

分光光度法测定铀矿冶 废水中微量总铬和六价铬

曹希寿 李桂榛

(中国原子能科学研究院, 北京)

本法采用二苯碳酰二肼试剂在酸性条件下与六价铬反应, 生成二苯碳酰二肼铬, 化合物呈紫红色。在波长540nm处有最大吸收峰。对总铬测定则采用高锰酸钾氧化, 使铬全部转化为六价, 然后再与二苯碳酰二肼反应。实验在大量钙、镁、硫酸根、硝酸根、铵根, 以及PPm级的砷、铅、镉、汞、铝、铜、铁、锰、硅、氟等离子存在下测定铬无干扰。测定铬范围为0.020—0.200 mg/l, 精密度 $\pm 5\%$ 。样品重加回收率95—105%, 对样品稍加处理便能测定, 方法简便。

关键词 铬, 分光光度法, 铀, 废水。

一、前言

铀矿冶废水是开采和浓集铀生产过程中产生的废水。为了保护人们健康和环境, 国家要求对废水进行处理后, 达到规定水平以下才能外排, 所以对于外排废水中汞、铅、镉、铬、砷五大毒物需严格监测和控制。

本文提供对铀矿冶废水中总铬和六价铬的测定方法。本法采用二苯碳酰二肼比色法, 这是一种既经典而灵敏度高的方法^[1, 2]。虽然原子吸收光谱法测定铬的灵敏度也高^[3], 但原子吸收法的设备费高, 小型厂矿实验室还未普及。我们改进了北京市环境保护监测中心推荐的操作步骤^[4], 并将其移植到我们的样品体系, 作了系统的方法研究。还对各种共存离子进行了影响试验, 建立了测定本样品的操作规程。

二、实验部分

1. 仪器设备和试剂

(1) **仪器设备** 751型分光光度计(上海分析仪器厂); 玻璃三角瓶, 100—125ml; 比色管, 50ml; 玻璃珠, 直径3—4mm。

(2) **试剂** 所配的各化学试剂除指出纯度外, 其余均采用优级纯或分析纯。

H_2SO_4 : 1:1; 1:9; 0.5mol/l。

H_3PO_4 : 1:1。

1989年10月6日收到, 1989年12月1日收到修改稿。

2%亚硝酸钠水溶液,贮于棕色瓶中,放置在冰箱中(或者用时临时配制)。

20%尿素水溶液,贮于棕色瓶中。

6%高锰酸钾水溶液。

二苯碳酰二肼显色剂。称取0.200g二苯碳酰二肼,溶于100ml 95%乙醇中,不断搅拌,并加入400ml H_2SO_4 (1:9) 混匀,贮于棕色瓶中,于冷暗处保存。如果溶液已经变色,须重新配制。

铬标准溶液。称取0.2829g优级纯粉状重铬酸钾(称前应在烘箱内于110—120°C温度下烘2h),溶于蒸馏水中,并稀释至100ml,这时铬的浓度为1000mg/l。用时再稀释到1mg/l。

2. 测定六价铬的标准曲线及操作步骤

在7个50ml的比色管中,分别加入0, 1, 2, 4, 6, 8, 10ml浓度为1mg/l的铬标准溶液。并用蒸馏水稀释至标线,再在各管中分别加入2.5ml二苯碳酰二肼,混匀,放置10min后,进行比色测定。比色杯厚度为3cm,以试剂空白作参比,在540nm处测定,并将所测的吸光度与对应浓度作标准曲线,如图1曲线1所示。

3. 总铬的标准曲线及操作步骤

在7个100ml的三角瓶中分别加入0, 1, 2, 4, 6, 8, 10ml浓度为1mg/l的铬标准溶液,并用蒸馏水稀释至50ml。再在各瓶中分别加入6粒玻璃珠,各加0.5ml的0.5mol/l H_2SO_4 , 0.5ml H_3PO_4 (1:1), 3—4滴6% $KMnO_4$ (至红色不消退), 加热煮沸,直到体积约20ml。取下冷却,冷却后向各瓶中加入1ml 20%尿素溶液,用滴管加2%亚硝酸钠溶液,每加1滴都充分摇动,直到紫色刚退去。待瓶中不再冒气泡,将溶液转入50ml比色管中,用蒸馏水稀释至标线。各管中加入2.5ml二苯碳酰二肼溶液,立刻充分摇动,放置10min后测定,用3cm厚比色杯。选择540nm作吸收波长,用试剂空白作参考,进行测定。用所测吸光度与对应的浓度作总铬的标准曲线,如图2所示。

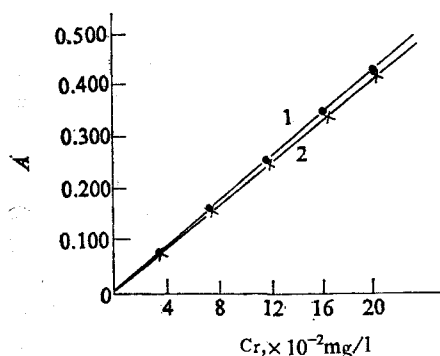


图1 Cr(VI) 的标准曲线和工作曲线
1——标准曲线;2——工作曲线。

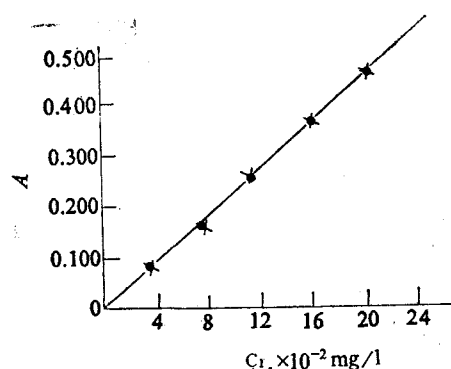


图2 总铬标准曲线和工作曲线。
×——标准曲线;●——工作曲线。

4. 条件试验

(1) 二苯碳酰二肼-Cr(VI)的吸收光谱 图3是用751型分光光度计测定二苯碳酰二肼-

Cr(VI) 的吸收光谱图,从谱图可知络合物的最大吸收峰在540nm处。因此我们选用此波长作为测量吸收波长。

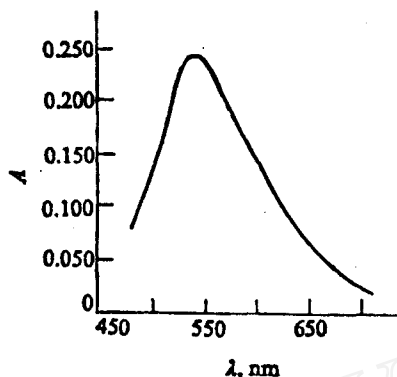


图3 二苯碳酰二肼-Cr(VI) 吸收光谱图

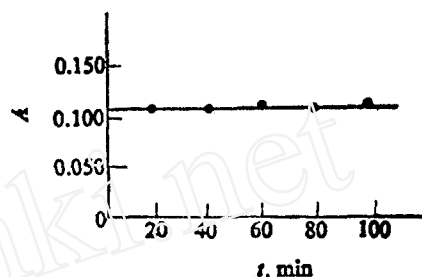


图4 二苯碳酰二肼-Cr(VI) 的稳定性

(2) **络合物稳定性** 图4为二苯碳酰二肼-Cr(VI) 的时间稳定性试验。从图4可知络合物经100min后吸光度仍然不变,说明生成的络合物在该时间范围内是稳定。

(3) **酸度对络合物吸光度的影响** 图5给出了溶液中酸度对络合物吸光度的影响。从图5可知,溶液中酸度从0.05—0.2mol/l变化时,对络合物颜色没有影响。所以本法选用0.1mol/l酸度作络与二苯碳酰二肼反应的酸度为宜。

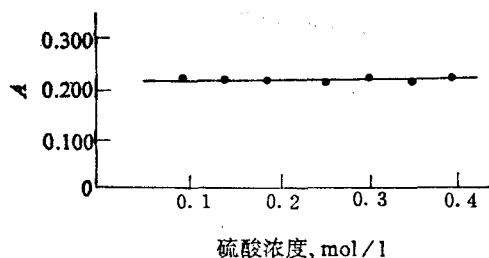


图5 溶液中酸度对络合物吸光度的影响

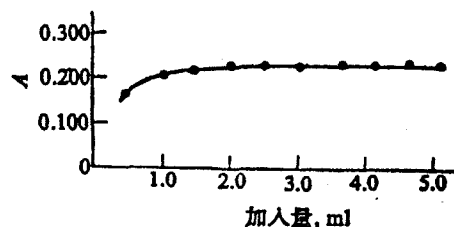


图6 二苯碳酰二肼用量对显色反应的影响

(4) **二苯碳酰二肼用量试验** 图6为二苯碳酰二肼用量对显色的影响。从图6结果可知,二苯碳酰二肼用量在1.5—5ml时对络合物显色反应无影响。本法操作中选用2.5ml。

(5) **共存离子对测定铬的影响** 进行了干扰离子影响试验,其结果列入表1。

(6) **人工模拟样品及工作曲线制备** 按表1所列将各杂质离子混合在一起,并用浓氨水调节pH=8,静置过夜,用定量滤纸过滤,取滤液为底液,加入标准铬。按前面作标准曲线的操作步骤,分别作总铬和六价铬的工作曲线,结果分别示于图1曲线2和图2上。从图1和图2中可以看到标准曲线与工作曲线的斜率基本一致。因此标准曲线可以代替工作曲线进行铬的定量测定。

三、结 果

1. **方法精密度** 使用人工模拟样品,作总铬和六价铬的精密度试验,结果列入表2。用相对标准偏差统计表示本方法精密度为±5%。

表1 共存离子的影响*

干 扰 物 质	加 入 形 式	加入量, mg/l	测得铬量, mg/l	相对偏差, %
Ca	Ca(NO ₃) ₂	1000	0.103	+ 3
Mg	MgSO ₄	1500	0.102	+ 2
NH ₄ ⁺	NH ₄ NO ₃	500	0.101	+ 1
SO ₄ ²⁻	MgSO ₄	6000	0.102	+ 2
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂	3000	0.102	+ 2
Hg	HgCl ₂	0.1	0.99	- 1
Cu	Cu(NO ₃) ₂	1.0	0.100	0
Pb	Pb(NO ₃) ₂	0.5	0.99	- 1
Cd	CdCl ₂	0.5	0.99	- 1
As	Na ₂ AsO ₃	2.5	0.99	- 1
Mn	MnSO ₄	10	0.104	+ 2
F ⁻	NaF	10	0.101	+ 1
Si	Na ₂ SiO ₃	10	0.101	+ 1
Al	KAl(SO ₄) ₂	4	0.103	+ 3
煤油-三辛胺		2	0.101	+ 2
Fe	FeCl ₃	1.0	0.98	- 2
U	UO ₂ (NO ₃) ₂	1.0	0.101	+ 1

* 每次加入铬均为0.100mg/l.

表2 测定总铬和六价铬方法精密度

测定对象	加入铬量, mg/l	测 得 铬 量, mg/l			平均值±σ, mg/l	相对标准偏差, %
六 价 铬	0.020	0.019	0.021	0.019	0.020	± 5
		0.020	0.021	0.020	± 0.0011	
	0.100	0.098	0.104	0.102	0.101	± 2
		0.100	0.102	0.099	± 0.002	
	0.200	0.199	0.197	0.201	0.201	± 2
		0.207	0.197	0.202	± 0.004	
总 铬	0.020	0.021	0.020	0.020	0.020	± 4
		0.019	0.020	0.021	± 0.0008	
	0.100	0.121	0.121	0.118	0.120	± 1
		0.121	0.122	0.119	± 0.0012	
	0.200	0.199	0.198	0.196	0.200	± 1
		0.202	0.203	0.201	± 0.002	

2. 样品分析 取铀矿冶废水水样,先用定量滤纸过滤,滤去水样中的固体渣质。用浓氨水调节其滤液pH值至中性。分别取50ml处理水样按测总铬和六价铬的操作步骤,分别测定。测出的吸光度从标准曲线上查出对应的铬浓度。即为水样的铬浓度。本法测定铬的灵敏度很高。如果水样中铬浓度高(超出标准曲线范围),可以取小于50ml的样品量,然后用蒸馏水补足到50ml体积后,再按操作步骤进行测定。测出的浓度乘以稀释倍数,即为水样中的浓度。样品重加回收率试验结果列入表3。

表3. 样品分析和回收率

样品分析铬量, mg/l	重加铬量, mg/l	回收铬量, mg/l		平均值 $\pm \sigma$, mg/l	回收率, %
矿冶厂水样 六价铬 < 0.0200	0.020	0.018	0.019	0.019 $\pm$ 0.006	95 $\pm$ 3
		0.019	0.019		
		0.020	0.019		
矿冶厂水样 总铬 < 0.020	0.020	0.019	0.019	0.020 $\pm$ 0.0009	100 $\pm$ 5
		0.020	0.021		
		0.020	0.021		
矿冶厂水样 总铬 < 0.020	0.120	0.114	0.116	0.116 $\pm$ 0.0014	97 $\pm$ 2
		0.115	0.118		
		0.116	0.115		

3. 样品预处理注意事项 在分析样品时, 可根据水样不同情况进行预处理。

(1) 水样无色, 有微量有机物, 铁量小于1ppm, 即使水样混浊, 可通过定量滤纸过滤, 调节pH值至中性, 即可按测铬的操作步骤进行。

(2) 如果水样有颜色, 但不与二苯碳酰二肼试剂反应, 可通过先测不加显色剂的水样的吸光度, 然后加以扣除。

(3) 水样中如果铁量很高, 例如高于100ppm, 则需用氢氧化锌共沉淀除去铁后再测定。锌盐沉淀剂制备和分离铁操作如下:

称取分析纯硫酸锌 (ZnSO_4) 8.05g, 溶于100ml的蒸馏水, 另取2.5g氢氧化钠于125ml蒸馏水中, 将两液合并、混匀, 即制得锌盐沉淀剂。

取含铁量高于100ppm的水样50ml盛于100ml的烧杯中, 滴加锌盐沉淀剂至pH9—10, 此时产生了大量 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 并将形成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀载带下来, 用定量滤纸将沉淀滤去, 取清液测定铬。

(4) 如果水样中存在大量有机物 (或者有机物颜色很深), 则要预先对样品中有机物进行破坏后再测定铬。破坏样品中大量有机物步骤如下:

取样品5—10ml, 加入5ml浓硝酸, 加热浓缩到10ml, 再加6ml浓硝酸和5ml浓硫酸加热到冒白烟, 溶液变成了无色透明, 即有机物全部破坏, 然后调pH值至中性。

4. 小结 本法测定铀矿冶废水中总铬和六价铬时, 方法简单, 设备费用低, 易于掌握, 结果可靠。样品中共存离子不影响铬的测定, 无须进行繁琐分离, 适用于基层厂矿使用。

参 考 文 献

- [1] 环境保护标准分析方法编写组, 环境监测标准分析方法, 北京, 城乡建设环境保护部环保局, 1983年, 第63页。
- [2] APHA-AWWA-WPCE, Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 14th Edition, 1975.
- [3] 王孝怀等, 原子吸收分光光度法测定水中总铬, 中国原子能科学研究院档案室, 1982年。
- [4] 北京环境保护监测中心, 北京市工业废水统一方法, (82) 环监字第52号, 北京, 1982年, 第131—141页。

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TOTAL CHROMIUM AND HEXAVALENT CHROMIUM IN WASTE WATER FROM THE URANIUM MINING AND HYDROMETALLURGICAL MILL

CAO XISHOU LI GUIZHEN

(China Institute of Atomic Energy, P.O.Box 275, Beijing)

ABSTRACT

Hexavalent chromium is determined by reaction with diphenylcarbazide in acid condition, producing a red violet color compound. There is a sharp absorbency at 540nm. If total chromium is to be determined, it is necessary to oxidize the Cr(III) to Cr(VI) by potassium permanganate before reacting with diphenylcarbazide. The concentration of Ca(II), Mg(II), SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ up to 500mg/l, and the concentration of As(V), Pb(II), Hg(II), Al(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Si(IV) and F^- up to 1mg/ml can be tolerated. The range of chromium from 0.02—0.200mg/ml can be determined. The precision of the method is $\pm 5\%$. The recovery of added standard sample is 95—105%.

Key words Chromium, Spectrophotometry, Uranium, Waste water.

~~~~~  
(上接第196页, Continued from p.196)

The adduct species are found to exist in the form of  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP} \cdot \text{N503}$  and  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP} \cdot \text{TOPO}$ . Synergism is interpreted as due to the expansion of the metal coordination sphere.

**Key words** Titration calorimetry,  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP} \cdot \text{N503}$ ,  $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot \text{TBP} \cdot \text{TOPO}$ .