

水中总铬含量测定的影响因素分析

申佳丽

国家能源集团宁夏煤业煤制油化工质检计量中心生控分析二车间 宁夏 银川 750001

【摘要】：在水质环境监测中，水中总铬含量作为评估水体污染的重要指标，测定具有重要意义，关乎生态平衡、人体健康以及行业规范发展。本论文通过对水中总铬检测过程中的多种影响因素进行论证，通过分析显色剂、反应温度、尿素加入情况、样品酸度、显色剂保存以及煮沸状态等因素进行探究。根据实验进行论证测定中影响主要要因。旨在探索有效的控制条件从而优化方法，为准确高效检测水中总铬提供了理论与实践依据。

【关键词】：水中总铬；影响因素；显色剂；控制条件；优化方法

Abstract: In the water environment monitoring system, the total chromium content in water, as an important indicator for assessing water pollution, has irreplaceable significance in its determination, which is related to ecological balance, human health and the standardized development of the industry. This thesis demonstrates various influencing factors in the detection process of total chromium in water and explores them by analyzing factors such as the chromogenic reagent, reaction temperature, urea addition, sample acidity, chromogenic reagent storage, and boiling state. The main influencing factors in the measurement are demonstrated based on the experiment. The aim is to explore effective control conditions to optimize the method, providing theoretical and practical basis for the accurate and efficient detection of total chromium in water.

Keywords: Total chromium in water Influencing factors Chromogenic agent Control conditions Optimization method

DOI:10.12417/2811-0722.25.09.027

1 水中总铬分析意义

铬作为一种具有多种价态的金属元素，在自然水体中以三价铬和六价铬等形式存在。其中，六价铬具有较强的毒性、致癌性与致畸性，对生态环境和人体健康构成严重威胁。准确测定水中总铬含量，对于水质评估、污染防控以及保障公众健康具有关键意义。

在众多检测方法中，二苯碳酰二肼分光光度法因操作简便、灵敏度高、成本较低等优势，成为水中总铬检测的常用方法。在实际检测过程中，该方法易受到多种因素干扰，导致检测结果出现偏差。深入研究这些影响因素，对于优化检测流程、提高检测精度具有重要的现实意义。

2 实验部分

2.1 实验原理

在酸性介质中，水样加入高锰酸钾消解后，将三价铬氧化为六价铬，加入尿素消耗未反应的高锰酸钾，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，而过量的亚硝酸钠又被尿素分解。二苯碳酰二肼中的特定基团与六价铬发生络合反应，生成紫红色络合物。该络合物在 540nm 波长处有最大吸收峰，通过测量吸光度，并与标准曲线对比，可实现对水中总铬含量的定量分析。

2.2 实验仪器与试剂

- (1) 实验仪器
- (2) 可见分光光度计，用于测量溶液吸光度；
- (3) 电热板，用于加热消解水样；

2.3 实验试剂

- (1) 磷酸 (1+1)：维持反应所需 PH；
- (2) 氢氧化钠溶液 0.2% (m/V)：维持反应所需 PH；
- (3) 高锰酸钾溶液 4% (m/V)：作为氧化剂；
- (4) 铬标准贮备液：用于配制标准曲线；
- (5) 尿素溶液 20% (m/V)：用于反应过程中的中间处理；
- (6) 亚硝酸钠溶液 2% (m/V)：用于反应过程中的中间处理；
- (7) 二苯碳酰二肼溶液：作为显色剂。

2.4.实验步骤

标准曲线绘制：移取 25mL 0.1000g/L 铬标准储备液于 500mL 容量瓶中，摇匀定容，得到 5.00mg/L 铬工作液，分别移取不同体积的工作液于 7 个 50mL 容量瓶中，向各标准溶液中依次加入适量的硫酸、磷酸调节酸度，再加入一定量的高锰酸钾溶液，在电热板上加热消解，使三价铬完全氧化为六价铬。待溶液冷却后，加入适量尿素，再逐滴加入亚硝酸钠溶液，除去过量的高锰酸钾。最后，加入 2mL 二苯碳酰二肼显色剂，定容后摇匀，在 540nm 波长处测量吸光度，以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

样品检测：取适量水样，按照与标准曲线绘制相同的步骤进行消解、氧化、除锰、显色等操作，测量吸光度，根据标准曲线计算水样中总铬含量。

3 水中总铬检测的影响因素分析

3.1 标准曲线浓度选择的影响

分光光度法分析中最终未知物浓度由标准物质浓度和各点的吸光度拟合出曲线后再在曲线中根据测定吸光度得到未知物浓度，因此标准曲线的准确绘制是结果测定结果准确的基础。分光光度计绘制标准曲线的相关线性 R² 直观反映了数据点与拟合直线的拟合程度，对测定结果的准确性、可靠性及适用性具有关键影响。

根据数据分析在总铬测定的曲线绘制时，曲线浓度在浓度越高吸光度差值越大造成曲线线性降低，这可能与分光光度法依赖显色反应生成稳定化合物，若高浓度下反应体系达到平衡限制，显色剂不足或反应不完全，会导致吸光度无法随浓度线性增加。具体见表 1

表 1 不同浓度曲线相关线性

浓度 (ug/mL)							R ²
0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
0.0004	0.0813	0.1639	0.3223	0.4803	0.6308	0.7824	0.99980
浓度 (ug/L)							R ²
0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	
0.0002	0.0846	0.1642	0.327	0.4847	0.6406	0.7952	0.99986
浓度 (ug/L)							R ²
0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
0.0003	0.0836	0.1673	0.329	0.409	0.4899	0.653	0.99997
浓度 (ug/L)							R ²
0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
0.0001	0.0835	0.1678	0.3305	0.4105	0.4911	0.6579	0.99996

3.2 样品 PH 的影响控制

样品酸度对总铬检测过程中的氧化反应和显色反应均有显著影响。不同总铬测定方法对 pH 有特定要求。如二苯碳酰二肼分光光度法，该方法测定的是六价铬，需先将水样中三价铬氧化为六价铬，再与显色剂反应。氧化过程通常在酸性条件（pH 1-2）下用高锰酸钾等强氧化剂进行，以保证三价铬完全氧化；反应生成的紫红色络合物在 pH 5-8 范围内显色稳定，若 pH 超出此范围，显色反应受抑制，吸光度降低，影响测定准确性。在氧化阶段，适当的酸度有助于高锰酸钾将三价铬充分氧化为六价铬。若酸度不足，高锰酸钾的氧化性减弱，可能导致三价铬氧化不完全，使检测结果偏低。而酸度太高，可能会使高锰酸钾分解，同样影响氧化效果。

3.3 显色时间对检测结果的影响

显色反应是二苯碳酰二肼分光光度法检测水中总铬的关键步骤。在实验过程中，固定其他条件不变，选择将 0.5ug/mL 测定的样品分别在加入二苯碳酰二肼后不同时间测定其吸光度变化研究显色时间对吸光度的影响。

表 2 不同显色时间吸光度变化

时间(min)	2	4	6	8
吸光度	0.3411	0.3652	0.3793	0.3892
时间(min)	10	15	20	30
吸光度	0.4128	0.4125	0.4124	0.4125

结果表明，显色反应初期，随着时间延长，吸光度逐渐增大。这是因为六价铬与二苯碳酰二肼的反应需要一定时间来达到平衡，生成足够量的紫红色络合物。在同样环境温度下，显色后 10min，吸光度达到最大值。此后，在 5-20min 内，吸光度保持相对稳定。但稍有降低趋势后，由于紫红色络合物可能发生分解或其他副反应，吸光度会逐渐下降。这一现象与显色反应规律相符。

因此，在实际检测中，应严格控制显色时间在 10min 进行吸光度测量，以确保检测结果的准确性和稳定性。在显色完成后迅速进行比色操作，减少时间误差对检测结果的影响。

4 尿素加入情况的影响

4.1 尿素加入量的影响

在国标方法中，采用酸性高锰酸钾氧化法将三价铬氧化为六价铬后，需加入尿素和亚硝酸钠来消除过量高锰酸钾的影响。尿素的主要作用是亚硝酸钠反应，防止亚硝酸钠过量还原六价铬，从而影响检测结果。实验发现，当尿素加入量不足时，无法完全消耗过量的亚硝酸钠，多余的亚硝酸钠会将部分六价铬还原为三价铬，导致检测结果偏低。而当尿素加入量过多时，可能会引入新的干扰，例如改变溶液的离子强度，影响显色反应的进行，同样对检测结果产生不利影响。

因此，在实验中需准确控制尿素的加入量。一般可根据高锰酸钾的用量，通过计算和实验摸索，确定合适的尿素加入量。通过多次实验验证，确定最佳尿素加入量，以保证既能完全消除亚硝酸钠的影响，又不引入新的干扰。

4.2 气泡产生的影响

在加入尿素和亚硝酸钠的过程中，若操作不当，容易产生大量气泡。这些气泡会在比色管中形成气液界面，干扰光线的传播，导致吸光度测量出现偏差。一方面，气泡会散射光线，使透过溶液到达检测器的光强度减弱，从而使测量得到的吸光度偏高。另一方面，气泡的存在可能会影响溶液的均匀性，导致局部浓度不均匀，进一步影响显色反应的一致性，使检测结果的重复性变差。

为减少气泡的产生，在加入试剂时应缓慢滴加，并轻轻摇匀。可采用细长滴管，将试剂沿比色管壁缓慢加入，避免试剂直接冲击溶液产生大量气泡。若不慎产生较多气泡，可将比色管静置一段时间，待气泡自然逸出后再进行吸光度测量。

4.3 显色剂的保存对检测结果的影响

二苯碳酰二肼显色剂的稳定性对检测结果的准确性至关重要。显色剂在保存过程中,若受到光照、温度、湿度等因素影响,可能会发生分解、氧化等反应,导致其有效成分含量降低,从而影响显色效果。实验发现,长期暴露在光照下的显色剂,颜色会逐渐变深,这是由于显色剂发生了光化学反应,部分有效成分被破坏。在高温环境下保存的显色剂,其分解速度加快,使用这样的显色剂进行检测,会使吸光度明显降低,检测结果不准确。而在常温下保存也会随着时间增加造成显色剂的显色能力有所改变。

表3 显色剂 22℃保存时间吸光度及线性变化

2h	浓度 (ug/L)							R2
	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
	0.0005	0.0855	0.1698	0.3325	0.4125	0.4931	0.6614	
4h	浓度 (ug/L)							R2
	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
	0.0001	0.0832	0.1675	0.3302	0.4102	0.4908	0.6576	
8h	浓度 (ug/L)							R2
	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
	0.0002	0.0786	0.1599	0.3165	0.399	0.4758	0.6386	
16h	浓度 (ug/L)							R2
	0	0.1	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8	
	0.0002	0.0686	0.1499	0.3065	0.389	0.4658	0.6286	

结果显示随着在常温下保存时间越长吸光度会逐渐降低并且最终影响显色,使线性有所变化。

因此为保证显色剂的稳定性,应将其保存在棕色试剂瓶中,置于阴凉、干燥处,避免光照和高温,必要时需要在4℃冷藏保存,使用前放至室温使用。同时,应根据实验用量,合理配制显色剂,尽量减少长时间存放,尽量保存在冰箱中。对于已开封使用的显色剂,应尽快使用完毕,若需保存,可在瓶

口处密封一层保鲜膜,减少与空气的接触,防止氧化。在每次使用显色剂前,应观察其颜色和状态,若发现有明显变化,应重新配制。

5 煮沸状态的影响

在水样消解过程中,煮沸状态对氧化效果有重要影响。采用高锰酸钾氧化法时,需将水样在电热板上加热煮沸一段时间,使三价铬充分氧化为六价铬。若煮沸温度过低或时间过短,氧化反应不完全,三价铬无法完全转化为六价铬,导致检测结果偏低。相反,若煮沸温度过高或时间过长,可能会使溶液过沸或者某些成分挥发或发生其他副反应,同样影响检测结果。

表4 不同温度时间下样品加标回收情况

工作任务	不沸腾低温消解至水样剩余 20mL	保持微沸消解至水样剩余 20mL	保持高温沸腾消解至水样剩余 20mL
样品平均质量/m	23.431		
加标质量/m	10	10	10
吸光度	0.4389	0.4426	0.4413
样品加标质量/m	33.252	33.526	33.426
加标回收率/%	98.21	100.95	99.95

试验表明在样品不完全沸腾时样品回收率低,而煮沸状态在没有样品喷溅情况下加标回收率变化不大。因此应严格控制煮沸条件,准确设定加热温度,一般将温度控制在溶液微沸状态较为适宜。同时,根据水样体积和性质,合理确定煮沸时间。

6 总结

本研究系统分析了水中总铬检测过程中标准曲线浓度的选择、溶液 PH、显色时间、尿素加入情况、显色剂保存以及煮沸状态等因素对检测结果的影响。通过试验探究此项实验中的各项影响因素,通过对这些影响因素的有效控制,可显著提高水中总铬检测的准确性和可靠性,为水质监测和环境保护提供有力的数据支持。未来研究可进一步探索更多复杂水样中总铬检测的影响因素及优化方法,以及开发更高效、准确的检测技术。

参考文献:

- [1] 水质总铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法:GB 7466[S].
- [2] 水质六价铬的测定二苯碳酰二肼分光光度法:GB 7467[S].
- [3] 李金城.苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬及其影响因素.节能环保.(2016)19—0003—03.
- [4] 晋丽丽,王淇.测定水中六价铬显色剂配制方法的改进[J].甘肃环境研究与监测,2003,16(9):82-83.
- [5] 张冬云.测定水中六价铬分析方法的改进[J].内蒙古环境保护 2006,18(2):39-40.