

铬天青 S-溴化十六烷基三甲铵分光光度法 测定天然水中的痕量铬

王淑仁 贾素云* 郑礼胜 王慧平

(山东大学 化学系)

胶束增溶分光光度法测定微量铬^[1,2]已有过报道。用铬天青 S(CAS) 测定铬^[3]的方法也有过报道。本文在此基础上研究了在溴化十六烷基三甲铵 (CTMAB) 存在下, 用 CAS 分光光度法测定痕量铬的适宜条件, 提出了一个重现性好, 灵敏度高, 可直接测定三价铬及总铬的新方法。络合物的最大吸收波长在 620 纳米, 表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 9.5 \times 10^4$, 桑德尔灵敏度为 0.00055 微克/厘米², 铬含量在 0—7 微克/25 毫升范围内符合比耳定律。

本法还可应用于水质分析中, 测定河水中的铬, 与二苯卡巴肼法相比, 所得结果一致。

实 验 部 分

1. 主要试剂与仪器

铬标准溶液 称取 0.1414 克重铬酸钾(G.R), 用水溶解并移入一升容量瓶中, 稀释至刻度, 此溶液含铬 50 微克/毫升; 取适量上述溶液, 用水稀释为含铬 1 微克/毫升。

0.3% CTMAB 溶液 称取 0.30 克 CTMAB 试剂, 用 15 毫升乙醇溶解, 移入 100 毫升容量瓶中, 用水稀释至刻度。

缓冲溶液 称取 25 克无水醋酸钠溶解于约 100 毫升水中, 加入 6N 醋酸调节至所需 pH, 并用酸度计确定之。

1% Na₂SO₃ 水溶液; 0.1% CAS 水溶液。
仪器 72 型分光光度计; pH5-2 型酸度

计。

2. 条件试验

(1) 实验方法 取一定量铬溶液于 25 毫升比色管中, 用水稀释至 10 毫升, 依次加入 2.0 毫升缓冲溶液, 1.3 毫升 CAS 溶液, 1.0 毫升 CTMAB 溶液, 0.4 毫升 Na₂SO₃ 溶液 (若只测三价铬不需加此试剂)。每加入一种试剂均需摇匀。在 90 ± 5℃ 水浴中加热 15 分钟, 取出冷至室温, 用水稀释至刻度。在 72 型分光光度计 620 纳米处, 用 1 厘米比色皿, 试剂空白为参比, 测定吸光值。

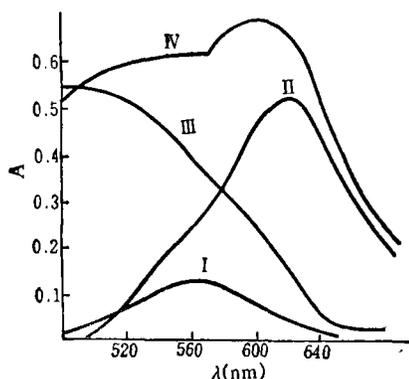


图 1 吸收曲线

I—Cr-CAS (参比: 试剂空白)
II—Cr-CAS-CTMAB (参比: 试剂空白)
III—CAS-CTMAB (参比: 水)
IV—Cr-CAS-CTMAB (参比: 水)

(2) 吸收曲线 取 7 微克铬, 按实验方法操作, 在不同波长测定吸光值, 绘制吸收曲

*太原机械学院。

线(图1)。由图可见络合物的最大吸收在 620 纳米,比无 CTMAB 位移 60 纳米,灵敏度提高四倍多。

(3) pH 及缓冲溶液用量的影响 实验证明在 pH 5.6—5.9 之间吸光值最大且基本一致。缓冲溶液用量在 0.5—4.0 毫升,吸光值保持不变。本文采用 2 毫升 pH 为 5.8 的缓冲溶液。

(4) CAS、CTMAB、 Na_2SO_3 用量影响 实验证明 CAS 用量在 1.2—1.4 毫升吸光值最大且稳定性好; CTMAB 用量在 0.9—1.1 毫升吸光值最大且稳定性好; Na_2SO_3 用量在 0.2—0.5 毫升吸光值保持不变。本文采用 CAS 1.3 毫升, CTMAB 1.0 毫升, Na_2SO_3 0.4 毫升。

(5) 温度的影响 在室温下显色反应进行得很慢且不完全,实验证明在 $90 \pm 5^\circ\text{C}$ 水浴中加热 15 分钟吸光值最大,络合物颜色 10 小时内保持不变。

(6) 工作曲线 取 0—8 微克铬标准溶液,按实验方法操作,绘制吸光值对铬含量工作曲线(图2)。由图2可见铬含量在 0—7 微克/25 毫升范围内符合比耳定律。

(7) 络合物组成测定 根据资料^[4]报道的方法,测得所用显色剂 CAS 的纯度为 51.5%,本文测定络合比所用 CAS 的浓度均依此纯度计算配制。用等克分子比法测定络合物的组成比,如图 3、4 所示, Cr: CAS: CTMAB=1:2:2。另外尚应用连续变换法测得络合物组成与等克分子法所得结果一致。

(8) 干扰离子及其消除方法 实验证明

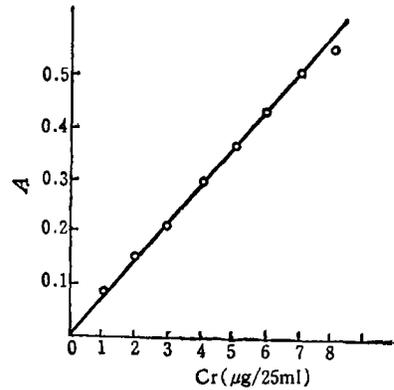


图2 工作曲线

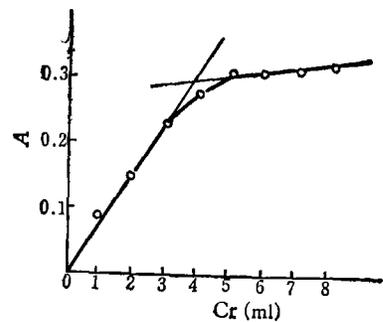


图3 $[\text{Cr}] = [\text{CAS}] = 3.84 \times 10^{-3} \text{M}$
CAS 用量固定为 8 毫升

$[\text{CTMAB}] = 7.98 \times 10^{-4} \text{M}$ 用量固定为 4 毫升

毫克级的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- ; 100 微克 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 PO_4^{3-} ; 10 微克 As^{V} 、 As^{IV} 、Si 对测定无干扰。微克级的 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 对测定有干扰。我们用 NaF 溶液消除 Al^{3+} 与 Be^{2+} 的干扰;用硫脲消除 Cu^{2+} 的干扰;用 EDTA 溶液消除 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的干扰。表 1 中列举了某些干扰离子与铬共存时铬的回收率。

表 1 干扰离子与铬共存时铬的回收试验

Cr 加入量(微克)	干扰离子	干扰离子加入量(微克)	测得 Cr (微克)	掩蔽剂
3.00	Al^{3+}	10	2.95	0.05 M NaF 2.0 毫升
3.00	Be^{2+}	10	2.90	0.05 M NaF 2.0 毫升
3.00	Cu^{2+}	10	3.06	2% 硫脲 1.0 毫升
3.00	Fe^{3+}	10	2.90	$5 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA 3.0 毫升
3.00	Fe^{2+}	10	2.85	$5 \times 10^{-3} \text{M}$ EDTA 3.0 毫升

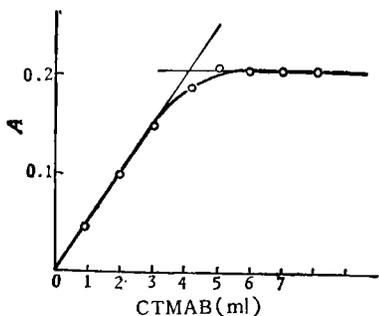


图 4 $[CAS] = [CTMAB] = 8.51 \times 10^{-5} M$
CAS 用量固定为 4 毫升
 $[Cr] = 9.6 \times 10^{-6} M$ 用量固定为 4 毫升

3. 天然水中总铬的测定

(1) 总铬的测定 取适量已过滤水样(若水样带色,可先用 HNO_3 和 H_2SO_4 消化处理),按实验方法操作,测得吸光值,由工作曲线查出铬含量,此值为总铬含量。

(2) 三价铬的测定 按总铬测定方法操作,只是不加 Na_2SO_3 溶液,所得数值为三价铬含量。

总铬与三价铬的差值为六价铬的含量。

我们用本法测定河水中的总铬并与二苯卡巴肼法所得结果进行比较,结果列入表 2。

小 结

本文研究了在醋酸-醋酸钠弱酸性介质

表 2 水样分析结果 (总铬)

取 样 点	二苯卡巴肼法 毫克/升	本 法 毫克/升
兴 济 河	0.025	0.026
小 清 河 (马鞍山断面)	未检出	0.011
绣 江 河	0.072	0.068

中,铬天青 S 和溴化十六烷基三甲铵显色反应的适宜条件,提出了一个灵敏度高,重现性好,能够直接测定三价铬与总铬的新方法。实验证明:铬天青 S 和溴化十六烷基三甲铵形成蓝色的三元络合物,用两种方法测得络合物组成为 $Cr:CAS:CTMAB = 1:2:2$ 。络合物的最大吸收在 620 纳米,表观摩尔吸光系数 $\epsilon = 9.5 \times 10^4$,铬含量在 0—7 微克/25 毫升符合比耳定律。

参 考 文 献

- [1] 夏道沛,分析化学 2 196(1981).
- [2] 森逸男、藤田芳一、榎健寿,分析化学(日) 28(11), 707(1979).
- [3] Malat, M. and M. Hrachovecova, Colln. Czech. Chem., 29,10, 2484 (1964).
- [4] А. П. мартынов, В. Л. новак и Б. Е. резник, Журнал Аналитической химии. 32 (3), 519 (1977).

钮扣式污染监测器

环境信息

为防止有毒气体对人体的危害,法国 3M 公司最近制成简易的钮扣式污染监测器,只要把它别在衣钮上,即可对环境中的有毒气体污染进行监测。当有毒气体浓度达到临界阈值时,该监测器内的化学物质即变色报警。如有毒气体浓度较低时,监测器仅部分变色;如有毒气体浓度较高时,监测器会立即变色。人们可凭监测器变色程度,采取相应的措施防止有毒气体对人体的危害。目前 3M 公司已有四种简易的钮扣式监测器,其灵敏度很高,如监测化学、制药等工业部门排放的氧化乙烯气体的监测器,

其监测灵敏度为美国标准 75ppm 的 0.005—1.5 倍;监测电子和电气工业排放的汞蒸气的监测器,其灵敏度为 0.20 毫克/米³空气;监测化学工业等部门排出的甲醛的监测器,其监测灵敏度为美国标准 2ppm 的 0.25—25 倍,甚至可监测 8 小时内浓度小于 0.1 ppm 的低浓度毒气。监测汽车和车场等部门排放的一氧化碳的监测器,其监测灵敏度在 8 小时暴露时间内为 50ppm。

(洪翠宝摘译自 Science & Vie,
4, 94, 1982)