

境监测需要。

### 参 考 文 献

[1] 荻原 一芳,化学工场(日),19(4),92(1975)。

[2] 黄贤智等,厦大科技,3,27(1982)。

[3] 曾北危,环境分析化学,148页,湖南人民出版社,1975年。

[4] 上海市卫生防疫站,环境保护检验,127—128页,上海人民出版社,1976年。

## 几种常见还原物质共存时六价铬的直接比色分析

周 良 才

(长沙市环境保护研究所)

二苯碳酰二肼比色法是目前通用的微量六价铬的化学分析方法。该法操作简便,灵敏度高、选择性好。缺点是易受还原物质的干扰。六价铬氧化性能的强弱和酸碱度有密切的关系。在强酸条件下六价铬是一种很强的氧化剂,但在中性或碱性条件下(特别是在室温下)它却是一种很弱的氧化剂,可以和一些还原性物质如亚硫酸根、硫代硫酸根等共存不发生化学反应。在环境监测与科研工作有时会遇到既有六价铬又有还原性物质的水样。若直接用二苯碳酰二肼比色法分析,由于分析试液是强酸性的(一般酸度为0.2N)六价铬就会被还原,不能得出正确结果或无法测定。

经过反复试验,我们摸索出在二苯碳酰二肼比色法试液中加入过硫酸铵为氧化剂破坏还原物质(同时降低试液酸度至0.04N以提高发色稳定性),不必分离可直接测定与还原物质共存的六价铬。随还原物质浓度不同,该法灵敏度接近或低于二苯碳酰二肼比色法,在0—20微克 $\text{Cr}^{6+}$ /50毫升范围内,六价铬浓度与最大光密度的线性关系良好。

### 一、试剂

1. 0.25% 二苯碳酰二肼丙酮溶液 称取0.25克二苯碳酰二肼溶于50毫升丙酮中,待溶解后加水50毫升,放入棕色瓶中置于冰箱内保存。如溶液变色,重新配制。

2. 10% 中性过硫酸铵溶液 称取5.0克分析纯过硫酸铵以水溶解,用20%氢氧化钠中和使pH为7—8,定容至50毫升,置于冰箱中保存可用半月。

3. 其他 见参考文献<sup>[1]</sup>。

### 二、分析步骤

1. 标准曲线法 根据水样含 $\text{Cr}^{6+}$ 浓度取适量水样于50毫升比色管中,加1.0毫升10%中性过硫酸铵溶液,加水稀至刻度。加1.0毫升0.25%二苯碳酰二肼丙酮溶液,摇匀。加2.0毫升1N硫酸,摇匀后立即用2厘米比色皿、540毫微米波长、蒸馏水为空白,测定最大光密度值。取适量 $\text{Cr}^{6+}$ 标准溶液,用同法测定最大光密度,同时测试剂空白光密度值。

2. 标准加入法 按1所述,测定样品最大光密度值。另取一份水样置于50毫升比色管中,加1.0毫升10%中性过硫酸铵溶液,适量已知 $\text{Cr}^{6+}$ 标准溶液,加水至刻度。以下操作同1,测定最大光密度值。

### 三、分析结果

为了验证本法的可靠性与精密性,我们做了如下的对照分析。

1. 用二苯碳酰二肼比色法和本法同时测定不含活性还原物质的水样①和②,用前法测定 $\text{Cr}^{6+}$ 的含量分别为1.05毫克/升和9.63毫克/升,用本法测定结果分别为1.05

表 1 含还原干扰物水样对照分析结果

样号	样品名称	水溶性总铬 (mg/l)	本法测得 Cr <sup>6+</sup> (mg/l)	相对误差
3	某厂总排出口废水	26.1	25.7	1.5%
4	某厂废水站处理前废水	18.7	18.9	1.1%
5	某厂废水站处理后废水	未检出	未检出	—
6*	硫化钠法解毒铬渣烘干后水浸液	8.96	9.02	0.7%

\* 此样未加氧化镁处理,直接过滤后分析。

毫克/升和 9.64 毫克/升。

2. 含还原性干扰物的样品加氧化镁煮沸,过滤,分离三价铬后,滤液用本法和测定水溶性总铬的方法同时测定,结果见表 1。

3. 回收率及精密度试验 对不同样品添加 10 微克 Cr<sup>6+</sup> 作回收率试验,回收率在 95.7—100%,对同一试样作六次平行测定,变异系数为 ±1.1%。

#### 四、讨论

1. 还原物质浓度的影响 当还原物质当量浓度远高于 Cr<sup>6+</sup> 当量浓度时,过硫酸铵不能完全抑制还原物对 Cr<sup>6+</sup> 的作用,因而影响发色灵敏度,需用标准加入法。

表 2 列出了取样 10 毫升,10% 过硫酸铵用量 1 毫升时,该二法分别对几种常见无机还原物(单独存在时)的参考适用浓度范围。(确定原则:标准曲线法相对误差 ≤ 5%,标准加入法为含 Cr<sup>6+</sup> 0.1 毫克/升废水,发色最大光密度 ≥ 0.01)。还原物质浓度较高时还可将 10% 过硫酸铵用量增至 2—4 毫升,以扩大适用范围。

表 2 本法对几种常见还原物质的适用浓度范围 (mg/l)

还原物 种类 测定方法	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>
	标准曲线法	≤15	≤23
标准加入法	≤130	≤214	≤112

2. 本法原则上适用于含有机还原物的水样。用本法分析部分含多种有机、无机还

原物的城市混合污水及制革废水,也取得了比较满意的结果。(需过滤,滤液应无色或色度较浅)。回收率 95.7—102%,分析结果见表 3。

表 3 含有机还原物质废水分析结果

样号	样品名称	本法测得 Cr <sup>6+</sup> 浓度 (mg/l)	5 微克 Cr <sup>6+</sup> 回收率
7	城市混合污水	0.14	98%
8	城市混合污水	0.076	96.8%
9	城市混合污水	未检出	102%
10	制革厂总废水	未检出	95.7%

测定时需进行空白补偿<sup>[1,2]</sup>,污染严重的水样一般采用标准加入法。用二苯碳酰二肼比色法的回收率通常偏低,最低只有 20%。

3. 试验表明 100 微克 Cr<sup>3+</sup> 及 Mn<sup>2+</sup> 对本法无干扰,其他常见干扰元素见文献<sup>[3]</sup>。

4. 还原物质与六价铬共存的水样不能加酸固定。中性、碱性水样采样后尽快分析,酸性水样需加 20% 氢氧化钠调 pH 为 8—9 后分析。

5. 冬季气温低,达到最大光密度的时间过长,可将 1N 硫酸用量增至 3—4 毫升。

6. 固体过硫酸铵放置中会逐渐分解使含量大大降低,我们所用 10% 过硫酸铵(1973 年产品)溶液,经测定<sup>[3]</sup>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 浓度仅 20 克/升,特此说明。

#### 参 考 文 献

[1] 美国公共卫生协会等编,张普涛等译,水和废水标准检验法,13 版,107 页,298 页,中国建筑工业出版社

1978 年。

[2] 日本分析化学会北海道分会编,孙铁甯等译,水的分析,(修订版),271 页,中国建筑工业出版社,1979

年。

[3] I. M.柯尔蜀夫等著,梁树权译,容量分析,三卷,70 页,科学出版社出版,1964 年。

## 用密封瓶法测定化学耗氧量

尹 承 赫      文 河 奎

(延边环境保护监测站)

化学耗氧量 (COD) 和生化需氧量 (BOD) 都是表示水中有机污染物含量多少的重要指标。目前测定 COD 一般采用重铬酸钾回流法。此法虽然可靠,但存在操作烦琐、药品浪费、占用空间大等缺点,不适于大批样品的测定,近年来不少人对此法进行了改进。

自 1975 年 Jirka<sup>[1]</sup> 等研究半微量自动方法以来, Best<sup>[2]</sup> 等发表了密封管法。为适应工作需要,本文以密封管法为基础,用磨口锥形瓶代替密封管测定 COD。

### 一、主要试剂和仪器

1. 消化液 取 4.9035 克重铬酸钾、83.5 毫升浓硫酸, 16.7 克硫酸汞置于 200 毫升蒸馏水中,冷却后稀释到 500 毫升。

2. 催化剂溶液 取 22 克硫酸银置于 2.5 升浓硫酸中。可先将硫酸银溶于少量热浓硫酸中,再加入其余浓硫酸。

3. 硫酸亚铁铵滴定液 取 9.75 克硫酸亚铁铵置于 200 毫升蒸馏水中,加入 5 毫升浓硫酸,冷却后稀释到 500 毫升。

4. 邻菲罗啉亚铁指示剂 取 1.49 克邻菲罗啉和 0.70 克硫酸亚铁溶于 100 毫升蒸馏水中。

5. 72 型分光光度计, 3 厘米比色杯。

### 二、实验方法

用移液管准确取 5 毫升水样置于 50 毫升磨口锥形瓶中,加入 3.0 毫升消化液,再沿瓶壁缓慢加入 7.0 毫升催化剂,混匀,盖紧塞子。将密封瓶置于干燥箱中,在 150℃ 下消化 2 小时。取出密封瓶冷却至室温,用滴定法或比色法测定生成的  $Cr^{3+}$ 。滴定与比色均按常规方法操作(略)。比色前,需将消化后的溶液加入 20 毫升蒸馏水稀释至 35 毫升。用 3 厘米比色杯、在波长 590 纳米处测定。

### 三、实验结果 见表 1, 2, 3。

从表 1, 2, 3 测定数据表明,本文提出的密封瓶法测定 COD, 精确度高,重复性好,数据可靠,同时本法成本低,操作简单,适用于环境监测及工业废水等大批样品的测定。

表 1 回流法与密封瓶法对理论 COD 值的测定结果

理论 COD	200mg/l		400mg/l		600mg/l		800mg/l		1000mg/l	
	回流法	密封瓶法	回流法	密封瓶法	回流法	密封瓶法	回流法	密封瓶法	回流法	密封瓶法
测定值 (mg/l)	202	196	397	395	595	603	794	802	996	995
标准偏差 (mg/l)	1.1	2.3	2.1	0.6	0.4	1.3	1.9	4.0	2.8	10.9
相对标准偏差 (%)	0.5	1.2	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2	0.5	0.3	1.1