

海水中不同价态铬的测定*

黄华瑞 庞学忠

(中国科学院海洋研究所)

关键词 海水, 铬的测定, 原子吸收分光光度法

提要 本文研究了用 Aliguat-336 萃取, 无焰原子吸收分光光度法测定海水中不同价态铬的方法。该方法有较好的精密度, 变动系数为 6.0%。回收率在 80% 左右, 其特征量为 6.3×10^{-14} g, 较好地应用于海水中不同价态铬的测定。

近年来, 海洋环境保护工作已经引起人们的关注, 而海水中铬污染是海域污染的重要研究对象。海水中铬的分析方法有分光光度法、原子吸收分光光度法、极谱法、气相色谱法、X 射线荧光光谱法、同位素稀释质谱法、中子活化法、同位素稀释气相色谱、质谱联用法、等离子电感耦合发射光谱法等。但有些方法存在仪器昂贵, 操作繁杂等缺点, 难以获得广泛的应用。而共沉淀富集法则有费时等缺点。作者用 Aliguat-336 溶剂萃取无焰原子吸收分光光度法进行了试验, 试验达到了简便、快速、准确的目的, 适用于海水中不同价态铬的测定。

一、分析方法

1. 方法原理

本法用 Aliguat-336 萃取剂, 在 pH 2.5 左右定量萃取海水中六价铬后, 有机相直接注入石墨炉中进行原子吸收分光光度测定。

2. 仪器

WFX-1B 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂)配有 WF-1 型石墨炉电源, 以及 LZ3-204 千型函数记录仪(上海自动化仪表二厂)。

3. 试剂

(1) 六价铬的基本标准溶液 取光谱纯的 $K_2Cr_2O_7$ 在 105—110℃ 下烘干 2 h, 冷却后

称取 0.2829 g 用重蒸馏水溶解, 并稀释至 1000 ml (1.0 mgCr/ml)。

(2) 六价铬的使用标准溶液 取 1.0 ml 基本标准溶液用重蒸馏水稀释至 1000 ml (1.0 μ gCr/ml)。

(3) 三价铬的标准溶液 称取光谱纯金属铬 0.2340 g, 用超纯盐酸溶解, 重蒸馏水稀释至 200 ml (1.17 mgCr/ml)。

(4) 0.1 mol/L Aliguat-336 (tricaprylylmethylammoniumchloride) 甲苯溶液。

(5) 0.1 mol/L 过硫酸铵溶液。

4. 定测步骤

(1) 工作曲线的制备 将 500 ml 无铬海水 (pH 调至 2.5 左右), 装入 1000 ml 梨形分液漏斗中, 分别加入 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50 ml 使用标准溶液, 分别加入 5 ml 0.1 mol/L 萃取剂, 震荡 6 min, 放置 30 min, 分离出有机相, 装入聚四氟乙烯贮样瓶中, 待进行原子吸收测定。空白校正按同样方法进行。

(2) 海水中六价铬的测定 海水经 0.45 μ m 膜过滤后, 取 500 ml 滤液调节 pH 至 2.5 左右, 随后按上述方法进行。

(3) 海水中三价铬的测定 经 0.45 μ m 膜过滤后的 500 ml 酸化海水, 加入 0.1 mol/L 过

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 1590 号。

硫酸铵溶液 1 ml, 煮沸 15 min 后冷却, 调节 pH 至 2.5 左右, 随后按上述方法进行。测定值为总溶解铬含量, 扣除六价铬的含量, 则得三价铬的含量。

二、结果与讨论

1. 萃取条件的试验

(1) 不同萃取剂用量的影响 将 pH 为 2.5 左右的无铬海水 500 ml, 分别加入 0.50 ml 1.0 $\mu\text{gCr/ml}$ 和 1.0 ml 1.0 $\mu\text{gCr/ml}$, 而后加入 0.1 mol/L 不同体积的萃取剂, 萃取后分离出有机相, 用萃取剂稀释至 15 ml, 并测定其吸光度。

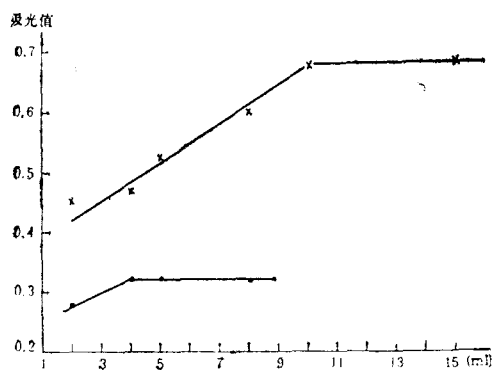


图 1 萃取剂用量对吸光度的曲线

Fig. 1 Curve of the amount of extractant used VS absorbance

从图 1 得出, 当铬的含量为 1 ppb 时, 加入 0.1 mol/L Aliquat-336 4 ml 以上吸光度不变, 因此海水中铬含量在 1 ppb 以下时, 萃取剂加入 5 ml 即可。而海水中铬含量为 2 ppb 以上, 加入 0.1 mol/L Aliquat-336 10 ml 吸光度才恒定, 因此对污染海水需加 10 ml 以上萃取剂。

(2) 震荡时间的影响

从图 2 得出, 震荡时间在 5 min. 以上基本上达到平衡, 因此我们选震荡时间为 6 min。

(3) pH 的影响按 3-1 测定步骤调节不同的 pH 值后, 测定其吸光度。

从图 3 得出, pH 在 2.5 左右吸光度最大, 因此样品的 pH 控制在 2.5 左右为宜。

2. 原子吸收分光光度法测定条件的试验

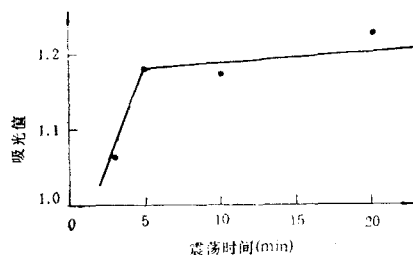


图 2 震荡时间对吸光度的曲线

Fig. 2 Curve of shaking time VS absorbance

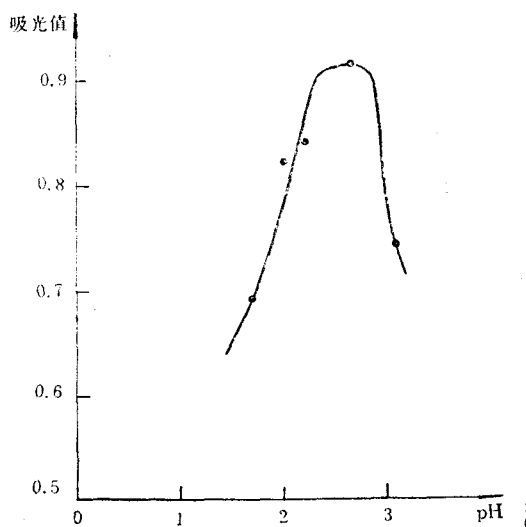


图 3 pH 值与吸光度的曲线

Fig. 3 Curve of pH VS absorbance

(1) 干燥条件的选择

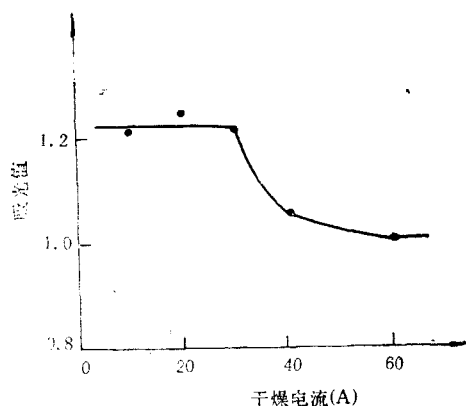


图 4 干燥电流与吸光度的关系

Fig. 4 Correlation curve of drying electric current VS absorbance

图中,仪器条件为:波长 $3579 \text{ \AA}$;狭缝 0.1 mm ;灯电流 10 mA ;灰化电流 100 A ;灰化时间 30 s ;干燥时间 30 s ;原子化电流 400 A ;原子化时间 6 s 。

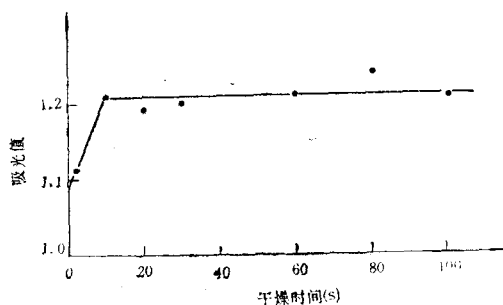


图 5 干燥时间与吸光度的关系

Fig. 5 Correlation curve of drying time VS absorbance

图中,仪器条件为:波长 $3579 \text{ \AA}$;狭缝 0.1 mm ;电流 10 mA ;灰化电流 100 A ;灰化时间 30 s ;干燥电流 25 A ;原子化电流 400 A ;原子化时间 6 s 。

从图 4,5 得出,干燥电流在 30 A 以下保持恒定,因此取干燥电流为 25 A 。干燥时间在 10 s 后维持不变,所以选干燥时间为 20 s 。

(2) 灰化条件的选择

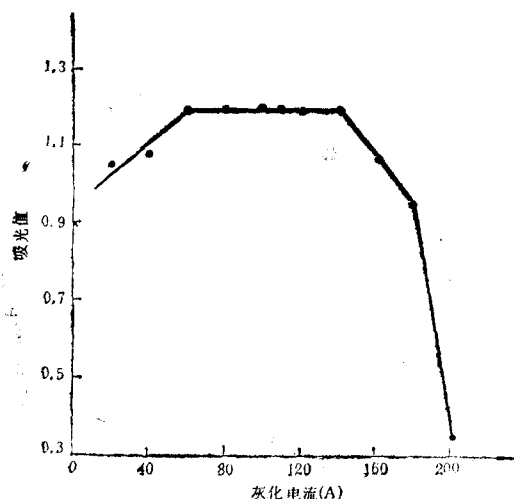


图 6 灰化电流与吸光度的关系

Fig. 6 Correlation curve of ashing electric current VS absorbance

图中,仪器条件为:波长 $3579 \text{ \AA}$;狭缝 0.1 mm ;灯电流 10 mA ;干燥电流 25 A ;干燥时间 20 s ;原子化电流 400 A ;原子化时间 6 s ;灰化时间 20 s 。

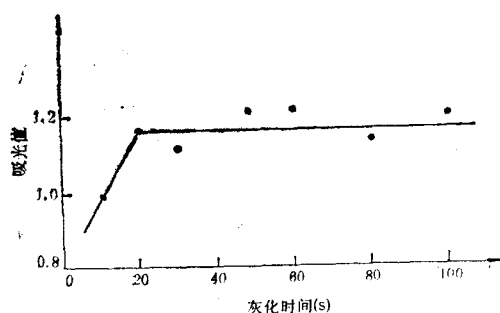


图 7 灰化时间与吸光度的关系

Fig. 7 Correlation curve of ashing time VS absorbance

图中,仪器条件为:波长 $3579 \text{ \AA}$;狭缝 0.1 mm ;灯电流 10 mA ;干燥电流 25 A ;干燥时间 20 s ;原子化电流 400 A ;原子化时间 6 s ;灰化电流 100 A 。

从图 6,7 得出,灰化电流在 $60-140 \text{ A}$ 之间,吸光度恒定。因灰化电流高些对分离杂质干扰有利,为此选取灰化电流为 100 A 。而灰化时间在 20 s 以上即达平衡,所以选取灰化时间为 30 s 。

(3) 原子化电流的选择

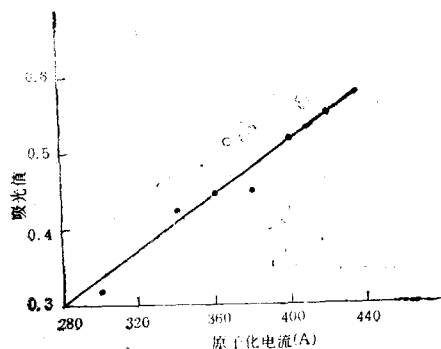


图 8 原子化电流与吸光度的关系

Fig. 8 Correlation curve of atomization electric current VS absorbance

图中,仪器条件为:波长 $3579 \text{ \AA}$;狭缝 0.1

mm; 灯电流 10 mA; 干燥电流 25 A; 干燥时间 20 s; 灰化电流 100 A; 灰化时间 30 s; 原子化时间 6 s。

从图 8 得出, 铬的吸光度随原子化电流的升高而升高, 因此它符合高温元素的特点, 但为了保证石墨炉的寿命和石墨炉管的使用时间, 我们选择原子化电流为 400 A。原子化时间只要满足完成原子化阶段即可, 所以选取原子化时间为 6 s。

表 1 原子吸收分光光度法测定铬的适宜参数

Tab. 1 Suitable parameter of measuring chromium by atomic absorption spectrometry

波长 (Å)	狭缝 宽度 (mm)	灯电 流 (mA)	干燥 电流 (A)	干燥 时间 (s)	灰化 电流 (A)	灰化 时间 (s)	原子化 电流 (A)	原子化 时间 (s)	注样 体积 (μl)
3579	0.1	10	25	20	100	30	400	6	10

3. 方法精密度试验

按 3-1 测定步骤, 取三批海水, 同时进行六个样品的平行的测定, 结果列表 2。

表 2 精密度试验结果

Tab. 2 Results of precision test

样品号	测定次数(海水含量 ppb)						平均值	标准 偏差	变动 系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
1	0.23	0.25	0.25	0.23	0.21	0.23	0.23	±0.015	6.5
2	0.35	0.32	0.31	0.31	0.30	0.30	0.32	±0.019	5.9
3	0.11	0.11	0.12	0.11	0.11	0.10	0.11	±0.006	5.5

由表 2 得出, 本法的平均标准差为 ±0.013, 平均变动系数为 6.0%。

4. 方法的准确度试验

按 3-1 测定步骤, 取三批海水, 分别加入不同浓度的六价铬, 同时测定三个样品, 求出其回收率。

从表 3 得出, 本方法的回收率在 75% 以上, 平均回收率为 82%。

5. 三价铬对六价铬测定的影响

按 3-1 测定步骤, 加入不同浓度的六价铬标准和不同浓度的三价铬的标准, 并测定其吸

表 3 准确度的试验结果

Tab. 3 Result of accuracy test

样品号	海水 含量 (ppb)	加入 铬量 (ppb)	测定流 (ppb)			平均值 (ppb)	回收率 (%)
			1	2	3		
1	0.15	0.20	0.29	0.29	0.32	0.30	75
2	0.13	0.40	0.42	0.41	0.48	0.44	78
3	0.33	0.60	0.95	0.88	0.84	0.89	93

光度, 结果列表 4。

表 4 三价铬对六价铬测定的影响

Tab. 4 Effect of Cr (III) on the determination of Cr (VI)

初始六价铬的 含量 (ppb)	加入三价铬 (ppb)	测定六价铬的含量 (ppb)	三价铬/六价铬
0.80	10.0	0.85	12.5
0.80	20.0	0.87	25.0
1.00	10.0	1.09	10.0
1.00	20.0	1.01	20.0

从表 4 得出, 当三价铬比六价铬高 10—25 倍时, 不影响六价铬的测定。

上述表明, 用 Aliguat-336 萃取, 无焰原子吸收测定铬的方法有较好的精密度, 其变动系数为 6.0%。回收率在 80% 左右, 其特征量为 6.3×10^{-14} g。本方法可较好地应用于海水中不同价态铬的分析。

参 考 文 献

- [1] 日色和夫, 应和尚, M. Takaoka 田中孝, 川原昭宜, 1976. Determination of trace amounts of pollutants in sea and river waters by atomic absorption spectrometry. IV. Determination of ppb amounts of chromium (VI) in sea water by solvent extraction-atomic absorption spectrometry. 分析化学 25(2): 122—127。
- [2] chuëcas L. and J. P. Riley, 1966. The spectrophotometric determination of chromium in sea water. Anal. Chim. Acta 99(35): 240.
- [3] Cranston R. E. and J. W. Murray, 1978. The determination of chromium species in natural waters. Anal. Chim. Acta 99(2): 275—282.
- [4] Fukai R. and D. Vas, 1967. A differential method of analysis for trivalent and hexavalent chromium in sea water. J. of the Oceanogr. Soc. of Japan 23(6): 298—305.

- [5] De Jong G. J. and U. A. Th. Brinkman, 1978. Determination of chromium (III) and chromium (VI) in sea water by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **98**(2): 243.
- [6] Lovett R. J. and L. G. Fred, 1976. Analysis of chromium in natural water by gas chromatography. *Environ. Sci. Technol.* **10**(1): 67—71.
- [7] Morris A. W., 1968. The simultaneous determination of vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, and zinc in sea water by X-ray fluorescence spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **42**(3): 397.
- [8] Pankow J. F. and G. E. Janauer, 1974. Analysis for chromium traces in natural waters. part I. Preconcentration of chromate from ppb levels in aqueous solution by ion exchange. *Anal. Chim. Acta* **69**(97): 1.
- [9] Stukas V. J. and C. S. Wong, 1983. Application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Fe and Cr in sea water. *Mar. Chem.* **12**(2—3): 133.
- [10] Tsunenobu S., G. Shiro, Y. Hideo, and N. Yasuharu, 1977. Spectrophotometric determination of chromium (III) and chromium (VI) in sea water. *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **55**(5): 429—440.

THE DETERMINATION OF DIFFERENT VALENCE CHROMIUM IN SEA WATER

Huang Huarui and Pang Xuezhong

(Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao)

Key words Sea water, The determination of Cr, Atomic absorption spectrometry

Abstract

The determination of different valence chromium in sea water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after using extract of Aliquat-336 is described. This method has better accuracy, and its variation coefficient is 6.0%. The recovery is about 80% and characteristic amount is 6.3×10^{-14} g.

This method can be used for the determination of sea water with different valence chromium.