

程海燕,杨鹏,韦宇颖. 二苯氨基脲分光光度法测定饮水机热罐中六价铬含量[J]. 净水技术,2022,41(1):162-165.

CHENG H Y, YANG P, WEI Y Y. Determination of Cr^{6+} in water of water drinker hot pot by diphenylcarbazide spectrophotometry[J].

Water Purification Technology, 2022, 41(1):162-165.



扫我试试?

二苯氨基脲分光光度法测定饮水机热罐中六价铬含量

程海燕,杨鹏,韦宇颖

(深圳安吉尔饮水产业集团有限公司,广东深圳 518108)

摘要 为了探讨饮水机热罐水中浸出六价铬的含量,采用快速测定六价铬含量的方法:二苯氨基脲分光光度法。试验中对样品进行平行处理并测定浸泡水中六价铬含量,评价热罐水中六价铬的浸出量。结果表明,使用该方法测定饮水机热罐中六价铬含量很稳定,曲线线性良好,线性回归方程为 $I=0.7612c+0.0025$, $R^2=0.99993$,饮水机中热罐浸出六价铬含量为 0.010 mg/L 。该法对输配水设备产品中浸出六价铬含量的测定具有一定的指导意义。

关键词 热罐 分光光度法 六价铬 输配水系统 饮水机

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2022)01-0162-04

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.01.025

Determination of Cr^{6+} in Water of Water Drinker Hot Pot by Diphenylcarbazide Spectrophotometry

CHENG Haiyan, YANG Peng, WEI Yuying

(Shenzhen Angel Drinking Water Industry Group Co., Ltd., Shenzhen 518108, China)

Abstract In order to study the content of hexavalent chromium released in hot pot water, a rapid method for the determination of hexavalent chromium was used. In the experiment, the samples were processed in parallel and the content of hexavalent chromium of processed water was determined. Results showed that the content of hexavalent chromium in the processed water was stable and the curve was linear. Linear regression equation was $I=0.7612c+0.0025$, $R^2=0.99993$. Result of the hexavalent chromium content extracted from the hot pot in water dispenser was 0.010 mg/L . Method has some guiding significance for the determination of hexavalent chromium of water in transportation and distribution pipeline system.

Keywords hot pot spectrophotometry hexavalent chromium water distribution and diversion system water drinker

热罐常用作饮水机中的加热内胆,其材质为不锈钢,罐体内表面镜面抛光处理,外壳体表面处理方式为镜面抛光磨砂面亚光处理。各进出管口工艺开孔与内罐体焊接处均采用翻边工艺圆弧过渡,光滑易清洗无死角,外表美观。热罐在饮水机中以水为加热介质,产生热能对罐内水进行加热用于生活饮用,具有清洗净度高、传热效率高的优点。不锈钢的主元素包含锰、铬、镍,这3种元素也是不锈钢“不

锈”的原因之一,为了保持不锈钢所固有的耐腐蚀性,不锈钢必须含有12%以上的铬。由于材质加工中不锈钢本身必须含有铬(总铬)用以防锈,在冶炼过程中会被还原为三价或零价铬,也存在浸出六价铬的风险。六价铬为吞入性毒物、吸入性极毒物,皮肤接触可导致敏感,更可能造成遗传性基因缺陷,吸入可致癌,对环境有持久危险性。因此,准确而快速地测定热罐浸出六价铬含量,并对其不确定度进行评估具有重要意义。目前,关于水中六价铬含量测定^[1]、地表水环境中六价铬的测定^[2]有相关文献介绍,但关于生活饮用水输配水设备及防护材料(饮水机)产品中浸出六价铬含量测定的相关文献极

[收稿日期] 2021-02-02

[作者简介] 程海燕(1988—),女,硕士,研究方向为饮水安全与健康研究,E-mail:731412500@qq.com。

少。因此,本文采用二苯氨基脲分光光度法测定饮水机热罐水中六价铬含量,对输配水设备产品的卫生安全测定具有重要的指导作用。

1 试验方法

1.1 试验原理

不锈钢生产工艺中的酸洗工艺很容易产生六价铬,长期浸泡在自来水中也很容易和自来水中的次氯酸反应产生六价铬。在酸性溶液中,六价铬与二苯氨基脲反应,生成紫红色络合物,进行比色定量,其最大吸收波长为 540 nm。

1.2 仪器与试剂

仪器:紫外可见分光光度计(UV 2450),岛津;万分之一天平,赛多利斯科学仪器有限公司;10 mm 比色皿;50 mL 天玻比色管;烧杯;量筒;移液管等。

试剂:碳酸氢钠缓冲溶液(0.04 mol/L)为将 3.36 g 无水碳酸氢钠(AR)溶于一级水^[3]中,并用一级水稀释至 1 L,充分混匀;钙硬度贮备液(0.04 mol/L)为将 4.44 g 无水氯化钙(AR)溶于一级水中,并用一级水稀释至 1 L,充分混匀;氯贮备液为取 3.5 mL 次氯酸钠(11%~15%),用一级水稀释至 200 mL,贮于棕色密封螺纹瓶中;硫酸(1+7)为将 50 mL 硫酸(AR)缓缓加入 350 mL 一级水中,混匀;草酸(10%)为将 10 g 草酸(AR)溶于一级水中,并用一级水稀释至 100 mL,充分混匀;丙酮(AR)为六价铬标准物质 1 000 mg/L(国家有色金属及电子材料分析测试中心);六价铬标准使用液(1.00 mg/L)于使用当天配制;显色剂为称取二苯氨基脲(AR) 0.25 g,溶于 100 mL 丙酮(AR)中,摇匀,贮于棕色密封螺纹瓶中,放置冰箱保存。

1.3 样品预处理

参考《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001 版)附录 A 生活饮用水输配水设备检验方法的样品预处理步骤^[4],用浸泡水清洗样品 3 次,然后用浸泡水立即进行浸泡。配制 pH 值为 8、硬度为 100 mg/L、有效氯为 2 mg/L 的浸泡水:取 25 mL 0.04 mol/L 碳酸氢钠缓冲溶液、25 mL 0.04 mol/L 钙硬度贮备液以及所需的氯贮备液,用纯水稀释至 1 L。按此比例配制所需的浸泡水^[5]。用浸泡水充满热罐,不留空隙,两端用包有聚四氟乙烯薄膜的干净橡皮塞塞紧,在(25±5)℃避光下浸泡(24±1)h。

1.4 样品测定

取样品浸泡水 50.00 mL(V_0),置于 50 mL 比色管中,加入(1+7)硫酸溶液 2.5 mL,后加入 2.5 mL 显色剂,摇匀。室温下放置 10 min 后,于 540 nm 波长处用 1 cm 比色皿,以纯水作参比测量吸光度(I_1)。

另取样品浸泡水 50.00 mL 于 100 mL 烧杯中,加入(1+7)硫酸溶液 2.5 mL,加入 10%草酸溶液 1.5 mL,于电炉上煮沸 2 min,使水样中的六价铬还原为三价铬。溶液冷却后转入 50 mL 比色管中,加纯水至刻度后再多加 2.5 mL,摇匀后加入 2.5 mL 显色剂,立即摇匀。室温下放置 10 min 后,于 540 nm 波长处用 1 cm 比色皿,以纯水作参比测量样品空白吸光度(I_0)。

同步进行校准曲线的绘制,测量吸光度并作空白校正,样品浸泡水的吸光度(I)为测得的吸光度(I_1)减去各样品空白吸光度(I_0)后,从校准曲线上查得浸泡水六价铬浓度^[6]。

1.5 标准曲线的绘制

移液管准确移取 2.00 mL 六价铬标准物质于 100 mL 容量瓶中,一级水定容,得浓度为 20.0 mg/L 标准中间液;另取移液管准确移取 5.00 mL 中间液于 100 mL 容量瓶中,一级水定容,得浓度为 1.00 mg/L 的标准使用液。

向一系列 50 mL 比色管中分别加入 0.00、0.20、0.50、2.00、4.00、8.00 mL 六价铬标准使用液(1.00 mg/L),用一级水稀释至标线,得浓度分别为 0.000、0.004、0.010、0.040、0.080、0.160 mg/L 系列溶液,按照样品测定步骤操作,测得的吸光度经空白校正后得到水中六价铬浓度的标准曲线。

1.6 结果计算

水样中六价铬的浓度计算如式(1)。

$$\rho(\text{Cr}^{6+}) = C \frac{V_1}{V_0} \quad (1)$$

其中: $\rho(\text{Cr}^{6+})$ ——水样中六价铬的质量浓度,mg/L;
 C ——测试浓度,mg/L;
 V_0 ——取样体积,mL;
 V_1 ——定容体积,50 mL。

2 试验结果

2.1 标准曲线的制作

水中六价铬标准曲线测定结果如表 1 所示。以六价铬浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制标准曲线,由曲线拟合得到标准曲线的回归方程: $I = 0.7612c + 0.0025$, $R^2 = 0.99993$ (图 1)。试验结果表明,水中六价铬质量浓度在 0.000 ~ 0.160 mg/L 内符合朗伯比尔定律,具有良好的线性关系。

表 1 六价铬标准曲线测定结果
Tab. 1 Results of Standard Curve Determination of Hexavalent Chromium

编号	浓度 $c / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	吸光度 $I / \text{Abs.}$
1	0.000	0.002 2
2	0.004	0.005 6
3	0.010	0.010 7
4	0.040	0.032 5
5	0.080	0.063 6
6	0.160	0.124 3

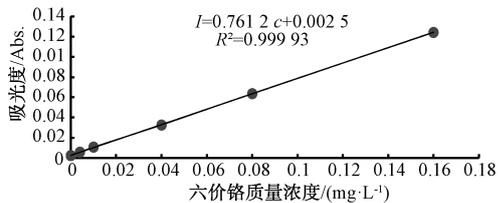


图 1 六价铬标准曲线

Fig. 1 Hexavalent Chromium Standard Curve

2.2 热罐浸泡水中六价铬含量的测定

取同厂家同批次生产的 10 个热罐,依据《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001 版)附录 A 进行卫生安全浸泡测试,得到重复性结果如表 2 所示。

试验中,样品测定均有检出,其平均值为 0.010 mg/L,饮水机中的热罐具有浸出六价铬的风险,《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001 版)要求浸泡试验六价铬增加量 ≤ 0.005 mg/L,其他厂家的热罐产品是否存在这一风险有待进一步研究。

3 讨论

通过上述试验结果可知,饮水机热罐卫生安全测试六价铬有检出,且试验结果已超出《生活饮

表 2 样品重复性测定结果

Tab. 2 Results of Samples Repeatability

编号	吸光度 I_1 /Abs.	吸光度 I_0 /Abs.	质量浓度 ρ / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
1	0.013 2	0.002 9	0.010 2
2	0.013 1	0.002 8	0.010 2
3	0.012 7	0.002 7	0.009 9
4	0.013 0	0.002 8	0.010 1
5	0.012 7	0.002 6	0.010 0
6	0.012 8	0.002 7	0.010 0
7	0.012 8	0.002 8	0.009 9
8	0.012 9	0.002 7	0.010 1
9	0.012 7	0.002 6	0.010 0
10	0.012 9	0.002 8	0.010 0
平均值	—	—	0.010 0
标准偏差	—	—	0.000 141

用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001 版)标准要求六价铬增加量 ≤ 0.005 mg/L。本文只分析了热罐浸泡水中六价铬浸出情况,锰、镍元素是否也存在浸出风险有待进一步验证分析。

综上,传统饮水机中使用热罐进行储水加热存在饮水安全隐患,建议家庭饮用水可安装反渗透净水器配套速热管线机进行饮水加热,实现用水现制现用,避免不锈钢热罐储水带来的有害金属物质浸出隐患。同时,生产不锈钢热罐的厂家应进行技术更新,并严格把控相关产品六价铬等金属析出问题,为用户提供安全放心的产品。

为确保试验数据的可靠性,通过系列试验得出,影响热罐浸泡水中六价铬浸出含量的主要因素为标准曲线的拟合及标准溶液的配制。因此,测试中标准样品需准确移取、定容,选择精度更高的移液器具;仪器需充分预热稳定;比色皿必须干净无划痕,使用时用待测样品溶液润洗 2 次,加入待测溶液后比色皿需用擦镜纸沿同一方向擦拭干净;标准曲线绘制宜从浓度低至高的顺序依次读数。其次,影响热罐浸泡水中六价铬浸出含量的其他因素还包括样品预处理过程,需严格按照相关标准规定的操作执行,以提高最终数据的可靠性。

参 考 文 献

- [1] 何春晓,王妍,魏晓霞.水中 Cr^{6+} 含量的测定[J].广州化工,2019(10):93-95.
- [2] 张云,陈晓燕.地表水环境中六价格的测定研究[J].应用化工,2012(2):349-351.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.分析实验室用水规格和实验方法:GB/T

6682—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.

- [4] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范[R].北京:卫生法制与监督司,2001.
- [5] 韦深元,程海燕,韦宇颖.卫生安全试验浸泡水制备条件优化[J].净水技术,2020,39(7):14-17,51.
- [6] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水标准检验方法 金属指标:GB/T 5750.6—2006[S].北京:中国标准出版社,2007.

(上接第 107 页)

接近 $10\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$,超磁分离一体化设备出水 TP 优于一级 A 排放标准,可见二步优化技改实现了水量的进一步提升。

4 结 论

(1)工艺运行诊断分析表明,S 污水厂因进水中工业污水比例和污染物浓度超过设计值,导致原设计工艺不满足处理要求,进一步分析原因主要是生物池改造为 AO 工艺不满足深度脱氮除磷的要求、二沉池串联运行不满足水量提升的要求、内回流量不足导致 TN 居高不下和碳源过度投加。针对问题提出了 2 个步骤,第一步改造生物池功能分区为五段式多级 AO 工艺,更换回流泵组提高内回流量,增加后缺氧区提高系统反硝化脱氮效果并节省内回流量,优化碳源投加点至后缺氧区可充分利用原水中的碳源进行反硝化。实践表明,五段式多级 AO 工艺满足深度脱氮除磷的要求且可以节约药剂投加量,碳源药剂投加量由 $330\ \text{mg/L}$ 降至 $100\ \text{mg/L}$ 左右,除磷药剂投加量可节约 30%左右。第二步恢复两座二沉池的并联运行后,增加 1 套超磁分离一体化集装箱式设备作为深度处理工艺,具有占地面积小、安装快速便捷的优点,实现了水量进一步提升的需求。实际运行结果表明,在高比例工业污水条件下,S 污水厂在确保出水达标情况下处理能力接近 $10\ 000\ \text{m}^3/\text{d}$,满足了运营生产的需求。

(2)S 污水厂优化技改表明,污水厂运营出现的问题需要详尽分析运行数据以及对各工艺和设备参数进行复核,判断是否满足实际运行条件,并充分利用现有建构物进行改造。建议今后对污水厂进行

全流程水质分析,判断每个工艺段的实际处理效果,为工艺优化调整提供依据。

参 考 文 献

- [1] 杨淇微,陈颖,王亚男,等.工业园区规划建设环境准入与运营管理一体化发展对策建议[J].环境与可持续发展,2016,41(5):16-19.
- [2] 钱宇婷.中小城镇污水处理工艺选择的优化研究[D].成都:西南交通大学,2013.
- [3] 刘智晓,崔福义,丁雷,等.中小城镇高效低耗污水处理工艺的选择[J].给水排水,2006,32(4):32-37.
- [4] 张超,覃敏杰,徐冰心,等.工业废水冲击负荷对污水厂 AAO 工艺运行影响的对策[J].净水技术,2017,36(7):67-70,86.
- [5] 阳琪琪. A/O 生物接触氧化工艺处理城市污水试验研究[D].重庆:重庆大学,2013.
- [6] 中华人民共和国住房和城乡建设部,国家市场监督管理总局.室外排水设计标准:GB 50014—2021[S].北京:中国计划出版社,2021.
- [7] 支丽玲,郑凯凯,王燕,等.全流程分析 AAO 工艺碳源投加减量控制研究[J].水处理技术,2021,47(2):119-121.
- [8] 任周鸣.活性污泥法的工艺参数控制[J].给水排水,2007,33(11):45-50.
- [9] 张莺,周瑜,何一俊,等.城市生活污水从处理高比例工业废水时的运行探索[J].中国给水排水,2013,29(10):95-100.
- [10] 张静,张志渊.MBR 工艺运行优化措施和膜污染控制[J].中国给水排水,2019,35(6):117-122.
- [11] 刘冰玉,吴云生,张宝林,等.“七段式”生化组合工艺在污水处理厂提标改造工程中的应用[J].水处理技术,2021,47(1):137-140.
- [12] 金涛,马文明,杨航,等.某工业发达地区乡镇污水处理厂工程设计与运行[J].净水技术,2020,39(11):39-43.