

一种 Cr(VI) 的新显色反应及其在环境水样分析中的应用*

尹家元¹ 杨光宇¹ 尹 宁² 徐其亨¹

(1云南大学化学系,昆明 650091; 2南开大学元素有机化学研究所,天津 300071)

摘要 合成了超高灵敏显色剂二安替比林对乙氧基苯基甲烷(DApEM),在磷酸介质中,Mn(II) 存在下,DApEM 与 Cr(VI) 生成黄色产物, $\lambda_{\max} = 450\text{nm}$, $\epsilon = 1.36 \times 10^6 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$. 铬(VI) 含量在2—32 $\mu\text{g/L}$ 内符合比尔定律,用于环境水样中 Cr(VI) 的测定,结果满意.

关键词 二安替比林对乙氧基苯基甲烷, Cr(VI), 显色反应.

A New Colour Reaction of Chromium(VI) and Its Analytical Application in Environmental Water

Yin Jiayuan¹ Yang Guangyu¹ Yin Ning² Xu Qiheng¹

(1 Dept. of Chemistry, Yunnan Univ. Kunming 650091; 2 Institute of Element-Organic Chem., Nankai Univ., Tianjin 300071)

Abstract Diantipyryl-(p-ethoxy)-phenylmethane(DApEM) has been synthesized and identified. A study on superhighly sensitive colour reaction of Cr(VI) with DApEM has been carried out. In the presence of Mn(II), Cr(VI) can react with DApEM to form a yellow product in phosphoric acid medium. Maximum absorbance is at 450 nm with molar absorptivity of $1.36 \times 10^6 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 2—32 $\mu\text{g Cr(VI)/L}$. This method has been satisfactorily applied to determination of chromium (VI) in environmental water.

Keywords diantipyryl-(p-ethoxy)-phenylmethane, colour reaction, chromium(VI).

二安替比林甲烷芳香族衍生物能被 Cr(VI)、V(V)、Mn(VII) 氧化而显深色,并可作为这一类离子的显色剂^[1]. 据此,笔者曾合成过一系列的二安替比林甲烷芳香族衍生物并应用于分析^[2,3],灵敏度优于其他方法^[4,5]. 新近合成的二安替比林对乙氧基苯基甲烷(DApEM)作为 Cr(VI) 的显色剂,灵敏度和选择性都比其它的二安替比林试剂高, ϵ 达 $1.36 \times 10^6 \text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$,可直接测定水样中 10^{-9}g/L 的 Cr(VI). 用于分析环境水样中 Cr, 结果满意.

取1.2ml 对乙氧基苯甲醛,加入3.76g 安替比林,用20ml(1:1) 乙醇水溶液拌匀,加入10ml 浓盐酸,在60℃水浴中加热并搅拌1h. 加250ml 水稀释后用氨水调 pH 到中性. 吸滤,沉淀用5% 的盐酸重结晶2次后,再用5% 的乙醇重结晶2—3次,干燥,得白色粉状晶体,产率85%. 熔点124—125℃,元素分析值(%): 计算值(实验值) C73.2(72.9), H6.29(6.38), N11.0(10.8). 结合红外光谱和合成路线可证明为目标产物:

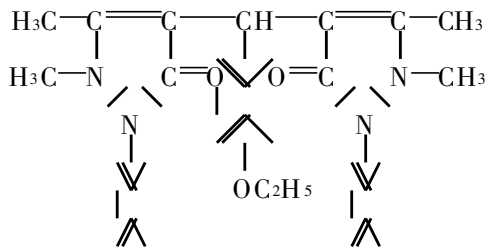
1 实验部分

1.1 试剂的合成与鉴定

* 云南省教委自然科学基金项目: 9612026

尹家元: 女, 53岁, 副教授

收稿日期: 1997-06-20



DAPeM

1.2 主要仪器和试剂

722光栅分光光度计.

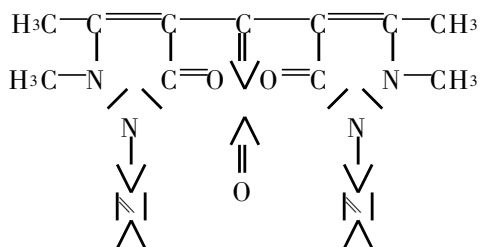
Cr(VI) 标准溶液: 按常规方法配成含 Cr(VI) 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 贮备液, 使用时稀释成 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准工作液; 6.0 mg/ml 的 Mn(II) 水溶液(用 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配制); (2+1) 磷酸; 1% (W/V) DAPeM 乙醇溶液(用95%乙醇配制); 其余试剂均为分析纯.

1.3 实验方法

吸取0.5 μg Cr(VI)于25ml比色管中, 依次加入3ml(2+1)磷酸, 3ml 6 mg/ml Mn(II) 溶液, 0.5ml 1% DAPeM, 用水稀释至刻度, 沸水浴加热5min, 流水冷却, 定容, 以试剂空白为参比, 用1cm比色皿, 于450nm处测定吸光度.

2 结果与讨论

(1) 反应机理初探 该反应是氧化还原反应. 笔者对显色产物作了分析, 发现是 Cr(III) 的化合物, 显色产物红外光谱图中 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ 和 $-\text{C}-\text{H}$ 吸收峰消失, 可初步判定显色剂氧化后的结构为醌式:



该反应只有在一定浓度的 Mn(II) 存在时, 高价离子可先和 Mn(II) 作用, 生成 Mn(III)、Mn(IV)、Mn(V) 等一系列中间过渡态, 这可大大加快反应速度. 这是诱导显色的关键.

实验发现 Ce(III) 有和 Mn(II) 相同的作用, 但效果稍差. 有关显色反应产物的具体组成及显色剂氧化后和金属离子的键合情况还有待进一步实验证实.

(2) 吸收光谱 见图1. 体系 $\lambda_{\text{max}} = 450\text{nm}$ 试剂空白吸收非常低.

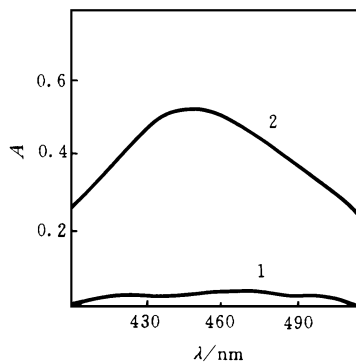


图1 吸收光谱

1. 试剂空白对蒸馏水 2. 显色体系对试剂空白

(3) 介质的选择及用量 体系在酸介质中显色, 磷酸效果最佳. 无 Mn(II) 存在时, 体系显色效果差. 6.0 mg/ml Mn(II) 用量在2—5ml内吸光度稳定, 实验选用3ml, (2+1)磷酸用量在2.5~5ml内吸光度稳定, 实验选用3ml.

(4) DAPeM 用量 1% (W/V) DAPeM 用量在0.5ml左右即可显色完全, 实验选用0.5ml.

(5) 温度及稳定性 体系在室温下显色慢, 0.5h左右才可显色完全. 加热可加快显色速度, 沸水浴加热5min可显色完全, 显色后体系至少可稳定8h.

(6) 工作曲线 在选定实验条件下, 铬(VI)含量在2—32 $\mu\text{g}/\text{L}$ 内符合比尔定律, 线性回归方程为 $A = -0.005523 + 1.0898c(\mu\text{g}/25\text{ml})$, $r = 0.9989$, 检测限为0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$. 由线性回归方程可算出 $\epsilon = 1.36 \times 10^6 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

(7) 共存离子的干扰 对于0.5 μg Cr(VI), 相对误差为 $\pm 5\%$, 下列离子不干扰(mg): NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} (10); NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} (4); Ba^{2+} , Zn^{2+} (1); Cd^{2+} , In^{3+} (0.3); Sb(III) , Bi(III) , SiO_3^{2-} (0.1); As(III) , Ti(IV) , Cr^{3+} ,

Ni^{2+} , Sn(IV) (0.02); Ga^{3+} , W(VI) , Se(IV) , Fe^{3+} (0.005); Ce(IV) , Cu^{2+} (0.003); 等量 V(V) , Mn(VII) 有正干扰; 1% F^- , 草酸有负干扰. 体系选择性较好, 常见离子 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 VO_2^+ (在水介质中 V(V) 以 VO_2^+ 形式存在) 等干扰较严重, 超过干扰允许量时, 可用离子交换法与铬酸根阴离子分离^[7].

(8) 样品分析及结果 采集水样低温密闭保存, 尽快经预处理(除去悬浮物及油污, 用稀 HNO_3 调整水样 pH 至 3.5~4.5, 合金厂、电镀厂和冶炼厂废水用离子交换法除去 Cu^{2+} 、

试 样	测定值 二苯碳酰肼法		RSD (n= 5)	标准回收率 (加 Cr(VI) 0.2 μg)
	/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	/ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$		
合金厂废水	0.96	0.94	3.2	95—103
冶炼厂废水	2.10	2.18	2.5	98—105
电镀废水	7.21	7.06	1.8	93—100
昆明地下水	0.014	0.012	4.3	97—104

(上接第73页)

在理论上, 温度升高, 扩散加快, 扩散系数加大; 但亨利系数变小, 吸收量减少. 累积浓度恒定在 $13.5\text{mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$, 考察了常温范围内, 温度变化对吸收量的影响, 得数据如表2. 将数据回归, 得方程 $Q(\mu\text{g})=111.45+69.3/t$ (t 为采样温度 $^{\circ}\text{C}$). 在测定不同温度时, 可根据此式加以校正.

表2 采样量与温度的关系				
温 度/ $^{\circ}\text{C}$	14	18	24	36
采样量/ μg	116.8	115.4	114.3	113.5
标准偏差	4.21	3.64	5.38	4.16
测定次数	4	4	4	4

4 结论

本实验证明, 采用硝化混合液处理过的玻

Fe^{3+} 和 VO_2^+ 等阳离子) 后, 立即按实验方法显色测定, 结果见表1.

参 考 文 献

1 潘教麦, 裴立文, 徐钟隽. 二安替比林苯乙烯基甲烷的纯化及氧化反应的研究. 化学试剂, 1987, **9**(3): 142

2 杨晓云, 尹家元, 周中万, 徐其亨. 二安替比林芳环甲烷衍生物的合成及光度性质的研究. 化学试剂, 1993, **23**(5): 615

3 李强, 徐其亨. 二安替比林-(对二甲氨基)苯基甲烷与铬(VI)的显色反应. 分析化学, 1994, **22**(4): 393

4 税国洪. 环境中痕量铬光度分析进展. 环境科学与技术, 1994, **4**: 15

5 高若梅, 刘鸿泉, 赵志强. 近十年吸光光度法测痕量铬的进展. 理化检验——化学分册, 1995, **31**(5): 48

6 武汉大学等编. 分析化学. (第3版), 北京: 高等教育出版社, 1995: 252

7 Johnson. G A. Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium(VI) and chromium(III) in fresh waters. Anal. chem. Acta., 1990, **238**: 273—278

璃棉作为吸收介质而制成的被动式 DTA 监测器, 具有较高的灵敏度和较大的采样速度, 其采样量与气体中的 DTA 累积浓度成较好的线型关系, 线性范围宽, 精密度高. 此采样器携带方便, 操作简单, 适于现场的整日大面积采样及个体采样等环境监测项目.

参 考 文 献

1 程祖良等. 被动式(无动力)甲醇个体监测器的研究. 环境化学, 1986, **5**(1): 60—65

2 耿安朝等. 被动式甲醛监测器的研制. 环境化学, 1988, **7**(6): 73—79

3 Klyong Lee et al.. A Passive Sampler for Measurement of Carbon Monoxide Using a Solid Adsorbent. Environ. Sci. Technol., 1992, **26**(4): 697—702

4 Fower W K. Fundamentals of Passive Vapor Sampling In-ternational Laboratory. 1983: 40—48