

溶剂萃取原子吸收法测定水体中微量 Cr^{3+} 和 Cr^{6+}

俞穆清 赵亚军

(中国科学院长春地理研究所)

铬是环境中主要的无机污染物之一。铬对人体及生物的毒害随着铬的存在形态和价态的不同而有很大差异。因此分离测定水体中微量三价铬和六价铬是目前环境分析化学的一个重要课题。

近几年来,国外用原子吸收法测铬的报导较多。因直接测定灵敏度低,且无法分别价态,故一般多采用溶剂萃取分离和富集的预处理方法^[1]。其中主要有 APDC-MIBK 体系^[2]、DDTC-MIBK 体系^[3-5]、KBr-MIBK 体系^[6]、Amberlite LA-1-二甲苯体系等^[7]。但这些溶剂萃取-原子吸收方法分别因 Cr^{3+} 与 Cr^{6+} 之间的选择性较差,共存离子干扰较严重,加入试剂量过大带来空白值,有机萃取物不稳定,测总铬时氧化程序繁琐、准确度较差等不同原因,而不能满意地分离测定水体中微量 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 。

我们在中国科学院应用化学研究所1976年提出的 N-235-MIBK 体系萃取 Cr^{6+} , TTA-MIBK 体系萃取 Cr^{3+} 方法的基础上进行了一些工作,首次提出了测定水体中总铬的 $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235-MIBK 新体系。只需简单的改变萃取条件,就可以分别测定水样中 Cr^{6+} 和总铬。实验表明本方法简单、快速、准确、选择性强和萃取物稳定性好,可成功地分离测定天然水体及污染河水中的微量 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 和总铬。

一、测定原理

N-235 是一种国产叔胺型萃取剂,具有

良好的阴离子交换性能^[8]。

水体中六价铬是以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 三种阴离子形式存在, CrO_4^{2-} 占优势。而可溶性的三价铬则主要以 Cr^{3+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 等阳离子形式存在。所以,控制一定的条件,六价铬可被 N-235 定量地萃取,而三价铬则完全不被萃取。然而,在加热条件下, $(\text{NaPO}_3)_6$ 却能与三价铬形成可被 N-235 所萃取的稳定络合阴离子,这样就可实现六价铬和三价铬的同时测定。TTA 在一定条件下,可选择性的与三价铬形成可被 MIBK 所萃取的黄色螯合物,而六价铬在此条件下成络能力很低,这样又实现了三价铬的单独测定。

二、实验

(一) 主要仪器和试剂

仪器: SP1900 型原子吸收分光光度计和铬空心阴极灯。

试剂: ①1.0 微克/毫升六价铬标准溶液 (K_2CrO_4 用水溶解), ②1.0 微克/毫升三价铬标准溶液(金属铬用 HCl 溶解), ③醋酸铵缓冲溶液 ($\text{pH} = 9$), ④2% 六偏磷酸钠溶液, ⑤甲基异丁基甲酮 (MIBK), ⑥2% N-235 的 MIBK 溶液, ⑦2% TTA 的乙醇溶液。

(二) 分析操作

1. 仪器条件

采用空气-乙炔火焰,使用 10 厘米单缝燃烧器。主要仪器条件如下:

吸收线: 357.9 毫微米,燃烧器高度: 14

毫米,灯电流: 8 毫安,空气流量: 4.5 升/分,狭缝: 0.1 毫米,乙炔流量: 0.9 升/分。

2. 分析程序

将待分析水样,每升准确加 5 毫升 2N 盐酸,调 $\text{pH} = 2$, 然后,按下述程序分别测定 Cr^{6+} 、 Cr^{3+} 和总铬。

(1) 六价铬的测定

于 150 毫升分液漏斗中,加入 100 毫升待分析水样(如含 Cr^{6+} 大于 100ppb,可酌情少加,但必须用 $\text{pH} = 2$ 的去离子水稀释至 100 毫升),2 毫升 2% 的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液,再加入一定量的 NH_4Ac 缓冲溶液(0.3 毫升左右)混匀,准确调至 $\text{pH} = 3.2-3.4$ 后,再准确加入 5 毫升 2% 的 N-235-MIBK 溶液,于室温下,振荡萃取 3 分钟。静置分层后,分出有机相,放置澄清后,用火焰原子吸收法测定其吸光度。从所得的标准工作曲线中求出六价铬的含量。

(2) 总铬的测定

于 150 毫升三角瓶中加入 100 毫升待测水样(含总铬 < 100 ppb),2 毫升 2% 的 $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液和一定量的 NH_4Ac 缓冲溶液,准确调 $\text{pH} = 3.2-3.4$ 后,在沸水浴上加热 10—12 分钟,待稍冷后转移至 150 毫升分液漏斗中,准确加入 5 毫升 2% 的 N-235-MIBK 溶液,振荡萃取 3 分钟,静置分层后,分出有机相,澄清后测定吸光度。从所得的六价铬(或三价铬)标准工作曲线中,求出水样中总铬的含量。

(3) 三价铬的测定

于 150 毫升三角瓶中,加入 100 毫升待测水样(含 $\text{Cr}^{3+} < 100$ ppb),和一定量的 NH_4Ac 缓冲溶液(约 0.7 毫升),准确调 $\text{pH} = 5.0-5.5$ 后,加入 2 毫升 2% 的 TTA-乙醇溶液,于沸水浴加热 5 分钟,准确加入 5 毫升 MIBK,振荡萃取 3 分钟,静置分层,分出有机相,测定吸光度,从标准工作曲线求出三价铬含量。

如水样中六价铬含量很高,可先多次萃取仔细分离除去六价铬后(但绝不可加入

$(\text{NaPO}_3)_6$),水相再按上述程序分析。

三、结果和讨论

(一) 火焰条件对测定的影响

研究了用 MIBK 作溶剂,火焰条件对测定铬的灵敏度的影响。

用 $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235 体系萃取测定 CrO_4^{2-} 和 Cr^{3+} 时,乙炔/空气流量比和燃烧器高度对测定灵敏度影响很大,但 CrO_4^{2-} 和 Cr^{3+} 两套曲线完全重合,见图 1。这是本方法能用 N-235 同时萃取测定 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的必要前提。

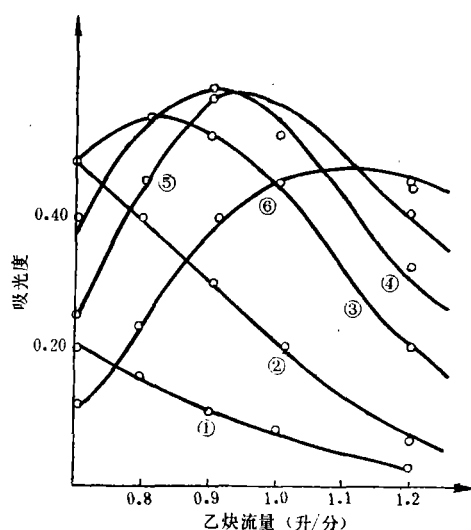


图 1 $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235 体系测定 CrO_4^{2-} 和 Cr^{3+} 时,火焰条件的影响

(铬浓度: 每毫升 MIBK 含 3 微克, 空气流量: 4.5 升/分, 燃烧器高度分别为: ① 8 毫米② 10 毫米③ 12 毫米④ 14 毫米⑤ 16 毫米⑥ 20 毫米)

火焰条件对 Cr^{3+} -TTA 的测定,影响也很大,其影响情况与前者大致相同。

为保证分析结果准确度高、重现性好,每次测定时必须确保火焰条件相同,空气、乙炔流量足够稳定。

(二) pH 值对测定的影响

1. 对 Cr^{6+} 及总 Cr 测定的影响

如图 2 所示:

(1) 常温下用 N-235 萃取 CrO_4^{2-} 时, pH 值对萃取率影响大,最佳 pH 值在 2.5—3.5 之

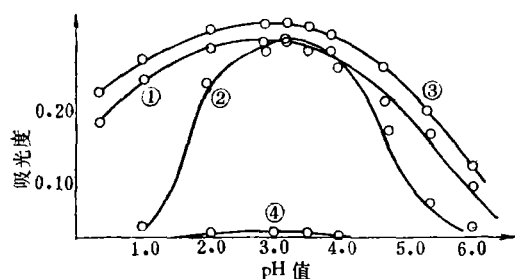


图2 pH值对测定 CrO_4^{2-} 和 Cr^{3+} 的影响
[用 $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235体系]

①0.01ppm CrO_4^{2-} (加热) ②0.1ppm Cr^{3+} (加热)
③0.1ppm CrO_4^{2-} (室温) ④2.0ppm Cr^{3+} (室温)

间。在此区间 Cr^{3+} 只产生极微小信号。

(2) 加热后萃取, CrO_4^{2-} 的最佳pH值范围不变,吸光度略低。 Cr^{3+} 的最佳pH值范围在3.0—3.8之间,曲线比等量 CrO_4^{2-} 的陡。为兼顾两者,萃取的pH范围控制在3.2—3.4之间。实验表明,在此范围内等量的 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 所产生的吸光度相等,测定偏差不大于5%。

2. 对 Cr^{3+} 测定的影响

如图3所示:

pH值对 Cr^{3+} -TTA的成络能力和萃取率影响也很大,最佳pH值范围在5.0—5.5之间。在此区间 CrO_4^{2-} 的吸收值很小。

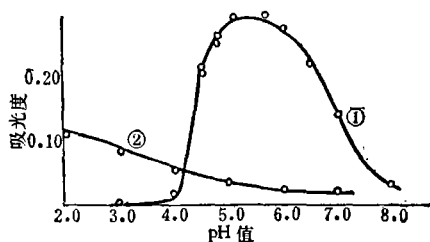


图3 pH值对测定 Cr^{3+} -TTA的影响

①0.1ppm Cr^{3+} ②2.0ppm CrO_4^{2-}

(三) $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量对测定的影响

如图4所示:

$(\text{NaPO}_3)_6$ 用量在5—1000ppm之间变化对 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的吸光度无影响。考虑到实际水样中许多金属离子也要与 $(\text{NaPO}_3)_6$ 络合,故本实验 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的用量为400ppm。

需要注意的是 $(\text{NaPO}_3)_6$ 容易水解,其水

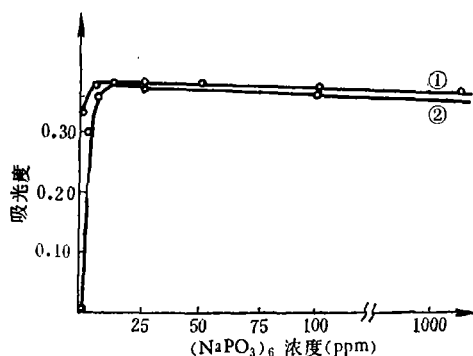


图4 $(\text{NaPO}_3)_6$ 用量对 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 测定的影响

①0.1ppm CrO_4^{2-} ②0.1ppm Cr^{3+}

解最终产物正磷酸盐对 Cr^{3+} 的测定有干扰。防止水解的办法是常温下溶解,配制低浓度溶液,并且应低温短期保存。

(四) 加热时间对测定的影响

Cr^{3+} 与TTA螯合以及与 $(\text{NaPO}_3)_6$ 形成络阴离子都需要一定温度。加热时间对络合物形成的影响示于图5。

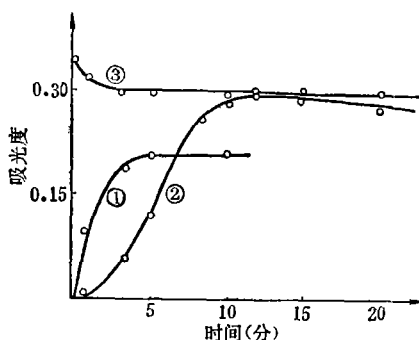


图5 加热时间对 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 测定的影响

① Cr^{3+} (0.05 ppm)-TTA
② Cr^{3+} (0.07 ppm)- $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235
③ CrO_4^{2-} (0.07 ppm)- $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235

加热5分钟 Cr^{3+} -TTA螯合物形成完全。加热10分钟 Cr^{3+} 与 $(\text{NaPO}_3)_6$ 定量形成络阴离子。但加热时间过长,吸光度有下降趋势,主要是加热促进 $(\text{NaPO}_3)_6$ 水解而引起干扰所致。加热时间一般控制10—12分钟为宜。

(五) 各种共存离子对测定的干扰

1. 一般离子的干扰

研究了各种共存阴阳离子对0.1ppm Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的干扰。如允许误差为5%,其干

扰情况如下:

(1) 50ppm 的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_2^- 、 Ac^- 、2ppm 的 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 、1ppm 的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 、 As^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Co^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Mo^{6+} ，对三价铬、六价铬和总铬的测定均无干扰。

(2) 50ppm 的 PO_4^{3-} 对上述测定有轻微干扰，误差都在 $-(5-10)\%$ 左右。3ppm 的 Al^{3+} ，1ppm 的 V^{5+} 对 Cr^{3+} -TTA 测定无干扰，对六价铬和总铬测定有干扰，误差在 $-(10-15)\%$ 左右。

(3) 不加 $(NaPO_3)_6$ 时，高达 10ppm 的 Fe^{3+} 对六价铬无干扰，但 2ppm 的 Fe^{2+} 却带来 -20% 的误差(因将 CrO_4^{2-} 还原所致)，加入 $(NaPO_3)_6$ 后，2ppm 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 对六价铬及总铬的测定都带来 -25% 左右的误差。 Fe^{3+} 对 Cr^{3+} -TTA 有明显干扰，适当加大 TTA 用量，可有效消除这种干扰。

2. 三价铬和六价铬之间的相互干扰

其干扰情况从图 2 和图 3 中可以看出:

(1) 测 CrO_4^{2-} 时， Cr^{3+} 干扰很小。如允许误差为 5% ，则 40 倍的 Cr^{3+} 对 CrO_4^{2-} 的测定无干扰。由于 Cr^{3+} 在加热情况下能与 $(NaPO_3)_6$ 生成可被 N-235 所萃取的络阴离子，所以低温萃取是防止 Cr^{3+} 对 CrO_4^{2-} 干扰的必要条件。如不加 $(NaPO_3)_6$ ，则测定无干扰。

(2) CrO_4^{2-} 对 Cr^{3+} -TTA 的干扰受 pH 值影响较大，在最佳分析条件下 ($pH = 5.0-5.5$)，10 倍的 CrO_4^{2-} 对 Cr^{3+} 的测定无干扰。

(六) 方法的精密度、准确度和灵敏度

取某一河水的混合水样，加入铬标准溶液，使其 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 的浓度各为 50ppb 左

右。按前述分析程序分别测定 CrO_4^{2-} 、 Cr^{3+} 和总铬。十次测定的相对标准偏差分别为 2.3% 、 4.5% 和 3.7% 。

另取蒸馏水，加入不同量的 Cr^{3+} 和 CrO_4^{2-} 标准溶液，按分析程序分别测定 Cr^{3+} 、 CrO_4^{2-} 和总铬的回收值，结果列于表 1。

使用 SP1900 型原子吸收分光光度计，取 100 毫升水样，用 5 毫升 MIBK 萃取，本方法的灵敏度 (1% 吸收) 可达 1ppb。

实验还表明， CrO_4^{2-} -N-235， Cr^{3+} - $(NaPO_3)_6$ -N-235， Cr^{3+} -TTA 这三种有机萃取物在室温下稳定性良好，萃取三天后测定其吸光度仅降低 5% 左右。

(七) 实际水样测定中一些问题的讨论

1. 测六价铬时，加 $(NaPO_3)_6$ 的问题

不加 $(NaPO_3)_6$ 时，标准加入法虽成线性关系，但信号较低，有的因干扰严重无法分析。加入 $(NaPO_3)_6$ ，可以有效抑制这些干扰，提高了分析准确度。所以 $(NaPO_3)_6$ 不仅是测总铬所必须的络合剂，也是控制干扰的有效保护剂。但如水样中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 含量很高，单独测六价铬时也可不加 $(NaPO_3)_6$ 。

2. 定量方法的讨论

准确控制水样的 pH 值是保证三价铬、六价铬和总铬测定结果准确度和精密度的关键因素。为了防止因 pH 值的偏差而引起的分析误差，建议在采用标准工作曲线法分析大批样品的同时，应随时用标准加入法加以检查。但在分析严重污染的河水时，必须注意水样的氧化还原状态对所加入的标准 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 相互转化的影响^[9]。

本方法的实验工作时间较短，还存在一

表 1 方法的回收率实验

标准加入值		总铬测得值		六价铬测得值		三价铬测得值	
Cr^{3+} (ppb)	Cr^{6+} (ppb)	ppb	回收率	ppb	回收率	ppb	回收率
10	100	108	98%	95	95%	11	110%
50	50	95	95%	50	100%	52	104%
100	10	105	96%	11	110%	97	97%

些问题,有待进一步改进和完善。

本工作蒙长春应化所金凤鸣、莫胜钧、庄文德、罗淑梅等同志和吉林大学金钦汉老师的支持和指导,特此致谢。

参 考 资 料

- [1] 钟攸兰, 分析化学, **3**, 55(1975).
[2] Midgett, M. R., Fishman, M. J., *Atomic*

Absorption Newsletter, **6**, 128 (1967).

- [3] 松尾力、志田惇一等, 分析化学(日), **24**, 723 (1975).
[4] 日色和夫、应和尚等, 分析化学(日), **25**, 122 (1976).
[5] Yanagisawa, M. et al. *Mikrochim Acta*, **3**, 475 (1973).
[6] 河野隆年, 分析化学(日), **22**, 55 (1973).
[7] 后藤尚、神马谕, 分析化学(日), **23**, 517(1974)
[8] 庄文德, 分析化学, **3**, 343(1975).

脉冲极谱溶出法测定纯水中痕量汞

汪尔康 李爱国* 张寿松

(中国科学院应用化学研究所)

汞的玻璃炭电极极谱溶出法已有一些工作发表^[1-4],但汞的脉冲极谱溶出法测定尚未见到报导。我们在前人及普通极谱溶出法测定汞的工作基础上,用自装 JP-MI 型脉冲极谱仪,最大灵敏度为 5×10^{-11} 安培/格即 2×10^{-11} 安培/毫米^[5,6],对汞在旋转玻璃炭电极^[7,8]上的溶出极谱性能进行了试验,并对纯水中极痕量的汞进行了测定。实验中用烧结玻璃隔膜式电解池,Ag/AgCl, 0.1MKCl 为参比电极。汞的标准溶液由氯化汞溶于 1M 硝酸配制成 1 毫克/毫升,再取此溶液用 1M 硝酸稀释。在低浓度汞试验时,每次均新稀释配制。

与普通极谱溶出法一样,为避免通常银的溶出峰与汞重叠而干扰汞的测定,用 1M 硫氰酸钾为底液,银和汞的溶出峰可以分开。我们选择了 1MKCNs + 0.02MHNO₃ 为汞溶出的底液。由于用了氯化银参比电极,且试剂空白中含有痕量银离子,也记录了银的脉冲极谱溶出曲线。通常情况下汞的溶出峰约为 -0.2 伏,银的溶出峰约为 -0.3 伏。由于在辅助离子存在下,例如铜、铅或镉离子,有利于汞的富集,能得出较稳定重现的结果^[1,2],在实验中我们附加了一定量的镉离子

作为辅助离子。

含汞的底液在 H 型隔膜电解池中,在通氮搅拌及电极旋转条件下于 -1.2—-1.4 伏预电解富集 5 分钟后,由 -0.8 伏起始记录汞的脉冲极谱溶出曲线。

在试验中玻璃炭电极的处理是实验结果取得再现性的首要条件。我们采用(1)先以稀硝酸再以酒精、石英蒸馏水洗电极或(2)先以 5% 氢氧化钠再以苯、酒精洗电极。在清洗电极中均用滤纸擦净电极表面。每记录完一次脉冲极谱曲线后,在 +1.0 伏静置 2—3 分钟,使可能留存在电极表面的电析物溶完,然后再准备进行下一次试验。

1. 峰电流与预电解富集电位的关系

预电解富集电位对汞和银的溶出峰电流的影响列于图 1。电解电位正于 -0.9 伏时,汞和银的溶出峰均不能呈现。电解电位负于 -1.2 伏时,汞和银的溶出峰均不再随电解电位明显变化。为了记录出较稳定重现的汞和银的溶出峰,选择预电解电位 -1.2—-1.4 伏是合适的,起始记录的电位在 -0.5—-1.2

* 湖北襄樊市环保监测站