

铬的无机气相色谱法测定

王顺荣 徐福正 周恒福

(中国科学院环境化学研究所)

在环境污染检测项目中, 铬是需要测定的主要有毒元素之一。铬的测定方法较多, 一般如分光光度法, 火焰原子吸收法等, 其测定天然水及生物材料中的痕量铬, 灵敏度不够高。无焰原子吸收法虽然灵敏, 但易受基体的干扰, 且仪器昂贵, 国内生产量少, 不易普及。同位素稀释-质谱法极其灵敏, 但使用条件受限制更不易普遍应用。近年来发展了铬的三氟乙酰丙酮螯合物的气相色谱法, 应用于天然水及血、尿、生物组织中痕量铬的测定, 方法灵敏, 选择性好, 仪器也较简单^[3-6]。但在已有的方法中, 所用的试剂量大, 加热振荡萃取时间长, 操作较复杂。我们建立了用亚硫酸钠将六价铬还原至三价, 用三氟乙酰丙酮-苯溶液萃取的测定铬的气相色谱法。该法试剂用量少, 加热及萃取速度快, 灵敏度高, 简单易行。可用于自来水、污水及海水中铬的测定。当用国产100型气相色谱仪测定海水中铬, 取样量为40毫升时, 最低检出浓度为0.1微克/升。由于六价铬不与三氟乙酰丙酮作用, 还可借还原剂加入与否的差别来测定不同价态铬。

现将试验内容及结果简述如下:

一、仪器与试剂

1. 气相色谱仪 100型(上海分析仪器厂造)配以氦-钨源电子捕获检测器, 采用直流电源。

2. 铬标准溶液 溶解2.829克重铬酸钾于1升水中, 配成1毫克/毫升铬溶液。低浓度以此溶液逐级稀释, 每周配制一次。

3. 三氟乙酰丙酮铬螯合物 自制。

4. 0.15M 三氟乙酰丙酮(TFA)-苯溶液 取0.9毫升新蒸馏的三氟乙酰丙酮(沸点106—108°C), 溶于50毫升提纯的苯中。

5. 1M亚硫酸钠溶液 称2.5克溶于20毫升水中, 三天配一次。

6. 醋酸-醋酸钠缓冲溶液 称134克醋酸钠加14毫升冰醋酸, 溶于500毫升水中。

7. 0.1N氢氧化钠溶液 用特级纯氢氧化钠配制。

8. 苯 将分析纯苯依次用4N硫酸、4N氢氧化钠及水摇洗, 用无水氯化钙干燥后, 蒸馏, 收集78—79°C馏份备用。

9. 固定液 SE-30 或 OV-17。

10. 担体 101 白色担体(上海试剂厂, 80—100目, 酸洗硅烷化)或 Shimalite W (日本, 80—100目, 酸洗硅烷化)。

11. 高纯氮气。

二、色谱条件

1. 色谱柱 为长1米、内径2毫米的聚四氟乙烯管, 装填涂渍1.5%OV-17的 Shimalite W 担体或涂渍10%SE-30的101白色担体。曾选用过10%OV-17/101白色担体、20%SE-30/Shimalite W 等固定相分离三氟乙酰丙酮铬螯合物, 所得峰形有的拖尾或与杂质峰分不开。以1.5%OV-17/Shimalite W 柱所得峰形最好, 能与杂质清楚地分离。10%SE-30/101白色担体稍次之。

2. 色谱操作条件 柱温为150°C; 检测室温度为190°C; 汽化室温度为185°C。载气为高纯氮。流速为46毫升/分。极化电压为8伏。保留时间约1分钟。三氟乙酰丙酮铬螯合物色谱图见图1。

三、标准曲线与工作曲线

1. 标准曲线 在萃取管中加入一定量铬(0—0.15微克), 加水至10毫升, 再加0.5毫升

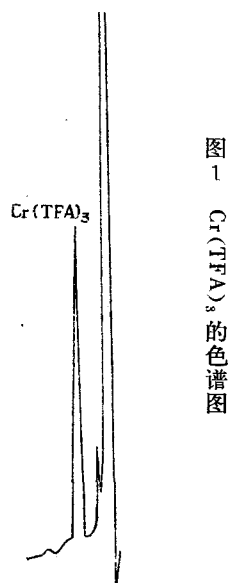


图 1 $\text{Cr}(\text{TFA})_3$ 的色谱图

醋酸-醋酸钠缓冲溶液、5 滴 1M 亚硫酸钠溶液及 2 毫升 0.15M TFA-苯溶液，盖好磨口塞，用橡皮筋扎紧，放在 70°C 水浴上加热 15 分钟。取出后在振荡器上摇 1 分钟，在自来水龙头下冷却后将溶液转至分液漏斗中分层，弃去水相。

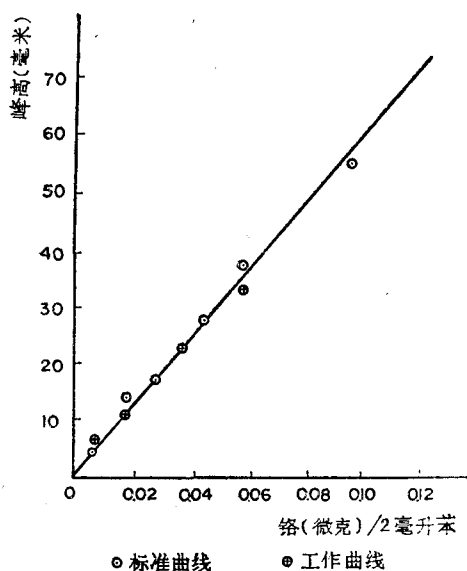


图 2 标准曲线与工作曲线

用 4 毫升 0.1N 氢氧化钠摇洗有机相半分钟，弃去水相。取 2 微升苯萃取液作色谱测定，由峰高对铬含量绘制标准曲线见图 2。

2. 海水工作曲线 取 10 毫升海水（含铬

量低于检出下限），加不同量铬标准溶液，同标准曲线步骤，绘制海水工作曲线，与标准曲线相重合，结果见图 2。

四、三氟乙酰丙酮-铬螯合物的萃取条件

1. 亚硫酸钠用量 在萃取管中各加 0.08 微克铬及不同量的 1M 亚硫酸钠，按标准曲线

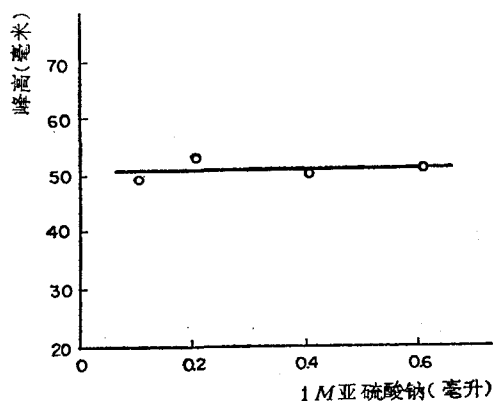


图 3 亚硫酸钠用量影响

步骤测定，由峰高对亚硫酸钠量作图 3。由图知 0.1 毫升亚硫酸钠溶液足使六价铬还原为三价，为方便起见，以下实验采用滴管加 5 滴 1M 亚硫酸钠溶液。

2. 三氟乙酰丙酮浓度 同标准曲线步骤，仅改变 TFA-苯溶液的浓度。测得峰高对

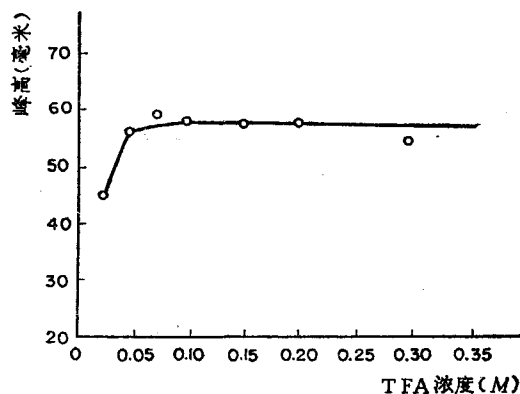


图 4 TFA 浓度曲线

TFA 浓度作图 4。从图知 TFA 浓度在 0.05—0.3M 范围内萃取铬均达最大峰值。由于海水中

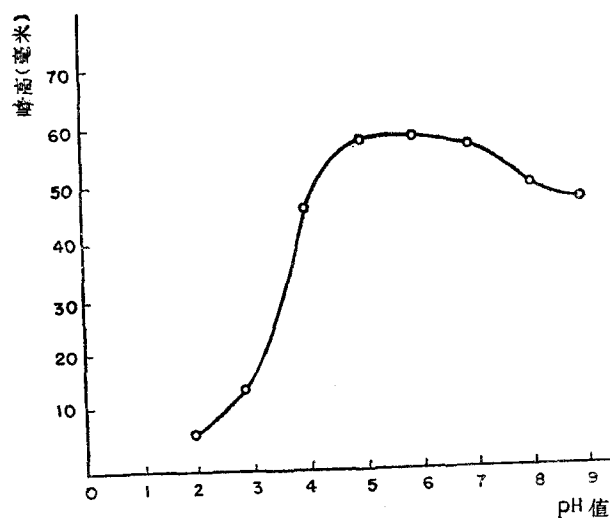


图5 酸度影响

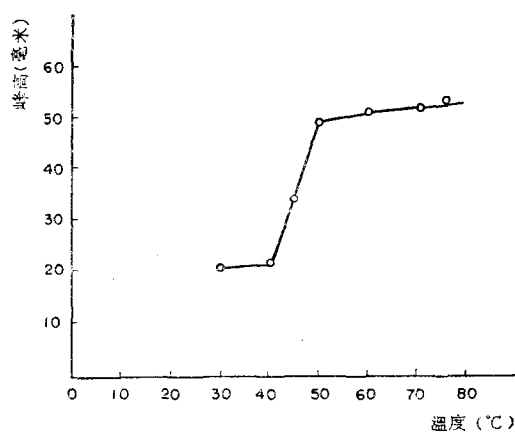


图6 反应温度影响

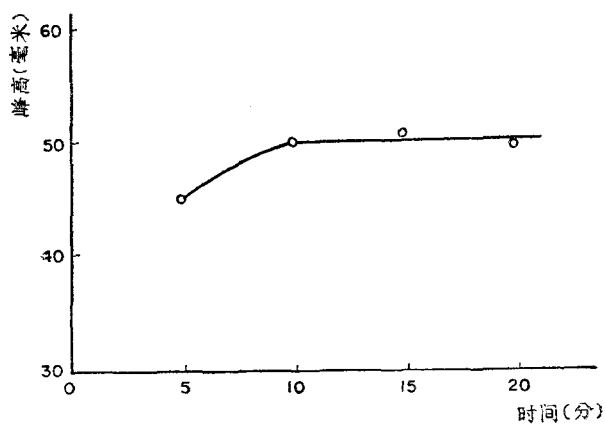


图7 加热时间影响

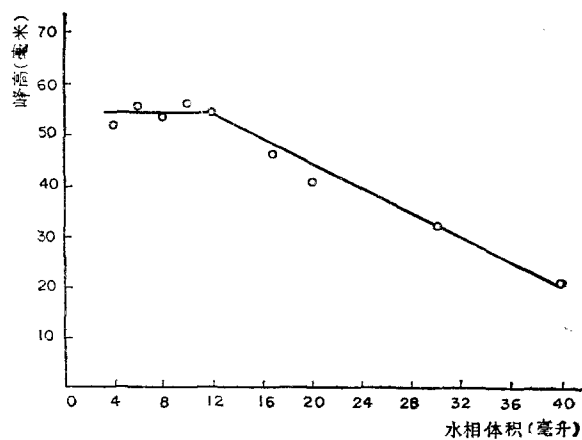


图8 水相体积影响

含有多种离子也消耗试剂, 因此采用0.15 M TFA的浓度较合适。

3. 螯合反应的酸度 取5毫升不同pH的溶液, 加入铬及2毫升0.075M TFA-苯溶液, 按标准曲线步骤测定。由峰高对pH值作图5。由图表明酸度在pH5—7时峰高达最大值。以后实验采用醋酸-醋酸钠缓冲溶液, 维持溶液酸度为pH5.6。

4. 螯合物反应温度 改变水浴的温度, 其它同标准曲线步骤。测得峰高对温度作图6。从图可知螯合物反应的合适温度为50—70°C。温度再高苯易损失, 低时反应不完全。

5. 加热与萃取时间 操作步骤同前, 仅在70°C水浴中加热的时间不同。测得峰高对时间作图7。从图可看出, 加热10—20分钟, 反应即达完全。从水浴中取出后萃取1分钟即可。

6. 有机相与水相萃取体积比 为节省TFA并提高方法的灵敏度, 取2毫升TFA-苯溶液对不同水相体积, 按前步骤萃取。由图8表明, 水相体积大于12毫升, 峰值就降低, 因此萃取的水相体积不可超过12毫升。对于铬浓度低的海水样需浓缩后测定, 由于其盐份大, 最多只能取40毫升海水浓缩至10毫升后进行萃取, 否则析出盐影响结果。

五、不同价态铬的测定

在本方法所采用的条件下,不加亚硫酸钠时,六价铬不起反应,仅三价铬可以定量测出。六价铬含量高于三价铬一千倍时仍可测定三价铬,无影响。若加亚硫酸钠,六价铬还原为三价,测得结果为六价与三价之和。实验时取两份试液,一份加亚硫酸钠还原测定总铬,另一份不加亚硫酸钠测得为三价铬,然后相减得六价铬量,结果见表1。

表1 铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的测定结果

加入铬量(微克)		1M 亚硫酸钠	测得铬量(微克)		
铬(Ⅲ)	铬(Ⅵ)		总 铬	铬(Ⅲ)	铬(Ⅵ)
	0.04	加			0.04
	0.04	不 加			0
0.04		加		0.038	
0.04		不 加		0.040	
0.02	0.02	加	0.045		
0.02	0.02	不 加		0.022	0.023
0.01	0.10	加	0.10		
0.01	0.10	不 加		0.01	0.09
0.04	40.0	不 加		0.032	

六、水样的测定

一般水样可直接取样测定,若含有有机物质,可加硝酸蒸至近于破坏有机物后,以盐酸溶解残渣,调节酸度后再按标准曲线步骤萃取测定。对不同水样做已知铬的加入试验,结果见表2,回收率为85—100%。对含不同铬量海

表2 铬的回收实验结果

样品名称	铬含量 (微克)	加入铬量 (微克)	测得铬量 (微克)	回收率 (%)
甲区海水	0.017	0.04	0.055	95
乙区海水	0.006	0.04	0.046	100
自来水	0.043	0.02	0.060	85
某厂处理水	0.051	0.04	0.088	93

表3 水样测定结果

水样名称	测 得 铬 量 (微克/升)	平均值 (微克/升)	标准 偏差	相对 标准 偏差
自来水	2.1 2.0	2.1		
某厂处理水	0.22 0.23	0.23		
某厂排水口	0.26 0.26	0.26 ¹⁾		
辽东湾海水	0.4 0.33	0.37		
渤海中部海水	0.58 0.53	0.56		
甲区海水	5.3 5.1 5.7	5.4		
乙区海水	0.20 0.20 0.17	0.19		
丙区海水	3.2 3.4	3.3		
丁区海水	0.87 0.96 0.85 0.96 0.95 0.69 0.80 0.87 0.72	0.85	±0.1	±12
戊区海水	9.0 8.8 8.8 8.3 8.8 8.4 8.6 8.6 8.4	8.6	±0.23	±2.7

¹⁾ 测得铬浓度为毫克/升

水进行9次测定,铬含量为8.6微克/升时,标准偏差为±0.23,相对标准偏差为±2.7%;铬含量为0.84微克/升时,标准偏差为±0.1,相对标准偏差为±12%,结果见表3。

本方法用10毫升含0.005微克铬的溶液测得色谱峰高为3.5毫米,是所用仪器的2倍噪音。对于低含量海水,需浓缩后测定,最大取样量为40毫升,最低检出铬浓度为0.1微克/升。

参 考 文 献

- [1] 大崎 进等, 1976. 分析化学 25(6):358.
- [2] Wolf, W. R., 1976. Anal. Chem. 48 (12): 1717.
- [3] Lovett, R. J. & G. Fred Lee, 1976. Environ. Sci. Technol. 10 (1):67.
- [4] Savory, J. et al., 1970. Anal. Chem. 42 (2): 294.
- [5] Brooth, G. H. Jr. & W. J. Darby, 1971. Anal. Chem. 43(7):831.
- [6] Savory, J. et al., 1972. J. Chromatogr. Sci. 10:247.
- [7] Genty, C. et al., 1971. Anal. Chem. 43 (2): 235.