅作了 Cr(III) 和 Ni^{++} 的干扰试验。手续基本同(3),固定酸度为 1N,二苯偕肼用量为 2.0 毫升,NaCl 为 2.5M。其

结果见表 7。

表 7 Ni^{++} 和 Cr(III) 的干扰

取铬(VI)量(微克)	加入镍量(毫克)	加入铬(III)量	测得消光值(D)
5.0	0	0	0.230
5.0	20.0		0.220
5.0	50.0		0.220
5.0		400.0 微克	0.230
5.0		400.0 微克	0.230
5.0		10.0 毫克	0.235
5.0		40.0 毫克	0.225

由表 7 可见,大量 Ni^{++} 和 Cr^{+++} 的存在,对微量铬(VI)的测定无显著影响。

(十一) 校正曲线

手续基本同(3),但加入不同的 Cr(VI) 量,并固定酸度为 1N,二苯偕肼用量为 2.0 毫升,NaCl 浓度为 2.5 M,水相总体积为 25 毫升,其结果见下图。

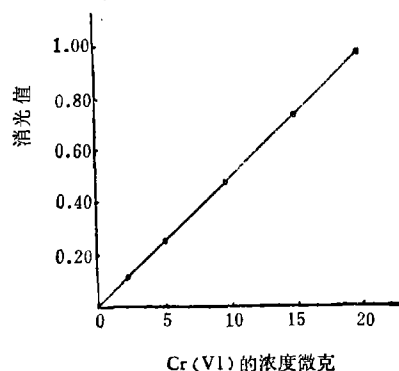


图 1 校正曲线

由图可见, Cr(VI) 量在 20 微克内服从比尔定律,且灵敏度较高。由校正曲线算出克分子消光系数约为 5×10^4 。

三、某皮革厂废水和某些电镀废水中 Cr(VI) 的测定

从某皮革厂排放口取废液 1—2 升,摇匀。视 Cr(VI) 量不同,准确取 5.00—25.00 毫升于分液漏斗中,用蒸馏水稀释 10 倍(浊度太大,分层较难,界面有大量悬浮物质,稀释后易于分层,界面悬浮物亦少),以 5N 硫

酸调节酸度为 1N, 加 2.0 毫升 0.1% 二苯偕肼溶液, 摇匀, 放置 5—10 分钟后, 视情况加入饱和或固体 NaCl, 使 NaCl 最后浓度为 2.5—3.0M 间(酸度仍为 1N)。准确加入 10.00 毫升异戊醇, 摇 1 分钟, 静置分层, 弃去水相, 有机相离心分离后(若小量悬浮物离心不能除去, 可用脱脂棉过滤, 但入比色槽之前开始的部分滤液可弃去), 于 1 厘米比色槽中, 在

表 8 皮革厂皮泡水、排放废水和电镀废水中 Cr(VI) 的测定结果

取样体积(毫升)	加入 Cr(VI) 量(微克)	测得量, 微克(三次均值)	回收量(微克)	回收率(%)
皮泡水, 5.00	0.0	4.9		
皮泡水, 10.00	0.0	9.8		
皮泡水, 5.00	1.0	5.8	0.9	90
皮泡水, 5.00	2.0	6.8	1.9	95
皮泡水, 5.00	5.0	9.7	4.8	96
皮泡水, 10.00	2.0	11.6	1.8	90
排放废水, 10.00	0.0	4.3		
排放废水, 20.00	0.0	8.7		
排放废水, 10.00	2.0	6.2	1.9	95
排放废水, 10.00	4.0	8.1	3.8	95
排放废水, 20.00	2.0	10.6	1.9	95
排放废水, 20.00	4.0	12.7	4.0	100
排放废水, 20.00	8.0	16.9	8.1	101
电镀废水, 50.00	0.0	3.8		
电镀废水, 50.00	5.0	9.0	5.2	104
电镀废水, 50.00	10.0	13.6	9.8	98
电镀废水, 50.00	15.0	18.4	14.6	97

550m μ 处, 以空白为参比测定其消光值, 于校正曲线上求出 Cr(VI) 量, 并用加入法验证结果, 其结果列于表 8。

电镀废液中 Cr(VI) 的测定。取电镀废液 1 升, 摇匀。准确取出 50.00 毫升于分液漏斗中, 但不稀释, 其余手续与皮革厂废水中 Cr(VI) 的测定相同, 结果亦列于表 8。

由表 8 可见, 本法不必采用消化的费时手续, 可直接调节酸度后, 在 NaCl 存在下, 以异戊醇萃取测定皮革厂中的皮泡水, 排放废水和电镀废水中的 Cr(VI), 可获较好结果。用加入法证明回收率均在 90% 以上。

参 考 资 料

- [1] Snell *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol. II, 212—215 (1959).
- [2] 冶金工业部矿冶研究院编, 矿石及有色金属分析, 133(1973), 科学出版社。
- [3] 成文等编, 合金钢化学分析, 89—91(1973), 冶金工业出版社。
- [4] Дж. Моррисон, Экстракция в Аналитической Химии, 261—263 (1960).
- [5] C. K. Mann *Anal. Chem.*, **30**, 989 (1958).
- [6] P. D. Blundy, *Analyst*, **83**, 555 (1958); J. A. Dean and M. L. Beverly, *Anal. Chem.*, **30**, 977(1958).
- [7] Jirf ndam, Rudolf Pribil, *Talanta* **18** (1), 91 (1971).
- [8] G. B. Fasolo, R. Malvano, A. Massaglia, *Anal. Chim. Acta*, **29**, 5(1963).
- [9] А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, *Зав. Лаб.*, **12**, 1429 (1959).

(上接第 21 页)

都与用铬酸配制的相同。

欲制成无水硫酸钠, 可在 100℃ 下干燥脱水成粉末硫酸钠, 其纯度可达 99% 左右, 可回用于镀铬, 同时也可用于镀锌低铬钝化出光液, 效果良好。

三、小 结

从我厂目前采用的逆流交换, 体外再生

工艺流程的运转情况来看, 工作交换量大, 出水水质可以满足回用, 无须控制水质终点, 操作简单, 投资少, 处理每吨水费估算仅一角八分(电费及药剂费)。目前存在的问题是处理的水质中还含有少量的硫酸根, 水质偏酸性, 处理水可用于镀铬。但亚硫酸氢钠加硫酸作再生液, 有强烈的刺激性气味, 必须在良好通风条件下才能进行。