

SKALAR 连续流动分析仪测定水中六价铬

崔钊¹, 高明¹, 王鹏², 李君霞¹, 刘芬¹

(1. 黄河流域水环境监测中心, 河南郑州 450004; 2. 黄河勘测规划设计有限公司, 河南郑州 450003)

摘要 [目的] 探寻有效、简便、准确的水中六价铬含量测定方法。[方法] 对标准样品和实际样品进行对比分析, 验证 SKALAR 连续流动分析仪测定水中六价铬含量的准确性和精密性。[结果] 该方法测定水中六价铬含量的线性关系、灵敏度、准确度、精密度和加标回收率等指标均可满足试验测定要求。[结论] 该方法快速、准确、可靠, 是测定水中六价铬含量的有效方法。

关键词 六价铬; 水质监测; 连续流动分析仪

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)28-0057-02

The Determination of Hexavalent Chromium in Water with SKALAR Automatic Continuous Flow Analyzer

CUI Ke¹, GAO Ming¹, WANG Peng² et al (1. Yellow River Basin Water Environment Monitoring Center, Zhengzhou, Henan 450004; 2. Yellow River Engineering Consulting Co., Ltd., Zhengzhou, Henan 450003)

Abstract [Objective] To find effective, simply and accurate determination method of hexavalent chromium content in the water. [Method] Via comparative analysis between standard samples and realistic samples, the measurement precision and accuracy of SKALAR automatic continuous flow analyzer to hexavalent chromium content in the water were verified. [Result] When using this method to determine hexavalent chromium in water, linear relationship, sensitivity, accuracy, precision and addition standard recovery all met the requirements of experimental determination. [Conclusion] The method was rapid, accurate and reliable. It provided an effective method to determine the content of hexavalent chromium in water.

Key words Hexavalent chromium; Water quality monitoring; Continuous flow analyzer

六价铬是一种较常见的水污染物, 工业电镀、制革以及制铬酐等的工业废水中均含有六价铬。与三价铬相比, 六价铬对人的毒害性更强, 其致癌危害是三价铬的 100 倍以上。因此, 六价铬一直被作为水环境监测中的重要指标^[1]。水中六价铬的测定方法有二苯碳酰二肼分光光度法、催化动力学光度法、离子色谱法等^[2], 其中较为常用的是二苯碳酰二肼分光光度法。但传统方法操作步骤冗长、繁琐耗时, 所需化学试剂和样品量较多, 不能满足大批量样品的测定, 难以对水体进行实时监测^[3-4]。SKALAR 连续流动分析仪可直接测定水中六价铬, 该方法将经典的化学分析方法应用通过计算机软件进行控制, 自动完成每一个样品的分析测定, 使实验室工作基本达到自动化。基于此, 笔者通过对标准样品和实际样品进行分析来验证 SKALAR 连续流动分析仪测定水中六价铬含量的准确性和精密性, 旨在为 SKALAR 连续流动分析仪的推广应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器 测定仪器为 SKALAR SAN⁺⁺ 5000 型连续流动分析仪(荷兰 SKALAR 公司生产)。

1.2 主要试剂

1.2.1 1 mg/L 六价铬标准液。称取 0.282 8 mg 经 120 °C 烘干 2 h 于干燥器中冷却的重铬酸钾(K₂Cr₂O₇, 优级纯), 用蒸馏水溶解后, 移入 1 L 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

1.2.2 二苯碳酰二肼溶液。将二苯碳酰二肼溶于 200 mL 异丙醇中, 再将 80 mL 浓度为 95% ~ 97% 的硫酸加入 600 mL 蒸馏水中, 然后将硫酸溶液小心地加入异丙醇溶液中, 用蒸馏水定容至 1 L, 加入 Brij35 并混匀^[5]。

1.3 方法原理 样品在酸性环境中, 六价铬与二苯碳酰二肼形成一种紫红色络合物, 于 550 nm 处测定吸光度值。

1.4 测定方法

1.4.1 参数设置。样品时间: 90 s; 冲洗时间: 100 s; 空气时间: 1 s。

1.4.2 测定步骤。①依次打开主电源、数模转换器电源、计算机和打印机电源、取样器电源, 并对取样针进行清洗; ②合上蠕动泵盖, 压下空气泵压杆; ③打开 SA1500 手动冲洗阀, 通蒸馏水冲洗管路 15 min; ④连接好试剂管路, 关闭 SA1500 手动冲洗阀通试剂 25 min; ⑤双击打开 FLOWACCESS 程序, 激活系统观察基线走势, 待基线稳定后, 编辑样品表; ⑥对应所编辑的样品表在取样器上按顺序放入样品, 设定取样器上样品数, 取样时间定为 90 s, 清洗取样针时间为 100 s, 空气注入时间为 1 s; ⑦在 FLOWACCESS 程序工具栏双击“START”指令, 输入测试文件名称和保存路径, 打开取样器上“START”按键, 开始分析; ⑧分析完毕打开冲洗阀, 通蒸馏水冲洗管路 30 min 以上; ⑨在计算机上进行数据计算分析和结果报表打印。流动注射分析流程如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 标准曲线 取 6 个 100 mL 容量瓶, 分别加入浓度为 1 mg/L 的六价铬标准液 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00 mL, 用蒸馏水稀释至 100 mL, 使其浓度分别为 0、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10 mg/L。开机分析, 根据峰高绘制标准曲线。标准曲线见图 2。结果表明: 六价铬的标准曲线线性非常好, 相关系数达到 0.999 9。

2.2 方法检出限 根据美国 EPASW-846 中规定方法检出限: MDL = 3.143 δ (δ 重复测定 7 次), 将 0.060 mg/L 的六价铬标准溶液重复测定 7 次, 经计算, 流动注射方法的检出限 MDL = 0.003 mg/L。

作者简介 崔钊(1984 -), 女, 河南济源人, 工程师, 硕士, 从事水质监测工作。

收稿日期 2016-07-25

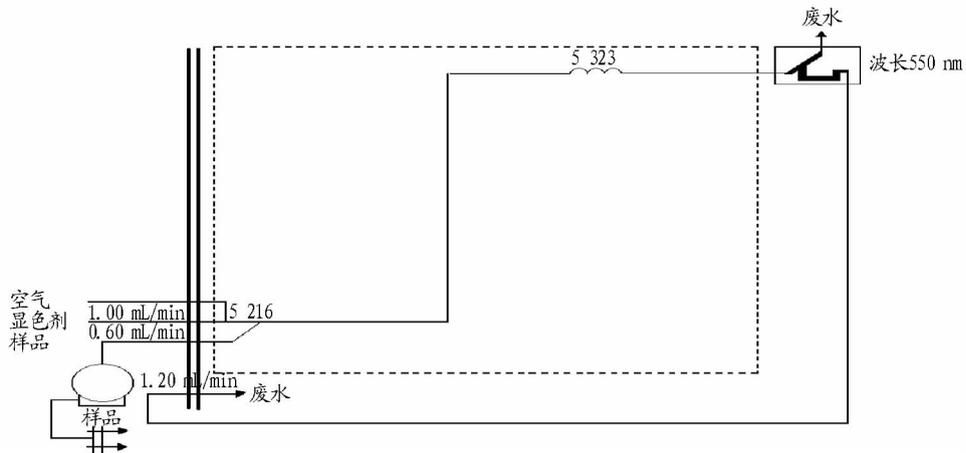


图1 流动注射分析流程

Fig.1 Flow injection analysis process

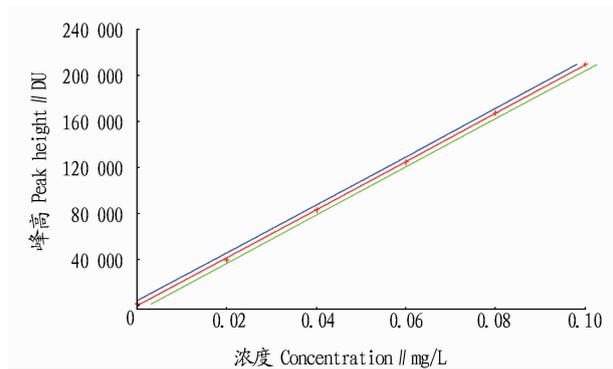


图2 六价铬分析的标准曲线

Fig.2 Standard curve of hexavalent chromium analysis

2.3 精密度 分别取0.020、0.040和0.060 mg/L六价铬标

准溶液,重复测定6次,结果表明:相对标准偏差均在5.00%以内(表1)。

2.4 准确度 测定从环境保护部标准样品研究所购置的批号为203340环境标准样品,标准值为 (54.9 ± 3.2) $\mu\text{g/L}$ 。测定结果表明:6次重复的平均值为54.6 $\mu\text{g/L}$,相对误差为0.55%,可见流动注射方法准确度高。

2.5 加标回收试验 分别对若干个黄河支流水样进行加标分析,结果表明:加标回收率在96%~104%(表2)。

2.6 对比分析 分别用流动注射分析法和国标法(GB/T 7467—1987)分析测试从水利部水环境监测评价研究中心所购置的批号为151218和150110的标准样品,分析结果见表3。由表3可知,2种方法比对测定的相对偏差在0.63%~1.20%,结果令人满意。

表1 精密度测定结果

Table 1 Results of precision measurement

六价铬标准溶液 Standard solution of hexavalent chromium//mg/L	测定结果 Measurement results//mg/L						相对标准偏差 Relative standard deviation//%
	I	II	III	IV	V	VI	
0.020	0.019	0.020	0.021	0.019	0.020	0.020	3.80
0.040	0.039	0.039	0.041	0.042	0.040	0.039	3.16
0.080	0.081	0.080	0.079	0.078	0.080	0.079	1.32

表2 加标回收试验结果

Table 2 Results of addition standard recovery test

水样编号 Water sample No.	测定值 Measured value//mg/L	加标量 Addition standard amount//mg/L	加标后测定值 Measured value after addition standard//mg/L	回收率 Recovery rate//%
①	0.003	0.050	0.054	102
②	0.004	0.050	0.052	96
③	0.002	0.050	0.053	102
④	0.003	0.050	0.053	100
⑤	0.004	0.050	0.056	104
⑥	0.003	0.050	0.054	102

治或综合防治方法。上游采用属于长期防治的生物法,下游采用物理或化学防治方法。每种控制方法都有其最佳的适用范围,鉴于水葫芦极强的种群恢复和扩散能力,单独使用物理、生物或化学防治方法都难以取得快速、持久的控制效果,因此应采用综合治理对策,如郑西华等^[24]研究得出一定数量的水葫芦象甲和适量除草剂协同作用控制效果显著。

5 结语

水葫芦在我国许多河道泛滥成灾,尤以珠江、长江中下游及东南沿海诸河最为严重,对水体动力状态、生态系统、环境质量和社会经济等方面造成一定影响。目前,水葫芦的入侵风险性尚处于可控状态,已有一些开发利用方法及治理与防控对策,但这些对策各有利弊,诸多趋利避害防控技术尚待完善。目前的研究多针对水葫芦在污水治理方面的应用,对其净化机理有待进一步研究,如何有效地控养水葫芦是必须解决的问题。水葫芦的开发利用与治理应当力求科学化,尽量避免实际操作过程中的盲目性,以达到迅速、高效、低廉和可持续的防控目的。

参考文献

- [1] OGUTU-OHWAYO R, HECKY R E, COHEN A S, et al. Human impacts on the African Great Lakes[J]. Environmental biology of fishes, 1997, 50: 117-131.
- [2] 陈璐. 基于生态位模型的凤眼莲分布区预测分析[D]. 济南: 山东师范大学, 2015.
- [3] 赵月琴, 卢剑波. 浙江省主要外来入侵种的现状及控制对策分析[J]. 科技通报, 2007, 23(4): 487-491.
- [4] 黄本胜, 徐红辉. 水葫芦灾害及其水生态修复功能[J]. 广东水利水电, 2008(3): 1-3, 11.
- [5] 王琪, 钱宝, 卞俊杰, 等. 汉江下游水葫芦应急调查研究[J]. 现代农业科技, 2016(3): 230-232, 241.
- [6] YANG S Y, YU Z W, SUN W H, et al. Isolation and identification of anti-algal compounds from root system of water hyacinth[J]. Acta phytophysiological sinica, 1992, 18(4): 399-402.
- [7] VELASCO-ESCUADERO M, CORTES-MALDONADO. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) effect on fish (*Oreochromis niloticus*) production in warm water fed ponds[C]//From discovery to commercialization. Oostende: European Aquaculture Society, 1993: 282.

- [8] 张志勇, 郑建初, 刘海琴, 等. 凤眼莲对不同程度富营养化水体氮磷的去除贡献研究[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 152-157.
- [9] DA L J, CHEN M. Heavy metal content in different parts of *Eichhornia crassipes* and adsorption of its root system[J]. Shanghai environmental sciences, 2003, 22(11): 765-767.
- [10] QIU G, LIN S M, CHEN S J. Biosorption of methylene Blue Dye (MB) in wastewater by dried *Eichhornia crassipes* Solms. Biomass[J]. Technology of water treatment, 2012, 38(11): 39-42, 46.
- [11] LIU J W, LIN F K, WANG Y. Experimental studies of adsorption of naphthalene on roots of *Eichhornia crassipes* Solms[J]. Environmental science and technology, 2003, 26(2): 435-437.
- [12] 宋任彬, 杨璇, 何锋, 等. 水葫芦控制性种养技术研究[J]. 环境科学导刊, 2011, 30(4): 5-7, 16.
- [13] 秦红杰, 张志勇, 刘海琴, 等. 滇池外海规模化控养水葫芦局部死亡原因分析[J]. 长江流域资源与环境, 2015, 24(4): 594-602.
- [14] 崔烨, 田兴山, 岳茂峰, 等. 水葫芦在广东省的发生危害及治理概况[C]//中国植物保护学会杂草学分会. 第十二届全国杂草科学大会论文集摘要集. 太原: 中国植物保护学会杂草学分会, 2015: 2.
- [15] 史新泉, 叶水英, 曾海龙. 水葫芦生物入侵的危害、防治及其开发利用[J]. 景德镇高专学报, 2011, 26(4): 42-43.
- [16] 周文兵. 凤眼莲及其资源化利用研究进展[J]. 华中农业大学学报, 2005, 24(4): 423-428.
- [17] 杨海, 刘华, 王芳宇, 等. 不同水葫芦饲料配比对攸县麻鸭生产性能的影响[J]. 广东农业科学, 2014(5): 170-172.
- [18] 白云峰, 朱江宁, 严少华, 等. 水葫芦青贮对肉鹅规模养殖效益的影响[J]. 中国家禽, 2011, 33(7): 49-52.
- [19] 白云峰, 周卫星, 严少华, 等. 水葫芦青贮条件及水葫芦复合青贮对山羊生产性能的影响[J]. 动物营养学报, 2011, 23(2): 330-335.
- [20] 杜静, 常志州, 叶小梅, 等. 水葫芦粉碎程度对脱水效果影响的中试[J]. 农业工程学报, 2012, 28(5): 207-212.
- [21] 王岩, 张志勇, 张迎颖, 等. 一种新型水葫芦脱水方式的探索[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(10): 286-288.
- [22] 蔡莹, 段文刚, 杨伟. 江河湖泊水库水葫芦水力综合治理研究[C]//中国水利技术信息中心. 2015 第七届全国河湖治理与水生态文明发展论坛论文集. 广州: 中国水利技术信息中心, 2015: 5.
- [23] 孙超, 陈振楼, 毕春娟, 等. 黄浦江上游水源保护区不同河段水葫芦最佳治理对策[J]. 杂草科学, 2008(3): 14-17.
- [24] 郑西华, 傅建伟, 尤民生. 除草剂与水葫芦象甲的协同控制作用[J]. 华东昆虫学报, 2009, 18(2): 112-117.

(上接第 58 页)

表 3 流动注射法与国标法比对结果

Table 3 Comparison results of flow injection method and national standard method

样品批号 Sample batch No.	标准值 Standard value//mg/L	流动注射法 Flow injection method mg/L	国标法 National standard method mg/L	相对偏差 Relative deviation %	相对偏差允许值 Allowable value of relative deviation//%
151218	0.162 ± 0.008	0.159	0.161	0.63	≤ ± 10
150110	0.243 ± 0.012	0.240	0.246	1.20	≤ ± 10

3 结论

通过试验测试可以看出, SKALAR 连续流动分析仪测定水中六价铬含量的检出限、精密性、准确度等均能满足实际样品需求,并且与国标方法相比,两者的分析结果相对偏差较小。该方法分析速度达 40 个/h,在大批量试验样品的分析过程中,其具有明显的优势,可大大提高工作效率、减少人为因素的干扰及减轻分析者的劳动强度。

参考文献

- [1] 党丽妮. 环境监测水中六价铬的测定研究[J]. 科技创新导报, 2011(2): 126.
- [2] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.
- [3] 霍瑞娜, 古德宁, 马红磊. 水中六价铬的测定方法研究进展[J]. 科技创新与应用, 2015(31): 84-85.
- [4] 严利民, 胡文武. 离子色谱法测定水中六价铬[J]. 中国热带医学, 2007, 7(1): 87-88.
- [5] 荷兰 SKALAR 公司. 间隔流动分析仪操作分析说明书[Z].