

- 101, 1431 (1971).
- [17] 穆传杰等,稀有金属, 3, 77(1982).
- [18] Matsusaka, N. et al. in *Radiation Biology of the Fetal and Juvenile Mammal*, USAEC, pp. 217—226, Washington, D. C. 1969.
- [19] Doudoroff, P., Katz, M., *Sewage Ind. Wastes*, 25, [7] 802(1953).
- [20] Bringmann, G., Kühn, R., *Gesundheits Ingen.*, 115, 239(1959).
- [21] 胡泗才等,环境科学, 1(2), 60(1980).
- [22] 丁桂村,氯化稀土对水生动物的急性中毒实验, 1980(未发表).
- [23] 胡泗才,环境科学, 2(2), 32(1981).
- [24] Duke, J. A., *Econ. Botany*, 24, 344—366 (1970).
- [25] Conner J. J., and H. T. Shacklette, *U. S. Geol. Surrey Prof. Paper*, 574-F, p. 168, 1975.
- [26] 郭伯生等,化肥工业, 1, 14(1980).
- [27] 刘铨等,稀有金属, 1, 67(1982).
- [28] 计明辉等,稀有金属, 4, 78(1982).
- [29] 胡沛祥,稀有金属, 5, 80(1982).
- [30] 邝炎华等,环境科学, 1, 40(1981).
- [31] 朱永懿等,稀有金属, 5, 77(1982).
- [32] 宁加贵等,环境科学, 2(6), 32(1981).

痕 量 铬 的 测 定

刘秀娣 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

铬是环境中主要的污染物之一,因而痕量铬的分析受到人们很大关注. 对于环境质量评价和研究铬存在的化学形态、迁移规律以及铬的毒理和营养作用,都要有准确的分析方法提供可靠的数据.

测定铬的方法很多,本文就目前国内外测定痕量铬的方法作一概括介绍.

一、分光光度法

分光光度法是测定痕量铬常用的一种方法. 二苯碳酰二肼在硫酸条件下,与六价铬离子作用,生成紫红色络合物,进行比色,对照标准曲线可求出其浓度. 三价铁离子对该测定有干扰. 环化所曾报道将该法中的硫酸改为磷酸,使三价铁离子与磷酸根生成稳定的无色络合物,消除了干扰. 此法不足之处是在酸性条件下,有 Fe(II) 、亚硫酸盐及多种有机物存在时,可能使六价铬还原为三价,而影响 Cr(VI) 的测定结果. 中田 清志和早川 亮太报道^[1] 六价铬与二苯碳酰二肼在碱性条件下 ($\text{pH } 8.5$) 反应,还原剂对测定没有影响.

近年来,有人介绍利用离子交换树脂作

为显色物质的载体直接进行比色^[2], 显色后得到紫红色的树脂,其色度与六价铬含量成正比. 该法能富集试样中的待测成分,灵敏度比常规比色法高10倍.

二、原子吸收法

用原子吸收法测定铬一般采用溶剂萃取分离和富集的预处理,其中主要预处理体系有 DDTC-MIBK、Aliquat 336、APDC-MIBK 和 N-235 等体系.

日色和夫^[3] 介绍火焰和石墨炉原子吸收光谱法测定海水中六价铬. 铬(VI)与 DDTC (二乙基二硫代氨基甲酸盐)络合后用 MIBK (甲基异丁基甲酮)萃取用火焰法测定 1% 吸收时的灵敏度为 0.4 ppb. 采用石墨炉原子吸收法的灵敏度可达 0.02 ppb. De Jong 和 Brinkman^[4] 用无火焰原子吸收光谱法测定海水中六价和三价铬. 在 Aliquat 336 弱酸性样品中萃取 Cr(VI) , 在 0.1 M 硫氰酸盐中性溶液中萃取 Cr(III) . Cr(VI) 和 Cr(III) 检出限各为 0.01 和 0.03 微克/升. Gilbert 和 Clay^[5] 用快速原子吸收法测定海水中铬. 样品过滤后,水相中铬用高锰酸盐氧化,再用 APDC

(吡咯烷二硫代甲酸铵)-MIBK 萃取。未过滤下来的残留物中铬用 12 M 盐酸萃取并分析。此法检出限在可溶相里是 0.05 微克/升, 沉淀相中为 0.06 微克/升。

俞穆清等^[6]提出了测定水体中总铬的 $(\text{NaPO}_3)_6$ -N-235-MIBK 体系。在一定条件下, 六价铬可被 N-235 定量萃取, 三价铬不被萃取。而在加热条件下, $(\text{NaPO}_3)_6$ 能与三价铬形成可被萃取的络合离子, 即可同时完成三价、六价铬的测定。倪哲明等^[7]用国产叔胺型高分子胺盐萃取剂 N-235 萃取痕量 Cr(VI), 再用石墨炉无火焰原子吸收法测定。石墨管用碳化钨涂层后可提高测定的灵敏度和精密度。Cr(III) 用过硫酸铵氧化后萃取, 可分别测定水中的 Cr(VI) 和 Cr(III)。

三、极谱法

旋转玻碳-汞膜电极与脉冲极谱联用, 借 Cr(VI) 的还原波峰测定溶液中痕量 Cr(VI)。汪尔康等^[8,9]选用 0.012 M HCl + 5×10^{-3} M EDTA + 0.2 M NaAc 内含 5×10^{-4} M Hg(II) 的溶液为底液, Cr(VI) 出现脉冲极谱还原峰, 峰高与 Cr(VI) 的浓度成线性关系, 可检出 Cr(VI) 含量, 再用过氧化氢将 Cr(III) 氧化为 Cr(VI), 可测出总铬含量。二次测定结果的差值即为试样中含 Cr(III) 量。

Grosman 和 Mueller^[10]叙述了利用微分脉冲极谱法测定天然水中的 Cr(VI)。将含有 Cr(VI) 的天然水样调节到 pH7 进行分析。检出限为 0.010 微克/毫升。Ranly 等^[11]在聚胺羧酸介质中测定了 Cr(III), 用微分极谱法研究了 Cr(III) 的极谱行为: 络合物的形成, 干扰离子、pH 的影响以及测定的重现性。Schwedt^[12]采用色谱分离技术, 极谱法测定, 分别测定了 Cr(VI)、Cr(III) 和总铬。

四、无机色谱法

铬的无机色谱法主要利用铬与三氟乙酰丙酮生成螯合物这一特性。此法可应用于天然水及血尿中微量铬的测定^[13,14]。Lovett 和 Lee^[15]报道了用气相色谱法测定自然界中的

铬。用苯剂萃取三氟乙酰丙酮与铬形成的螯合物, 再进行气相色谱测定。此法检出限为 0.1 微克/升。

王顺荣等^[16]报道了铬的无机色谱测定。三价铬在 pH 5—7 范围内与三氟乙酰丙酮形成可挥发的热稳定性好的螯合物, 将其萃取在苯中, 进行色谱测定。在醋酸-醋酸钠缓冲溶液中, 用亚硫酸钠还原六价铬, 加三氟乙酰丙酮-苯溶液, 加热后萃取。萃取液进行色谱测定, 以峰高定值。此法还可以测定一定比例的不同价态的铬。在不加亚硫酸钠时测定三价铬, 加入后测总铬。用差减法求得六价铬量。Dempeg^[17]用阳离子和阴离子交换树脂, 富集痕量金属, 应用此技术可分离三价铬和六价铬。

五、直接电流法

利用直接电流法测定铬的报道尚不多见, Berndt 曾研究排放污水中 CrO_4^{2-} 的安培测定法^[18], 但其测定范围为 ppm 级, 不适于地面水和饮用水中铬的测定。严辉宇等^[19]研究了直接电流法测定水体中痕量 Cr(VI) 的各种条件, 用黄金电极为工作电极, 银-氯化银电极为参考电极, 于适当的介质和控制电位下, Cr(VI) 在金电极上还原, 反应产生的扩散电流与 Cr(VI) 的浓度成正比。此法简便、快速, 灵敏度也较高, 可测 ppb 级的铬。

六、其它方法

化学发光法具有快速、灵敏等优点, 因而近年来得到进一步发展。鲁米诺 (luminol) 体系对微量金属的测定具有较高的灵敏度。在过氧化氢的碱性溶液中, 金属离子催化鲁米诺氧化反应, 其化学发光的强度与金属离子浓度成正比, 从而求出金属离子浓度。Seitz^[20]根据 Cr(III) 催化过氧化氢氧化鲁米诺化学发光法测定 Cr(III), 检出限为 0.025 ppb。该法应用于几种天然水的测定。用此法测定 Cr(III) 时, 样品不需要预处理, 加 EDTA 可掩蔽其它元素干扰。Rigin 和 Blokhin^[21]介绍了化学发光法测定共存于水

中的铁、铬、铜和钴。这种方法基于用络合剂掩蔽干扰离子,溶剂萃取铬,检出限为 0.6 微克/升。Chang^[22]介绍了鲁米诺化学发光法测定海水中的三价铬。此法主要干扰是镁离子,为消除干扰,可将样品稀释并加入溴离子使 Cr(III) 信号有所增加。盐类含量达 35% 的海水,检出极限是 0.2 ppb。

中子活化法具有灵敏度高、选择性好并受被测元素化学状态的影响等优点。对于低含量的被测元素,一般需要应用一个分离程序,将被测元素分离成单个放射性同位素 γ 能量不重叠的几个元素小组,借以得到一个可靠的结果。中国科学院高能所曾应用放射分离流程将汞、砷、镉和铬四种元素分离成单个放射性同位素进行测量。Van der Sloot^[23]介绍用中子活化法测定水中铬,在 pH 1.5 时用亚硫酸钠还原铬酸盐,中性活性炭中进行浓缩。在活性炭上富集可将三价铬和六价铬分离。检出限取决于碳的空白值。测定 0.05 微克/升铬,精密度为 20%。

大崎 进等^[24]用同位素稀释质谱法测定海水中的六价铬和总铬,加 ^{50}Cr 同位素溶液于水样中,在 pH2 条件下用 APDC-氯仿萃取六价铬,将有机相蒸发至干,以硝酸分解有机物后,于 800℃ 灼烧,用质谱仪测定微量的残留物,从测得的 $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ 比值计算被测定铬。用 H_2SO_4 酸化,经 Ce(IV) 氧化处理后,以同样步骤测定总铬。此法适用于实际样品分析,最高灵敏度可达 0.001 微克/升。与比色法或原子吸收法相比,具有用样少,精密密度好等优点。

七、结语

铬在水体中主要以铬(VI)和铬(III)为主,铬(VI)一般成 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 或 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 三种阴离子形式存在,而铬(III)常以 Cr^{3+} 、 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ 等阳离子形式存在。可根据需要选用不同的分析方法。目前常用的方法有分光光度法和原子吸收法。分光光度法简便易行,适于常规分析,但直接测定灵

敏度稍低。原子吸收灵敏度较高,近年来应用比较广泛。

无机色谱法、极谱法、直接电流法和化学发光法各具特点,无机色谱法可作价态分析,极谱法和直接电流法可直接测定 ppb 级的铬(VI),而化学发光法可直接测定铬(III)。中子活化法和同位素稀释法虽然灵敏度高、选择性也好,但由于受条件限制,尚未获得普遍采用。

无疑,对于复杂的水样,不管采用何种测定手段,一般都需要进行分析前的预处理,如应用萃取、共沉淀或离子交换等进行样品的分离和富集。

参 考 文 献

- [1] 中田 清志,早川 亮太,日本化学会誌,57(1), 1387(1976).
- [2] Yoshimura, K., Ohashi, S., *Talanta* 25, 103 (1978).
- [3] 日色和夫等,分析化学(日),25(2),122 (1976).
- [4] De Jong, G. J., Brinkman, U. A. T., *Anal. Chim. Acta.*, 98, 243(1978).
- [5] Gilbert, T. R., Clag, A. M., *Anal. Chim. Acta.* 69, 289(1973).
- [6] 俞穆清、赵亚军,环境科学,1, 20(1979).
- [7] 倪哲明、金龙珠、吴涤尘,理化检验(化学分册),4, 16(1981).
- [8] 汪尔康,科学通报,2, 97(1978).
- [9] 王梦霞、汪尔康,环境科学丛刊,2, 38(1981).
- [10] Groszmann, S. T., Mueller, T. R., *Anal. Chim. Acta.* 12, 199(1975).
- [11] Ranly, W. and Neeb, R., *Z. Anal. Chem.*, 292, 285(1978).
- [12] Schwedt, G., *Z. Anal. Chem.*, 295, 382(1978).
- [13] Savary, J. et al. *Anal. Chem.*, 42(2), 294 (1970).
- [14] Brooth G. H. Jr. and Derby, W. J. *Anal. Chem.*, 43(7), 831 (1971).
- [15] Lovett, R. J., Lee, G. T., *Environ. Sci. Technol.*, 10, 67(1976).
- [16] 王顺荣、徐福正、周恒福,海洋科学,3, 8(1980).
- [17] Dempeg, J. H., U. S. Natl. Tech. Inform. Ser., PB 267878 Avail NTIS 82(1976).
- [18] Berndt, T., *Fortscher. Wasserchem Grenzyobiete*, 6, 127(1967).
- [19] 严辉宇、刘秀娣、吴乾文,中国环境科学,5, 60 (1981).
- [20] Seitz, W. R., *Anal. Chem.*, 44, 957(1972).
- [21] Rigin, V. L., Blokhin, A. L., *Zh. Anal. Khim.*, 32, 2340(1977).