

表 3 本工作测定标准岩石 BCR-1 之结果与文献值的比较 (ppm)

元素	本工作之测定值	文献值 <sup>[10]</sup>
Sm	6.86±0.02	6.6
Na (%)	2.48±0.01	2.43
K (%)	1.53±0.06	1.41
La	23.1±0.9	26
U	1.57	1.74
Lu	0.60±0.01	0.55
Ba	638±24	675
Nd	28.6	29
Yb	3.30±0.10	3.36
Th	5.90±0.03	6.0
Cr	16.0±0.1	17.6
Hf	4.79±0.18	4.7
Sr	327±79	330
Cs	0.93±0.12	0.95
Tb	1.09±0.22	1.0
Sc	36.1±0.4	33
Fe (%)	9.49±0.29	9.57
Ta	0.96±0.21	0.91
Co	35.5±0.7	38
Eu	1.96±0.04	1.94
Sb	0.62±0.05	0.69

准参考物质,对保证分析测试的可靠性、提高环境分析的质量以及在中子活化分析中作为理想的多元素照射标准等方面,将会起到应有的作用。

本工作由于采用一次照射和全自动化的

GELI 程序,从而适于对较大数量的样品进行测定。

综上所述,我们建立的这种仪器中子活化分析方法,作为一种多元素测定的不破环分析技术,应用于煤及其烟尘中痕量元素的常规分析是十分有效的。

冯锡璋教授和苏峙鑫副研究员对本文给予热心指导和帮助,特此致谢。

#### 参 考 文 献

- [1] Block, C. et al., *Anal. Chim. Acta*, **68**, 11(1973).
- [2] Block, C. et al., *Env. Sci. Technol.*, **9**, 146(1975).
- [3] Lehmden, D. J. V. et al., *Anal. Chem.*, **46**, 239(1974).
- [4] Nadkarni, R. A., *Radiochem. Radioanal. Letters*, **21**, 161(1975).
- [5] Steinnes, E. et al., *Anal. Chim. Acta.*, **87**, 451(1976).
- [6] Ondov, J. M. et al., *Anal. Chem.*, **47**, 1102(1975).
- [7] Rowe, J. J. et al., *Talanta*, **24**, 433(1977).
- [8] 屠树德等, 环境保护, (5), 10(1979).
- [9] National Bureau of Standard Certificate of Analysis Standard Reference Material 1632a Coal, U. S. NBS OSRM, Washington, D. C. 20234, 1977.
- [10] Fianagan, F. J., *Geochim. Cosmochim. Acta.* **37**, 1189(1973).
- [11] Germani, M. S. et al., *Anal. Chem.*, **52**, 240(1980).

## 离子交换法分离和富集水中微量 Cr(III) 及 Cr(VI) 的研究

王立军 章 申

(中国科学院地理研究所)

### 摘 要

应用离子交换法分离、富集和准确测定水中 ppb 数量级的 Cr(III) 与 Cr(VI)。水样以逆流方式连续通过阴 (717#, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 型)、阳 (732#H<sup>+</sup> 型) 树脂柱,使 Cr(VI) 及 Cr(III) 分别交换在阴、阳柱体的最下层,然后分开淋洗。阴柱上加入小体积还原

性酸液将  $\text{CrO}_4^{2-}$  还原为  $\text{Cr(III)}$  迅速洗脱, 阳柱上只加少量酸液即可将  $\text{Cr(III)}$  完全洗脱, 回收液中的铬含量用 DPC 比色法测定。本文通过官厅水样中  $\text{Cr(III)}$  与  $\text{Cr(VI)}$  的回收实验证明此方法适用于环境样品中不同价态铬的分离与测定。

铬对环境的污染是比较常见和普遍的。不同价态的铬在环境中的迁移能力、生物效应和毒性都不相同。因此, 在研究地表水、地下水和土壤中铬的化合物形态及其相互转化这一课题时, 急需建立一种不同价态微量铬的定量分离, 并通过富集以后进行准确分析的方法。

曾有一些报道<sup>[1-4]</sup>使用离子交换法, 对不同价态的微量铬定量分离及富集, 但都未做系统的研究。本文旨在用阴、阳离子交换树脂来分离、富集水体中不同价态的铬, 然后用比色法分别测定其含量, 为探索环境中铬的化学形态转化提供研究方法。

## 一、仪器和试剂

### 1. 仪器

72 型分光光度计,  $\lambda = 540\text{nm}$ , 10ml 比色管

### 2. 试剂\*

(1)  $\text{Cr(III)}$  溶液: 用 99.99% 金属铬粉溶于硫酸溶液, 配制  $C_{\text{Cr(III)}} = 500\mu\text{g/ml}$  的贮备液。用时以去离子水稀至所需浓度, 用稀硫酸调  $\text{pH} = 4.7$ 。

(2)  $\text{Cr(VI)}$  溶液: 以  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{G. R.})$  溶于水中, 配制  $C_{\text{Cr(VI)}} = 200\mu\text{g/ml}$  的贮备液。用时以  $\text{pH} = 4.7$  的酸化水稀至所需浓度。

(3) 4N 硫酸、1N 磷酸、0.3% 高锰酸钾溶液均用优级纯试剂配制。

(4) 1% 亚硫酸氢钠(优级纯)的 2N 硫酸溶液, 用时现配。

(5) 0.25% 二苯碳酰二肼(A. R.)的丙酮溶液; 0.3% 叠氮化钠溶液。

(6) 717# 苯乙烯强碱型阴离子交换树脂及 732# 苯乙烯强酸性阳离子交换树脂(上海树脂厂生产)。

717# 树脂的前处理: 先用 50% 乙醇浸泡过夜, 再依次用 7% 盐酸溶液和 8% 氢氧化钠溶液浸泡洗涤, 用水洗至近中性时, 最后用 2N 硫酸浸泡 2 小时, 将其可交换基团处理为  $\text{SO}_4^{2-}$  型, 用去离子水洗至  $\text{pH} = 5$  备用。

732# 树脂的前处理: 依次用 8% NaOH 及 7% 盐酸溶液处理, 用去离子水洗至  $\text{pH} = 5$  备用。

## 二、操作方法

### 1. $\text{Cr(III)}$ 及 $\text{Cr(VI)}$ 的分离、富集方法和装置

(1) 离子交换柱为复床式, 由两支  $\phi 0.6\text{cm}$ , 长 15cm 的下端具活塞的细管组成, 两管分别装入适当量的 717# 和 732# 树脂, 用连管将二柱联接起来, 滴速由其中的一个活塞控制。

(2) 分离和富集方法: 溶液用稀硫酸调至  $\text{pH} = 4.7$  后, 以 1—2ml/min 速度自下而上地逆向通过 717# 和 732# 树脂,  $\text{Cr(VI)}$  则富集在 717# 柱的底层,  $\text{Cr(III)}$  则富集在 732# 柱的底层。待完全交换后再通过 50ml 水( $\text{pH} = 4.7$ )洗管路。淋洗时拆去连管, 分别用 1% 亚硫酸氢钠的 2N 硫酸溶液淋洗 717# 柱, 用 4N 硫酸淋洗 732# 柱, 流速均为 0.3ml/min。收集淋洗液进行比色测定。阴柱上淋洗收集的是  $\text{Cr(VI)}$ , 阳柱上是  $\text{Cr(III)}$ 。

### 2. 二苯碳酰二肼比色法测定 $\text{Cr(III)}$ 及 $\text{Cr(VI)}$ 含量

对  $\text{Cr(VI)}$  的测定应用二苯碳酰二肼

\* 本文中所用水均为经一次蒸馏后的去离子水。

(DPC) 在磷酸介质中与 Cr(VI) 生成粉红色络合物而进行比色测定。

对淋洗回收液中 Cr(III) 的测定是在酸性介质条件下,先用高锰酸钾将 Cr(III) 氧化为 Cr(VI),再用  $\text{NaN}_3$  溶液还原剩余的高锰酸钾后加入 DPC 溶液,显色 15 分钟后进行比色测定。制作工作曲线时所用的酸类(磷酸或硫酸)及酸度必须与待测液保持一致。在测定 717# 柱的淋洗液时,首先需水浴加热,赶净溶液中的亚硫酸氢根(在酸性条件下  $\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ), 否则对下一步 Cr(III) 的氧化有干扰。

### 三、条件实验

#### 1. Cr(III) 在 732# 柱上的交换特性

(1) 732# 树脂对 Cr(III) 的工作交换容量、淋洗曲线和回收率: 用高浓度的 Cr(III) 溶液( $\text{pH} = 4.7$ )通过 732# 交换柱,使 Cr(III) 在树脂上达到饱和后测得其交换容量为  $48.7\text{mgCr(III)}/\text{g}$  树脂。用 4N 硫酸溶液以  $0.3\text{ml}/\text{min}$  的速度淋洗,得到的淋洗曲线如图 1 所示。实验证明用 50 ml 4N 硫酸

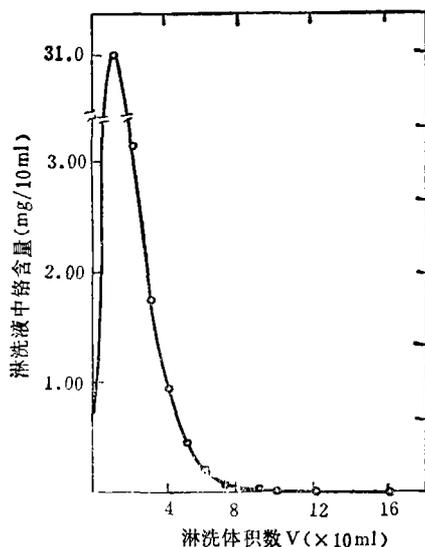


图 1 Cr(III) 离子在 732# 柱达工作交换容量后的淋洗曲线 [0.79g 树脂上有 48.7mgCr(III)]

淋洗液可以洗下  $37.3\text{mgCr(III)}$ , 回收率达 96%, 用 100ml 淋洗液可回收 98.5% Cr(III)。

(2) Cr(III) =  $1000\mu\text{g}$  时在 732# 柱上的淋洗曲线: 先将  $1000\mu\text{g}$  的 Cr(III) 用逆流方式交换到 732# 柱上, 然后以自上而下的顺流方向用 4N 硫酸淋洗, 绘制淋洗曲线如图 2 所示。当 732# 柱上的 Cr(III) 为  $1000\mu\text{g}$  左右时, 用 30ml 淋洗液可将 99.2% 的 Cr(III) 洗脱下柱。对几十微克以内的 Cr(III) 使用 20ml 淋洗液即可将它们全部洗脱下柱。

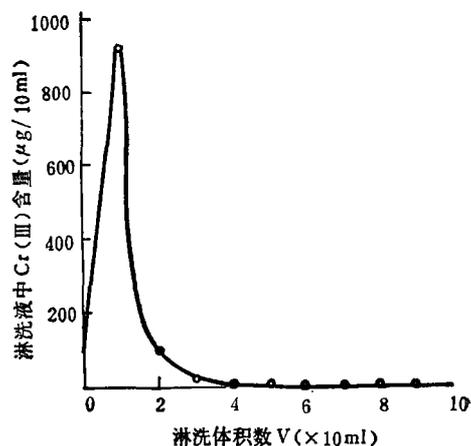


图 2 Cr(III) =  $1000\mu\text{g}$  时在 732# 柱上的淋洗曲线(树脂量 2.0g)

#### 2. Cr(VI) 在 732# 柱上的交换特性

(1) Cr(VI) 不与 732# 树脂发生交换作用: 实验结果示于图 3 中曲线 II。为作相对比较, 取 1000ml pH4.7 的 50ppbCr(III) 溶液通过 732# 柱, 结果示于图 3 中曲线 I, Cr(III) 被完全交换到树脂上。据此特性可用 732# 树脂将 Cr(III) 及 Cr(VI) 分离, 并对 Cr(III) 富集。

(2) Cr(VI) 浓度高时, 与 732# 树脂有明显的氧化还原作用。用不同浓度的纯 Cr(VI) 溶液通过 732# 交换柱并用水洗柱后, 用 4N 硫酸淋洗均可回收到千分之几的 Cr(III)。由此证明 Cr(VI) 是按照一定的比例在树脂上还原为 Cr(III) 的。根据我们的实验结果, 在 Cr(VI) 浓度相对较高时对回

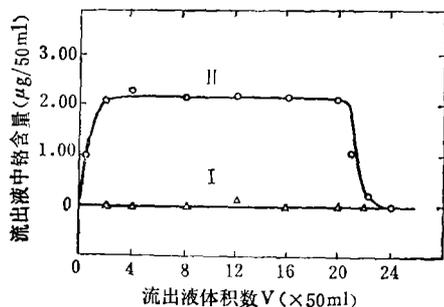


图 3 50 ppb 的 Cr(III) 及 Cr(VI) 溶液通过 732# 柱的流出曲线

I—Cr(III) 溶液的流出曲线  
II—Cr(VI) 溶液的流出曲线

收结果完全可以予以校正, 同时为避免此种情况发生, 一般可将混合液先通过 717# 柱, 将 Cr(VI) 交换到该柱后再使溶液通过 732# 柱。

### 3. Cr(VI) 在 717# 柱上的交换量、淋洗曲线和回收率

(1) 根据实验结果, Cr(VI) 的工作交换容量  $> 20\text{mg/g}$  717# 树脂。其淋洗曲线的制做是用  $1000\mu\text{g}$  的 Cr(VI) 溶液逆流式地交换到 717# 柱上, 然后顺流式地以 1% 亚硫酸氢钠的 2N 硫酸溶液淋洗 Cr(VI), 得到的淋

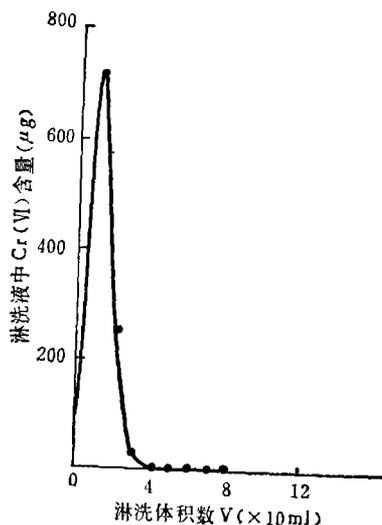


图 4  $C_{\text{Cr(VI)}} = 1000\mu\text{g}$  时在 717# 柱上的淋洗曲线(树脂重 2.0g)  
淋洗液中 Cr(VI) 含量是每 10ml 中的

洗曲线如图 4 所示。使用 30ml 淋洗液时, Cr(VI) 的回收率为 99.2%。

(2) Cr(VI) 在 717# 柱上的还原作用: Cr(VI) 具有强氧化作用, 较高浓度的 Cr(VI) 在 717# 树脂上也有一定的还原作用。实验表明, 用纯的 Cr(VI) 溶液通过 717# 柱后用酸淋洗可收集到极少量的 Cr(III)。Cr(VI) 浓度愈高, 树脂用量愈大, 流速愈慢则转化量也增大。在实验条件固定后, Cr(VI) 的转化量与溶液中 Cr(VI) 的浓度有一定的比例关系(在千分之几的范围内)。根据实验要求, 可以制作一条 Cr(VI) 在不同浓度下转化为 Cr(III) 量的曲线, 成功地对分离结果进行了校正。

### 4. Cr(III) 在 717# 柱上的交换作用

在  $\text{pH}=4-5$  范围内 Cr(III) 是带正电荷的离子<sup>[1,4]</sup>, 实验证明 Cr(III) 不与 717# 树脂发生交换作用, 如图 5 中曲线 II 所示。测定流出液中 Cr(VI) 的总量恰为原溶液中 Cr(VI) 的加入总量, 而且经淋洗后在柱上未收集到铬。但是在中性或偏碱性条件下, 溶液中 Cr(III) 通过 717# 树脂(OH<sup>-</sup>型)时将发生 Cr(III) 在柱上的滞留作用, 如图 6 所示。所以 Cr(III) 溶液通过 717# 柱时, 交换溶液及柱体内均应保持在  $\text{pH}=5$  以下, 才可避免

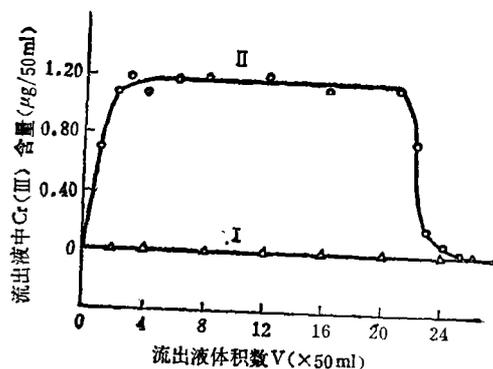


图 5 50ppb 的 Cr(III) 及 Cr(VI) 溶液通过 717# 柱的流出曲线

I—Cr(VI) 溶液 (1000ml) 的流出曲线  
II—Cr(III) 溶液 (1000ml) 的流出曲线

Cr(III) 的滞留。为达到此要求,本文采用交换基为  $\text{SO}_4^{2-}$  型的阴树脂,其优点是使柱体内的 pH 值保持在所需的酸度,同时增大了交换容量<sup>[5]</sup>。

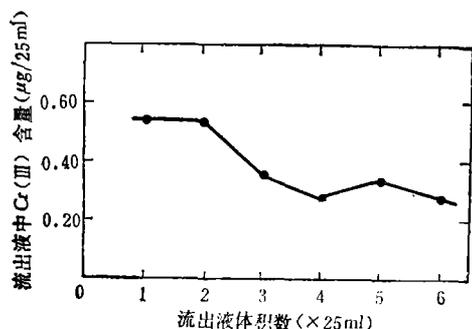


图 6 pH = 8.0 的 Cr(III) 溶液在 717\* 树脂 (OH<sup>-</sup>型) 上的滞留作用  
(加入溶液的 Cr(III) 浓度为 2.10µg/25ml)

根据 Cr(III) 及 Cr(VI) 在 717\* 树脂上有不同的交换特性, Cr(VI) 可以完全富集在树脂上(对极少量的 Cr(VI) 在柱体上的还原值必要时可进行校正), Cr(III) 可以完全穿过柱体而流出,从而将二者分离开。

### 5. 淋洗剂的选择

为将已经交换到树脂上的铬离子进行有效的富集及回收,需选择适当的淋洗剂。

本项实验对 732\* 树脂上的 Cr(III) 选用了 4N 的硫酸做淋洗剂,淋洗效果见前。

对 717\* 树脂上 Cr(VI) 的淋洗,选用了在树脂上同时进行还原反应—离子交换反应的亚硫酸氢钠—硫酸混合液淋洗法。在淋洗期间亚硫酸氢钠首先将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 由于 Cr(III) 与 717\* 树脂没有交

换吸附作用,很容易被硫酸溶液洗脱下柱。这一重要的改进缩短了淋洗时间,提高了淋洗效率,从而提高了 Cr(VI) 的富集系数,用 30ml 淋洗液即可将 1000µg 的 Cr(VI) 完全洗脱(见图 2)。选用亚硫酸氢钠作还原剂的优点是虽有大量还原性强的  $\text{SO}_3^{2-}$  引入待测液中,但测定前经加热可以使其分解为  $\text{SO}_2$  逸出,对以后的比色测定无干扰。

## 四、水溶液中微量 Cr(III) 及 Cr(VI) 的分离、富集及准确测定

### 1. 水溶液中 ppb 级 Cr(III) 与 Cr(VI) 的分离与测定

未污染的天然水中含 Cr(III) 及 Cr(VI) 一般均在  $10^{-1}$ —50ppb 范围内,二者大致在同一数量级上。我们因而选用了 Cr(III) 与 Cr(VI) 离子含量均为 2ppb 的混合液,用离子交换法进行分离和测定。为模拟天然水中有一定量的阴、阳离子的化学特征,在溶液中加入 20ppm 的硫酸钠。按上述操作方法进行分离和回收,三次平行实验的结果列于表 1 中。

实验结果证明,用 717\*—732\* 树脂的离子交换法可以将 ppb 级的 Cr(III) 及 Cr(VI) 完全分离开。并将 1000ml 中的 2µg 的 Cr(III) 及 Cr(VI) 分别富集到相应的 20ml 淋洗液中,富集系数为 50 倍,达到了 DPC 比色法的灵敏度。从回收液中可以准确测定。回收率在 96—107% 范围内。

表 1  $C_{\text{Cr(III)}}:C_{\text{Cr(VI)}} = 1:1$  (均为 2ppb) 的混合液在树脂上的分离及回收  
(pH = 4.7,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 20\text{ppm}$ )

交换柱编号	I		II		III	
	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
1000ml 溶液中加入的铬总量 (µg)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
淋洗回收液	回收总量 (µg)	2.12	2.04	2.12	1.94	2.12
	回收率 (%)	106	102	106	97.0	106

## 2. 水溶液中 $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} \sim 500:2$ 时的分离与测定

大量的 Cr(III) 进入  $pH > 5$  的水体后会很快地生成沉淀而转入沉积物中<sup>[3,7]</sup>。所以一般来说,受 Cr(III) 污染的水体含铬量通常在几十个 ppb 范围内,但在排污口附近常可达到几百个 ppb 或更高。针对这种情况研究了 Cr(III) 与 Cr(VI) 浓度相差较悬殊而含 Cr(III) 高的混合液在树脂上的分离与回收,

混合液中  $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} = 520 \text{ ppb}:2 \text{ ppb}$ 。实验操作与前述的基本相同,只是要控制溶液通过 732# 树脂时的流速较慢,在 1ml/min 左右,因流速快时浓度高的 Cr(III) 易泄漏下来。三次平均实验结果列于表 2 中。由表 2 看出,Cr(III) 的浓度为 Cr(VI) 的 260 倍时,2 $\mu\text{g}$  的 Cr(VI) 仍可完全分离出来,其回收率保持在 95—98% 范围内。此结果还可进一步应用于土壤溶液中 Cr(III) 与 Cr(VI) 的分离。

表 2  $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} = 261:1$  (即 521ppb:2ppb) 的混合液在树脂上的分离及回收 ( $pH = 4.7, Na_2SO_4 = 20\text{ppm}$ )

交换柱编号		I		II		III	
铬的价态		Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)
1000ml 混合液中加入铬总量 ( $\mu\text{g}$ )		2.00	521	2.00	521	2.00	521
淋洗回收液	回收总量 ( $\mu\text{g}$ )	1.96	515	1.90	509	1.92	528
	回收率 (%)	98.0	98.3	95.0	97.6	96.0	101

## 3. 水溶液中 $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} = 1:100$ (5ppb:500ppb) 混合液的分离与测定

在 Cr(VI) 污染源排污口附近的水体中含 Cr(VI) 浓度较高,但可能被水体中有机质还原,为解决这类水体中 Cr(III) 与 Cr(VI) 的分离和研究其价态转化速度与机制,必须建立一个能将大量的 Cr(VI) 与少量的 Cr(III) 分离开,并进行准确测定的方法。本文选用了  $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} = 1:100$  的比例,用树脂交换法基本上可以达到分离目的。三次

平行实验结果列于表 3 中。可以看出,Cr(VI) 的回收较为满意,但 Cr(III) 的分离及回收尚不够理想,回收率有些偏高。这可能是有少量 Cr(VI) 在 717# 柱上还原为 Cr(III) 而造成的。以纯的 1000ml 500ppb Cr(VI) 溶液通过 717#—732# 柱,在阳柱上回收到 Cr(III) 为 0.84 $\mu\text{g}$ ,从回收总量中减去此转化量即得到加入 Cr(III) 的真实回收量,其回收率在 95—98% 范围内,较为满意。因此,这里需要特别指出的是当混合液中 Cr(VI) 与 Cr(III) 浓度相差悬殊,而 Cr(VI) 浓度又较

表 3  $C_{Cr(III)}:C_{Cr(VI)} = 1:100$  即 5ppb:500ppb 混合液在树脂上的分离及回收 ( $pH = 4.7, Na_2SO_4 = 20\text{ppm}$ )

交换柱编号		I			II			III		
铬的价态		Cr(VI)	Cr(III)		Cr(VI)	Cr(III)		Cr(VI)	Cr(III)	
1000ml 混合液中加入的铬总量 ( $\mu\text{g}$ )		500	5.00		500	5.00		500	5.00	
淋洗回收液	回收总量 ( $\mu\text{g}$ )	514	校正前 5.60	校正后 4.76	496.1	校正前 5.76	校正后 4.92	489	校正前 5.48	校正后 4.64
	回收率 (%)	103	112	95.2	99.2	115	98.4	97.7	110	92.8

大时,即使有千分之一、二的转化量,其绝对值并不大,但相对于浓度很低的 Cr(III) 却是一个明显的数值,给结果带来一定的误差,因此对高浓度的 Cr(VI) 如  $C_{Cr(VI)}:C_{Cr(III)} > 100:1$  的混合液进行分离时经制作校正曲线进行转化量的校正后,可成功地消除误差,获得准确的结果。

## 五、离子交换法分离 Cr(III) 及 Cr(VI) 在天然水中的应用

天然水中铬的化合物虽比较复杂多样,但一般主要以三价和六价(二价不稳定)形式存在,三价铬主要是  $Cr(H_2O)_3^{3+}$  及其一系列水解产物,如  $Cr(OH)_2^+$ 、 $Cr(OH)^{2+}$ 、 $Cr_6(OH)_8^{4+}$  及  $Cr(OH)_4^-$  等<sup>[5,6]</sup>。其中只有  $Cr(OH)_4^-$  是阴离子,但在  $pH \approx 8$  左右的天然水中形成  $Cr(OH)_4^-$  的平衡常数很小<sup>[5]</sup>,其浓度可忽略不计,因此可以认为在天然水中 Cr(III) 基本上都是以阳离子的形态存在的。用酸将水样调 pH 至 4—5 时,可以将上述几种形态分解而得到带正电荷的阳离子 Cr(III) 不同形态的混合物<sup>[4]</sup>。而可溶性的六价铬在天然水中主要是  $CrO_4^{2-}$  及  $HCrO_4^-$ <sup>[6]</sup>,在 pH4—5 时仍以具负电荷的  $HCrO_4^-$  形态存在。根据水样中 Cr(III) 与 Cr(VI) 离子所带电荷种类的不同,用离子交换法可将它们完全分离开。

本项实验选用了官厅水库坝前水样,应用离子交换法对样品中 Cr(III) 及 Cr(VI) 进行了分离、富集及准确测定,并加入已知量的铬做了回收实验。

## 1. 水样品的物理及化学性质

取官厅水库坝前表层水,淡黄绿色、无嗅无味、有细微的悬浮颗粒,略呈混浊。 $pH = 8.4$ ,其水化学性质,根据常年的资料,离子总量平均为 430mg/l,变动在 360—630mg/l 之间;水化学类型为  $C_{Cl}^a > C_{SO_4}^a$ ,偶尔也有  $HCO_3^- - Mg^{2+}$  型水。由于天然水中含大量的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$  等杂质阳离子,它们也能与 732\* 树脂发生交换作用,占有一部分交换吸附位,因此需要根据水样使用量增加阳柱中 732\* 树脂的用量。本实验阳柱装 3g 树脂,其余的实验条件与前述相同。

## 2. 水样中 Cr(III) 及 Cr(VI) 含量的测定

水样用普通滤纸及  $0.45\mu$  孔径的滤膜过滤,调 pH 至 4.7。取 500ml 滤液通过 717\* 柱和 732\* 柱进行交换。求出该水样中 Cr(III) 的浓度为 1.46ppb, Cr(VI) 的浓度为 0.52ppb。

## 3. 回收实验

取经滤纸及滤膜过滤、并用稀硫酸调至 pH 4.7 的官厅坝前水样 500ml,准确加入  $2.00\mu g$  的 Cr(III) 及  $2.00\mu g$  的 Cr(VI),用 717\*—732\* 柱进行分离和回收,结果列于表 4 中。Cr(III) 的回收率达 97.5%, Cr(VI) 的回收率达 95.0%。证明本文介绍的方法可用于天然水样中。

表 4 Cr(III) 及 Cr(VI) 加入官厅坝前水样中,用离子交换法分离和回收的实验结果

铬 的 价 态	Cr(III)	Cr(VI)
原水样中含铬量 ( $\mu g/500ml$ )	0.73	0.26
加入水样中的铬量 ( $\mu g/500ml$ )	2.00	2.00
经分离浓缩后测得的含铬总量 ( $\mu g$ )	2.68	2.16
外加铬的实际回收量 ( $\mu g$ )	1.95	1.90
外加铬的回收率(%)	97.5	95.0

## 六、结 语

应用 717# 柱及 732# 柱复床式的离子交换法可以将 ppb 数量级的 Cr(III) 与 Cr(VI) 进行较完全的分离及有效的富集, 然后用 DPC 比色法做准确测定。对于相差百倍以上的不同浓度比例的 Cr(III) 及 Cr(VI) 溶液, 也能定量分离、富集及准确的测定。本方法仪器设备简单, 在分离过程中不引入其它化学试剂, 同时离子交换法对水样量没有限制, 而且溶液中铬含量愈低富集效果愈好, 这为环境中铬形态的测定, 研究其迁移转化提供

了一种方法和途径。

### 参 考 文 献

- [1] Pankow, J. F. et al., *Sci. Total Environ.* **7**, 17(1977).
- [2] Cresser, M. S. et al., *Analytica Acta*, **81**, 196 (1976).
- [3] 周家义等, 海洋与湖沼, **11**, 30(1980).
- [4] Pankow, J. F. et al., *Anal. Chim. Acta*, **69**, 97 (1974).
- [5] Griffin, R. A. et al., *J. Environ. Sci. and Health*, **A12**, 431(1977).
- [6] 铁道部西安信号工厂, 环境科学, (2), 19(1977).
- [7] Curl, H. Jr., N. Cutshall and C. Osterlger, *Nature*, **205**, 275(1965).

# 直 接 电 流 法 测 定 酚

李雨仙 王国明\* 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

## 摘 要

本文提出了一种测定酚的新方法——直接电流法。用金电极为工作电极, 银-氯化银电极为对电极(也是参考电极)。在 0.075M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和 0.14M KCl 溶液中, 外加恒定电压 650mV 时, 酚在金电极上发生氧化反应所产生的电流与溶液中酚的含量成正比。

此法简易、快速、可以测定 ppm—ppb 数量级的酚。用此法测定了焦化废水中的总酚, 结果较为满意。

酚是环境污染中的重要毒物。含酚废水是污染范围广, 危害较大的工业废水之一。

酚的种类很多, 除单元酚外, 尚有二元酚, 多元酚近几百种。按其能否与水蒸汽一起挥发又可分为挥发性的酚(沸点 230°C 以下)和非挥发性的酚(沸点 230°C 以上)。通常认为挥发性酚具有强烈的毒性。但近年来发现非挥发性多元酚也具有很大的毒性。对于某些水生物来讲, 有些多元酚的毒性甚至超过单

元酚<sup>[1]</sup>。故对总酚的测定具有重要意义。

本文研究了直接电流法测定酚的可能性。其原理是以金电极作为工作电极, 银-氯化银电极为对电极(参考电极), 在适当的介质和外加恒定电压下, 酚在金电极上发生氧化反应, 产生的电流与溶液中酚的含量成正比。因此可以利用此原理测定总酚的含量。现举两例<sup>[2]</sup>如下:

\* 科技大学化学系毕业生。