

对称二苯基偶氮羰肼光度法测定水样中铬(VI)

李慧芝 张 瑾 杨春霞

(山东建筑材料工业学院应用化学系, 济南 250022)

摘要 研究了对称二苯基偶氮羰肼与 Cr(VI) 的显色反应, 在 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸介质中, 有十二烷基苯磺酸钠存在下, 显色反应灵敏。560 nm 处, 其摩尔吸光系数可达 9.74×10^4 , Cr(VI) 含量在 $0-10 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$ 符合比尔定律, 样品加标回收率为 95.6%—103.2%, $\text{RSD} < 4.34\%$ 。该法用于 717 型阴离子交换树脂分离富集-光度法测定水样中 Cr(VI), 结果令人满意。

关键词 对称二苯基偶氮羰肼, 吸光光度, 铬(VI)。

近年来 Cr(VI) 污染已引起人们广泛重视。分光光度法、二苯卡巴肼法测定 Cr(VI) 已有报道^[1, 2, 5]。对称二苯基偶氮羰肼已用于测定 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ^[3, 4], 对 Cr(VI) 的测定还未见报道。本研究利用对称二苯基偶氮羰肼与 Cr(VI) 的显色反应测定水样中 Cr(VI), 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

(1) 721 型分光光度计(四川分析仪器厂)。

(2) pHs-2 型酸度计(天津第二分析仪器厂)。

(3) 树脂柱 内径为 1 cm 的交换柱, 以湿法将 717 型阴离子交换树脂填充均匀, 树脂层高为 5 cm, 下接控制流速阀。

(4) 铬(VI)标准溶液 准确称取 0.0707 g 重铬酸钾于小烧杯中, 以二次水溶解。移入 250 ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。配成含铬(VI)为 $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准溶液, 工作液再稀释成 $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ 。

(5) 对称二苯基偶氮羰肼(又称 1, 5-二苯基卡巴肼, 永嘉化学试剂厂出品) 称 0.3000 g 溶于 100 ml 无水乙醇中, 加 1 ml 丙酮做稳定剂, 配成 0.3% 的乙醇溶液。

(6) 十二烷基苯磺酸钠 1% 的水溶液。

(7) 亚硫酸钠 0.5% 硫磷混酸溶液($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 15 + 15 + 70$)。

(8) 实验中所用试剂均为分析纯, 水为二

次亚沸蒸馏水。

1.2 实验方法

取 $4 \mu\text{gCr(VI)}$ 标准溶液于 25 ml 比色管中, 依次加入 1.0 ml $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 4.0 ml 1% 十二烷基苯磺酸钠, 3.0 ml 0.3% 对称二苯基偶氮羰肼, 用水稀释至刻度, 摇匀。显色 20 min, 以试剂空白做参比, 用 1 cm 比色皿, 于 560 nm 处测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收曲线

按实验方法测定络合物及显色剂的吸光度, 绘制出络合物及显色剂的吸收曲线(如图 1)。络合物最大吸收波长确定为 560 nm,

2.3 酸度的影响

该体系酸度影响见图 2。结果表明, 体系酸度太高时(大于 $0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 吸光度随着酸度增大而减小, 当酸度小于 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度随酸度的增加而增大, 酸度在 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其吸光度最大且稳定, $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 用量在 0.5—6.0 ml 之间均可, 本实验选择 1.0 ml $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 用量。

2.3 显色剂用量的影响

由图 3 可知, 吸光度值随显色剂用量的增加而增大, 0.3% 对称二苯基偶氮羰肼用量在

2.5—6.0 ml 之间吸光度稳定, 故本法选择显色剂用量为 3.0 ml。

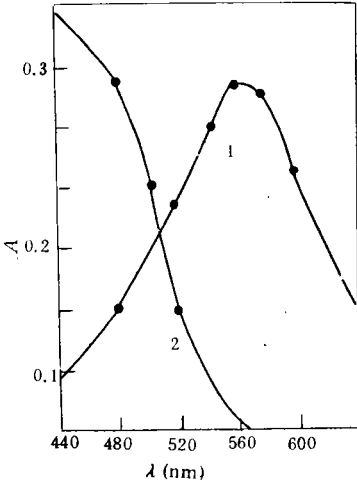


图 1 吸收曲线

- 1. 络合物的吸收曲线, 以试剂空白作参比
- 2. 显色剂的吸收曲线, 以水做参比

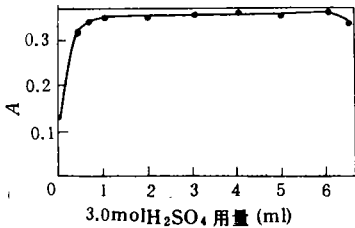


图 2 酸度的影响

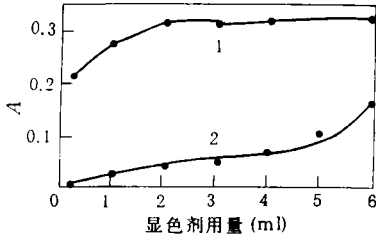


图 3 显色用量对体系的影响

- 1. 以试剂空白做参比, 络合物的吸光度
- 2. 以水做参比, 显色剂的吸光度

2.4 十二烷基苯磺酸钠用量的影响

实验表明, 1%+二烷基苯磺酸钠用量小于 3.0 ml 时, 体系的吸光度随用量的增加而增加, 当用量在 3.0—6.0 ml 内, 吸光度最大且稳定, 本实验选用 1%+二烷基苯磺酸钠 4.0 ml。

2.5 络合物的稳定性

实验表明, 在室温条件下, 该反应放置 20 min, 即可完成显色反应。吸光度达到最大可稳

定 8 h 不变。

2.6 络合物的组成比

采用摩尔比法(如图 4), 测得显色体系中 Cr(VI)与显色剂的络合比为 1 : 3。

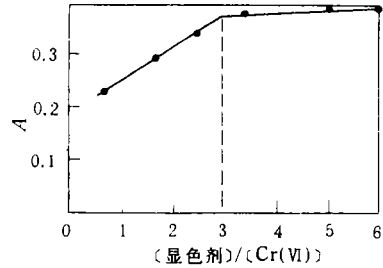


图 4 摩尔比法(Cr(VI)=3.08×10⁻⁶ mol/L)

2.7 标准曲线的绘制

按本文确定的实验条件, 向体系中加入不同浓度 Cr(VI), 绘制出标准曲线(图略)。结果表明, Cr(VI)在 0—10 μg/25 ml 范围内符合比尔定律, Cr(VI)的浓度与吸光度呈线性变化关系, 线性回归方程为:

$$A = 0.0702c + 0.00133$$

式中, c 为 Cr(VI)浓度(μg/ml), 线性相关系数 $r = 0.9997$, 若以空白测定标准偏差 3 倍计, 本方法的检出限为 0.02 μg/ml Cr(VI)。

2.8 共存离子的影响

对常见的共存离子进行干扰实验, 以本文确定的实验条件, 测定 4 μg Cr(VI), 误差允许在 ±5% 范围内, 干扰离子允许量及用 717 树脂分离富集后的允许量一同列入表 1。

从表 1 中可以看出, 分离前 Fe³⁺、Al³⁺ 干扰较大, 其他共存离子的允许量均较大, 对含 Fe³⁺、Al³⁺ 量不高的样品可直接测定。或加入适量 EDTA 掩蔽干扰离子。如果样品中 Cr(VI)含量达不到检出限或干扰离子含量较高, 可采用 717 阴离子树脂分离富集样品, Cr(VI)可富集 100 倍。分离后阴离子干扰的允许量有较大的提高, 共存阴离子不能超过树脂的吸附容量。分离前如样品溶液出现沉淀要在分离富集前过滤除去沉淀。

3 样品分析

3.1 废水分析

量取 200 ml 废水置于烧杯中，加 4.0 ml，

表 1 共存离子的允许量及分离后的允许量(μg)

共存离子	分离前的允许量	分离后的允许量
Na ⁺	1000	10000
K ⁺	500	10000
Al ³⁺	50	15000
Fe ³⁺	20	50000
Mn ²⁺	100	25000
Cu ²⁺	100	10000
Zn ²⁺	>1000	50000
Ca ²⁺	500	10000
Mg ²⁺	500	10000
Cr ³⁺	50	800
Ni ²⁺	100	10000
Pb ²⁺	100	10000
Ti ⁴⁺	100	10000
Sn ⁴⁺	200	1000
Cd ²⁺	500	1000
NO ₃ ⁻	500	
Cl ⁻	500	
SO ₄ ²⁻	10000	
PO ₄ ³⁻	500	
CO ₃ ²⁻	500	

3.0 mol · L⁻¹H₂SO₄ 与 2 滴 0.5 mol · L⁻¹高锰

酸钾。低温消化 1 h，滴加盐酸羟胺使过量的高锰酸钾还原，定容在 250 ml 中，吸取 2.0 ml 按实验方法测其吸光度，结果列入表 2。

3.2 饮用水分析

量取 2000 ml 饮用水，用 NaOH 溶液调 pH = 8，该溶液通过预先制备好的树脂柱，控制流速在 2—3 ml/min，待溶液全部通过后，用二次蒸馏水洗涤树脂柱，洗至溶液呈中性。再以 10 ml 0.5%Na₂SO₃ 硫磷混酸溶液洗脱树脂柱上的 Cr(VI)，控制其流速为 0.2—0.3 ml/min，收集脱液，将其加热，加 0.5%高锰酸钾 2 滴，再低温加热(80℃)5 min，取下冷却，滴加盐酸羟胺使过量的 KMnO₄ 还原，定容 10 ml，取 5.0 ml 按实验方法测定，结果列入表 2，与 ICP-AES 法所测的结果相吻合。

由表 2 中数据可见，本法结果与 ICP-AES 法测定结果相吻合，准确度和精密度均可，样品加标回收率较好，所得结果令人满意。

表 2 样品的分析结果

样品名称	本法结果 ¹⁾ (μg/ml)	ICP-AES 法 结果(μg/ml)	加入量 (μg)	回收率 (%)	RSD (%)
废水 I	2.45	2.48	4.0	103.2	2.89
废水 II	1.68	1.64	4.0	102.5	3.45
饮用水	0.0018	0.0019	5.0	95.6	4.34

1) 为 6 次平行实验的平均值

参考文献

1 龚海平，胡之海. 分析化学. 1989, 17(4): 349

2 施咏琴，崔文烈. 分析试验室. 1986, 5(1): 57

3 陈国树等. 高等学校化学学报, 1989, 10(2): 200

4 陈国树等. 分析化学. 1989, 17(6): 548

5 来光辉. 中华预防医学杂志. 1984, 18(3): 173

6 张孙玮，吴水生，刘绍璞. 有机试剂在分析化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981: 54—55

7 张慧君，胡美珍. 环境保护. 1986, 5: 8

(上接第 18 页)

(3) 应用高效薄层析技术进行农药的吸附态光化学降解，省却了样品提取、净化和浓缩等一系列处理步骤，具有直接快速、经济有效、重复性好和直接分离观察光解产物等优点。可作为农药在土壤等介质中吸附态光解的预试验方法。

致谢 本工作系在德国萨尔州大学生化和

药物化学系完成，试验中得到 H. Jork 教授的许多帮助，谨此致谢。

参考文献

1 Choudhry G G et al.. Residual Reviews. 1985, 96: 80

2 Miller G C et al.. J. Toxicol-Clin. Toxicol.. 1983, 19: 707

3 Pfister G et al.. Fresenius Z. Anal. Chem.. 1983, 314: 751

4 Hulpke H et al.. Pesticide Chemistry. IUPAC pergamon Press, 1984, 3: 323

5 Sherma J. J. of Planar Chromatography. 1991, 4: 7

spectrophotometry.

Speciation of Arsenic in the Surface Microlayers of Natural Lakes. Yu Jianshuan (Xiamen Environmental Monitoring Station, Xiamen 361004); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 61—63

Water samples were collected both from the surface microlayers of natural lakes by using a glass plate surface microlayer water sampler and from the surface layers in a depth of 0.5 m under water surface by using a conventional water sampler, and analyzed for arsenite, arsenate, monomethylarsonate (MMA) and dimethylarsinate (DMA) by using a high performance liquid chromatography/hydride generation/atomic absorption spectrometry technique. The concentrations of arsenic species in surface microlayer water were compared to those in surface layer water. The results show that the arsenic species in surface microlayer water had a significantly different distribution from these in surface layer water and had their concentrations usually higher than these in surface layer water, indicating that they were richer in surface microlayer water with an enrichment factor of 1.66, 1.35, 1.58 and 1.09 for As(III), As(V), MMA and DMA, respectively. As(V) is a dominant arsenic species present in both surface microlayer and surface layer of lake water, and DMA is a major organic arsenic species present in both layers. The distribution of arsenic species was dependent on sampling sites.

Key words: lake, surface microlayer water, surface layer water, arsenic species, speciation, sampler.

Spectrophotometric Determination of Trace Chromium in Water Samples with Sym-Diphenylcarbazone. Li Huizhi et al. (Dept. of Chemistry, Shandong Institute of Building Material, Jinan 250022); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 64—66

Chromium(VI) was reacted with sym-diphenylcarbazone to form a red complex in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate and 0.15 mol/L of H_2SO_4 . The complex had a maximum absorbance at 560 nm with a molar absorptivity of 9.74×10^4 L/(mol · cm). Beer's law was obeyed in the range of 0—10 μ g of Cr(VI) in 25 ml solution. The common metal ions were able to be separated and concentrated by amberlite 717, giving a better selectivity. The method has been applied to determining chromium in water samples with satisfactory results.

Key words: chromium, spectrophotometric, sym-diphenylcarbazone.

Study on a General ICP-AES Method for Simultaneous Multielement Analysis of Water or Wastewater. Sha Weinan et al. (Dept. of Chemistry, Nankai Univ., Tianjin 300070); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(3), 1995, pp. 67—71

A general ICP-AES method for simultaneous multielement analysis of water or wastewater was studied and samples pretreatment process, experimental condition optimizing, interference judging, correction and the aspects needed for paying attention during the analysis were discussed. The results showed that analytical data were accurate, reliable, and coincident with the standard values of certified reference samples with a recovery of 90%—110%. The overall relative standard deviation is within 5%. The detection limits were 0.1—100 μ g/L. The calibration curve has a wide linearity range of 4—6 orders of magnitude.

Key words: water, wastewater, ICP-AES.

Pretreatment for the Test of DEHP in Crops and Soil. Pang Jinmei et al. (Soil and Fertilizer Institute, Shanxi Academy of Agri. Sci., Taiyuan 030031); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 72—74

This paper deals with the pretreatment method for testing DEHP from farm soil and crops with $CHCl_3$ as a solvent and with the absorbent. Compared with those from Beijing, Denmark and United States of America, this method took a short extracting time of 0.5—0.7 h, 2—11 h shorter than others, and the solvent of 75—90 ml, 110—1200 ml less than others. This method is easy to use and has a high effective separation. There was a DEHP recovery rate of about 90%, except for cotton seeds. The coefficient of variability was less than $\pm 3\%$. It's very suitable to test phthalic acid esters.

Key words: DEHP, extraction, $CHCl_3$, absorbent.

Methodological Study of the Operating-Mode Sampling Method Applied to Collecting PAH Compounds in Exhausts from Diesel Engines. Sun Chen et al. (Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(4), 1995, pp. 75—77

A new method, operomode sampling method was presented for the first time for collecting polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the exhaust from diesel engines. With benzo-a-pyrene (BaP) as a main index, the efficiency, precision