

监测分析

ABEI-H₂O₂-Cr(III) 体系反相流动注射化学
发光法测定水中 Cr(III)*

李光浩

于振安

(本溪冶金专科学校环境科学研究所) (东北工学院化学系)

摘要 采用反相流动注射化学发光分析方法对 ABEI-H₂O₂-Cr(III) 发光体系进行了研究, 并用于天然水 Cr(III) 的测定, 获得了满意结果。本法的线性范围为 $1 \times 10^{-10} \text{g/ml} - 8 \times 10^{-6} \text{g/ml}$, 检出限为 $4.5 \times 10^{-11} \text{g/ml}$, 相对标准偏差为 1.1%。

关键词 铬; 化学发光; 反相流动注射分析。

测定微量或痕量的铬, 可以采用比色法^[1], Icp-AES 法^[2]和 AAs 法^[3]等。目前, 高灵敏度的化学发光分析方法已用于多种金属离子的分析^[4], Cr(III) 的化学发光分析亦有所报道^[5]。但是, 采用反相流动注射化学发光方法和 ABEI(N-氨基丁基 N-乙基苯二甲酰肼) 发光体系测定水中 Cr(III) 的研究尚未见报道。本文将反相流动注射技术与化学发光分析相结合(rFIA-CL), 对 ABEI-H₂O₂-Cr(III) 发光体系进行了研究。研究发现, Cr(III) 对 ABEI 发光反应有强烈的催化作用, 在测定 Cr(III) 的灵敏度、精密度和线性范围等方面均达到或优于文献报道^[6,7]。

本方法的线性范围为 $1 \times 10^{-10} \text{g/ml} - 8 \times 10^{-6} \text{g/ml}$, 检出限为 $4.5 \times 10^{-11} \text{g/ml}$, 对 $5 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ Cr(III) 进行了 11 次测定, 相对标准偏差为 1.1%。样品分析速度 100 样/h。当选择 EDTA 为掩蔽剂时, 成功地用于天然水中 Cr(III) 的测定。

一、实验部分

(一) 仪器与试剂

1. 仪器

本文采用自行设计安装的 FIA-CL 分析仪。仪器框图及分析流路如图 1 所示。各

流路管道为内径 1mm 的聚氯乙烯管, 并采用内径为 2.5mm 的盘管式发光流通池。

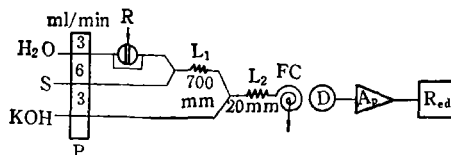


图 1 rFIA-CL 分析仪框图

FC. 流通池; D. 检测器; A_p. 放大系统; R_{ed}. 记录仪; R. ABEI + H₂O₂ + EDTA 混合试剂; S. 样品溶液。

2. 试剂

(1) $1 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ ABEI 溶液 称取 0.1490g ABEI (沈阳药学院合成), 定容于 500ml 棕色容量瓶, 避光保存。

(2) 0.1mol/L H₂O₂ 溶液 吸取 30% H₂O₂ 溶液 2.5ml, 稀释至 250ml。使用时稀释至所需浓度。

(3) 1mg/ml Cr(III) 标准溶液 称取 1.9231gCr(NO₃)₃ · 9H₂O, 定容于 250ml 容量瓶中, 并调 pH 值为 2。

(4) 0.5mol/L KOH 溶液。

(5) 0.1 mol/L EDTA 溶液。

* 冶金部科研基金资助项目。

以上试剂均为优级纯或分析纯,水为二次去离子水,必要时用石英蒸馏器重蒸馏。

(二) 实验方法

rFIA-CL 分析流路及工作参数见图 1。样品溶液和 KOH 溶液均由蠕动泵稳定输入,相互混匀后进入发光流通池。混合试剂由手动多功能注射阀注入 100 μ L。当混合试剂与样品混匀并进入流通池时产生化学发光,由记录仪记录化学发光曲线,并以其峰高定量分析。

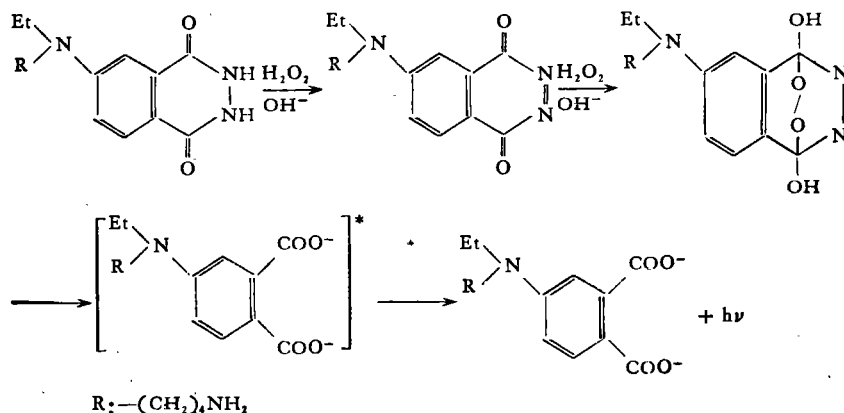


图 2 ABEI 发光反应

在某些痕量金属离子存在时才能迅速进行。Cr(III) 对这一发光反应具有强烈地催化作用,以此可以灵敏地测定 Cr(III)。

(二) 条件实验

1. 发光反应的动力学曲线

为了考察反应时间对发光强度的影响,采用静态化学发光法测定了 ABEI-H₂O₂-Cr(III) 体系的动力学曲线(图 3)。对于 1×10^{-8} g/ml Cr(III),发光反应在 0.5s 时达到最大,5s 内发光反应基本完成。因此,应使样品与发光试剂混合后,在 0.5s 内流经发光流通池,以获得最大发光强度。

2. ABEI 浓度的选择

ABEI 浓度在 1×10^{-5} mol/L— 1×10^{-3} mol/L 范围内考察。实验表明,ABEI 浓度在 2×10^{-4} mol/L 时为最佳。

3. H₂O₂ 浓度的选择

二、结果与讨论

(一) ABEI 化学发光反应

ABEI (N-氨基丁基 N-乙基苯二甲酰肼)是近年来合成的酰肼类有机试剂,是一种理想的化学发光试剂。在碱性介质中,ABEI 先被 H₂O₂ 氧化成叠氮醌,经桥式过氧化物形成携有取代基的邻苯二甲酸根发光体,并发射 460nm 的光。

然而,这一发光反应的速度极为缓慢,仅

H₂O₂ 浓度对发光强度有很大影响(图 4)。本文选择 H₂O₂ 的浓度为 2.5×10^{-3} mol/L。

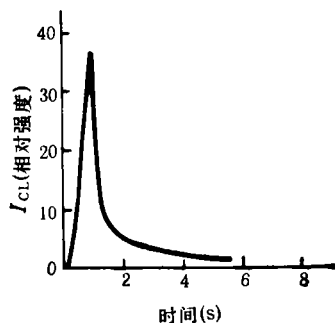


图 3 发光反应的动力学曲线

4. 反应介质酸度的选择

在本文确定的各流路的流量条件下,采用 0.1mol/L KOH 溶液为反应介质,发光强度最大(图 5)。

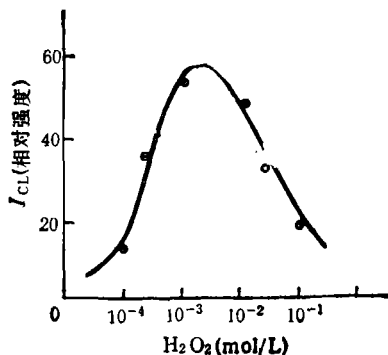
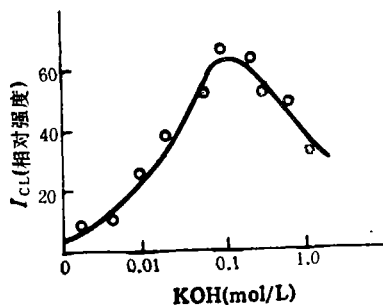
图 4 H_2O_2 对发光强度的影响

图 5 反应介质酸度对发光强度的影响

5. EDTA 浓度的选择

在混合试剂中, EDTA 浓度超过 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 发光强度呈下降趋势, 但浓度低于 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 掩蔽效果不佳. 故本文选定 EDTA 浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

6. 流速和混合管长的影响

流速与混合管长度对发光强度有交互影响. 适当增大流速可使发光强度增强, 但会使混合管有效长度延长, 从而增大试样在流路中的分散度, 降低发光强度. 由于该发光反应速度极快, 混合管长 L_2 应尽量地短, 以便在最佳反应时间内试样流经发光流通池, 获得最大发光强度.

(三) 工作曲线、检出限及精密度

在最佳实验条件下, 发光强度与 Cr(III) 浓度在 $1 \times 10^{-10} \text{ g/ml}$ — $8 \times 10^{-6} \text{ g/ml}$ 范围内呈良好线性关系. 为了提高测定的准确度, 工作曲线按 Cr(III) 的浓度一个数量级为一

曲线, 分段绘制(图 6).

当定义检出限为空白测定标准偏差 3 倍所对应的浓度时, 检出限为 $4.5 \times 10^{-11} \text{ g/ml}$. 对于 $5 \times 10^{-8} \text{ g/ml}$ Cr(III) 的 11 次测定, 其相对标准偏差为 1.1%.

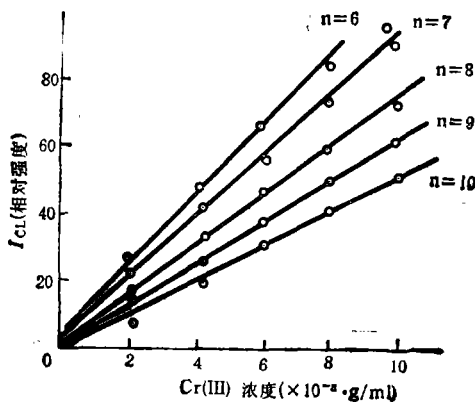


图 6 工作曲线

(四) 共存离子的影响与消除

本文考察了 26 种离子干扰情况, 主要干扰离子有 Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} 等. 由于 EDTA 可以与大多数金属离子迅速形成稳定的络合物, 而与 Cr(III) 络合却非常缓慢. 因此, 利用 EDTA 与 Cr(III) 和其它金属离子络合速度的差异, 可以消除共存离子的干扰. 实验表明, 当混合试剂中含有 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ EDTA 时, 可以有效地掩蔽干扰离子, 用于实际样品的分析.

(五) 样品分析

天然水样先用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 去除悬浮物, 调 pH 为 3, 定容, 进样分析. 按文中实验条件和方法, 分别测定了河水, 井水和雪水

表 1 天然水 Cr(III) 测定结果

样品	Cr(III) 测定值* ($\times 10^{-9} \text{ g/ml}$)	CV (%)	加入 Cr(III) 量 ($\times 10^{-9} \text{ g/ml}$)	Cr(III) 测得总量 ($\times 10^{-9} \text{ g/ml}$)	回收率 (%)
河水	28.5	1.1	50	78.0	99
井水	7.85	1.2	20	28.4	103
雪水	10.5	1.4	20	30.5	101

* 五次测定平均值

等天然水样中的 Cr(III), 获得较为满意的结果。

测定结果见表 1。

三、结 语

1. 反相流动注射化学发光分析方法具有灵敏度高、精密度好、分析速度快和节省试剂等优点, 是一种先进的现代仪器分析方法。

2. ABEI-H₂O₂-Cr(III) 发光体系测 Cr(III), 其分析方法的灵敏度高, 线性范围宽。当采用 EDTA 掩蔽剂时, 成功地用于天然水中痕量 Cr(III) 的测定, 是一种较为成熟的 Cr(III) 的分析方法。

3. 本方法仪器设备简单, 操作方便, 便于应用和推广, 在环境监测中具有重要应用价值。

参 考 文 献

- [1] Rios, J. R. A. et al., *Anal. Chem.*, **186**, 139 (1986).
- [2] Cox, A. G. et al., *Analyst*, **110**, 331 (1985).
- [3] Midge M. R. and Fishman, N. J., *Atomic Absorption Newsletter*, **6**, 128 (1980).
- [4] 李光浩, 于振安, 环境科学与技术, (2), 15 (1990).
- [5] 郑朱梓, 王尊本, 分析化学, **12**(1), 10 (1984).
- [6] 王沐沂等, 环境科学与技术, (2), 32 (1986).
- [7] Donald, A. M. et al., *Anal. Chem.*, **51**, 2077 (1979).

(收稿日期 1990 年 4 月 11 日)

南京市下关电厂周围地区气溶胶粒径分布规律研究

梁 保 英 马 英

(能源部电力环保所)

摘要 利用车载 PC-2 型气溶胶粒度分析仪流动监测南京市下关电厂周围地区, 得到了电厂上、下风向不同的气溶胶粒径分布。通过比较分析, 阐述了该地区悬浮颗粒物粒度分布的变化规律及电厂的影响程度, 该方法快速、方便、准确, 获得了较为满意的结果。

关键词 气溶胶; 流动监测; 粒径分布

气溶胶是悬浮于气体介质中的固体或液体粒子系统。国内外的研究表明: 有毒物质 Pb、Mn、Cd、Cr、Ti、As、Ni 及致癌性多环芳烃(PAH)等化合物在大气悬浮颗粒物中的分布与其粒度有关。不同粒径的颗粒物进入人体呼吸系统的不同位置, 对人体造成程度不同的危害。南京下关电厂地处市区, 其排出物含大量烟尘, 测定该厂周围地区烟尘污染现状, 理清气溶胶粒度分布规律甚为必要。

一、监 测 方 法

1. 仪器工作原理

美国加利福尼亚测量仪器公司 (California Measurements, INC) 生产的 PC-2 型气

溶胶粒度分析仪由 10 级串联石英压电晶体冲击器、微处理机及自动打印装置组成, 测量传感器是石英压电晶体。由于石英晶体的双向性质, 在电路中它以自己的固有频率振荡, 引起回路以同样的频率振荡。气流进入喷嘴后加速, 由于粒子的惯性作用, 大的粒子动量大, 它将脱离气流流线而撞击在捕集板(晶体片)上, 达到分级采集粒子的目的。石英晶体上由于气溶胶的沉积将引起其固有频率的改变:

$$-\frac{\Delta f}{\Delta m} = \frac{f^2}{\rho_0 N A} = C = \text{质量灵敏度}$$

(Hz/μg)

式中, f ——晶体固有频率, 对 PC-2, $f =$

wastewater containing 1—25%(weight) acetic acid has been developed with electrodialysis. In pilot-plant-scale operation, after the wastewater passed through a 400×800 mm electrodialyzer equipped with 30—80 pairs of membrane modules, the concentration of recovered acetic acid reached 20%(weight), and only 0.02—0.05% of it remained in wastewater, which could be discharged or reused. Furthermore, the recovered acetic acid could be utilized to produce industrial-graded acetic acid by means of extraction and distillation.

Key Words: tuffural wastewater, membrane separation, recovery, electrodialysis.

Reclamation of Wax from the Waste Clay in Oil Refining by the Method of Liquid Membrane Emulsification. Zhu Xian (Shanghai University of Science and Technology); Zhu Zhi-ping (Taicang Petrochemical Engineering Institute, Shanghai); Zhu Bing-geng (Taicang Pigment Chemical Factory No. 2, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 49—51.

The process of recovering wax is as follows: The dilute alkaline solution reacts on the waste clay to weaken or destroy its surface energy, pore structure and activation so as to release wax fully. The surfactants produced from the reaction cause spontaneous emulsification to make wax transform water-phase with unstable liquid membrane. When water is diluted to it, the membrane will break and then wax is released. The rate of wax recovery reaches 90%.

Key Words: emulsification, liquid membrane, waste clay, wax, recovery.

Chemiluminescent Method for Determination of Chromium in Natural Water by Reversed Flow Injection Analysis. Li Guang-hao (Benxi Metallurgy Training School, Liaoning Province); Yu Zan-an (Dept. of Chemistry, Northeast China University of Technology, Shenyang): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(1), 1991, pp. 52—55

The determination of chromium in natural water by reversed flow injection technology combined with ABEI-H₂O₂-Cr(III) chemiluminescent system is reported in this paper. The detection limit of this method is 4.5×10^{-12} g/ml for Cr(III), its linear range is in 1×10^{-10} — 8×10^{-6} g/ml, and the relative standard deviation is 1.1%. The sample throughput is 100 samples per hour.

Key Words: chromium, natural water, chemiluminescence, Reversed Flow Injection Analysis.

An Investigation on Aerosol Size Distribution around the Area of Xiguan Powerplant, Nan-

jing, Liang Bao-ying, Ma Ying (Environmental Protection Institute of Electrical Industry, Ministry of Energy, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 55—59.

The main intent of this work is to survey aerosol size distribution around the area of the powerplant with a vehicular instrument PC-2 Typed Aerosol Analyzer. The aerosol sizes downwind and upwind of stack plumes were monitored. The data obtained in comparison with those by other measurements demonstrated the distributive variations of suspended particulate sizes in the air of the said area and the impact of the powerplant to a certain extent.

Key Words: powerplant, aerosol size distribution, plumes.

A Simple Method for Determination of Diluted Multiple of Water Samples in Analysis of BOD₅. Yang Han (Environmental Monitoring Station of the Dongtinghu Lake, Yuanjiang, Hunan Province): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 60—62.

Presented in this paper is a simple, speedy and reliable method for determining BOD₅ in water samples. After the values of COD_{Cr} have been determined, three proper diluted multiples are calculated in accordance with the general formula for evaluating the coefficients of dilution:

$$C_n = \text{COD}_{Cr} / 6.5 \times 2^{n-1} \quad (n = 1, 2, 3)$$

Key Words: water sample, BOD₅, determination.

Application of Photosynthetic Bacteria (PSB) to the Treatment of Organic Wastewater. Liu Ru-lin (Department of Biology, Nankai University, Tianjin): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(2), 1991, pp. 63—67.

This paper reports the research on PSB in treating organic wastewater. Some heterotrophic bacteria decompose complex organic compounds into low molecular substances such as lower fatty acid, and then PSB utilize them. Some strains of *Rhodospirillaceae* have been found to utilize low the conditions of light or dark, aeration or unaeration. Low molecular compounds and to multiple rapidly under the Conditions of light or dark, aeration or unaeration. By means of the PSB, BOD₅ in sewage massively decreases from more than 10000 mg/L to less than 1000 mg/L. In addition, the bacteria protein can be used as by-product.

Key Words: photosynthetic bacteria, sewage, organic compound.

Photochemical Transformation of Pesticides and Its Environmental Implication. Wan Yi-