

水中痕量铬的催化极谱测定

苏循荣 洪丽娟 杨孙楷
(厦门大学)

提要 本文研究了水中痕量铬的催化极谱测定方法,并对催化波性质作初略探讨。在醋酸铵-铜铁试剂体系和所定实验条件下,可得到清晰、灵敏而稳定的催化波,其导数峰电位为 -1.02V (S.C.E.),检测限为 $2 \times 10^{-9}\text{g/ml}$ 。天然海水经 0.45μ 微孔薄膜过滤和硝化后即可直接测定,方法精密度高,变异系数为2.1%,回收率甚佳。极谱波具有吸附性质。

对海水中铬含量的分析,曾有分光光度法^[2]、离子交换比色法^[9]、X光萤光法^[8]、中子活化法^[7]、气相色谱法^[4]及化学发光法^[6]等。这些方法均需将样品预处理富集后才能达到水中痕量铬测定的灵敏度,对此,文献[4]已作了评述。周继兴等应用铜铁试剂与氯化铵体系测定矿石中铬的极谱法,具有较高的灵敏度^[3],但在此体系中测定天然水中的痕量铬,波形欠佳,且在测定海水试液时有沉淀出现,影响测定结果。我们在醋酸铵的弱酸缓冲体系中,发现铜铁试剂与铬酸根络合在滴汞电极上可产生极谱吸附波,应用于海洋、湖沼、江河等水样分析,不需浓集分离等预处理步骤,测定快速而简便。

实验部分

1. 仪器和试剂

JP-1 A型示波极谱仪(滴汞电极为阴极,饱和甘汞电极为参比电极,铂丝电极为辅助电极); PHS-3型酸度计; 501型超级恒温器。

Cr(VI)标准溶液: 准确称取 0.2830g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 100ml 容量瓶中,配成 1.0mg/ml Cr(VI)标准溶液。

0.5%铜铁试剂(Hcp): 称取 0.5g 的铜铁试剂溶于 100ml 蒸馏水中,同时加入 0.5g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 配得0.5%的钢铁试剂溶液。

1:1 HCl; 5mol/L NH_4AC 。

以上试剂均为分析纯,用二次蒸馏水配制。

2. 分析步骤

标准工作曲线绘制: 于 100ml 烧杯中,加入 20ml 蒸馏水及 1ml 0.5%铜铁试剂和 4.5ml 5mol/L NH_4AC ,用1:1 HCl调pH为6.4左右,移入 50ml 容量瓶,加入不同量的铬(VI)标准溶液(稀释至所需浓度)后,用蒸馏水定容。摇匀,倾入 100ml 烧杯中,于超级恒温器中加热至 50°C 并立即冷却至室温,10分钟后进行测定。调示波极谱仪上原点电位为 -0.8V ,于 -0.8 — -1.2V (S.C.E.)之间作导数极谱分析,记录峰电流及峰电位的读数。

水样测定: 取用 0.45μ 微孔薄膜过滤过的水样 20ml ,加入1:1 HNO₃ 1ml ,摇匀后于

通风橱中进行硝化, 并蒸发至近干。冷却后, 再加入 1:1 HNO_3 1 ml, 再蒸干至棕色的 NO_2 气体除尽。用 20ml 蒸馏水溶解。其余操作同上, 用标准加入法测定。

条件 试 验

1. 底液选择

在以铜铁试剂为络合剂的铵盐体系中, Cr(VI) 的催化极谱波形较好。本文对几种铵盐的缓冲溶液进行试验, 考虑到海水等水样的组分及缓冲容量等因素, 选定 NH_4AC 为支持电解质, Cr(VI) 在此体系中可得波形清晰、稳定的导数极谱波(见图 1)。

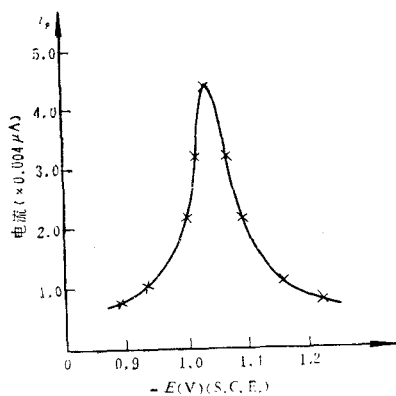


图 1 i - E 曲线
铬浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{g/ml}$ 。

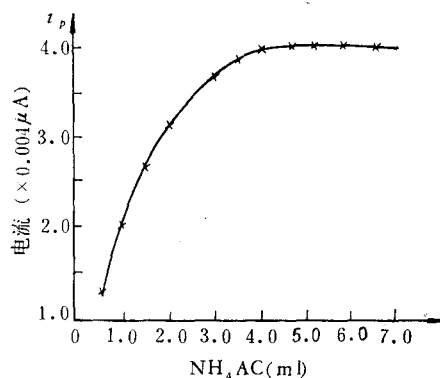


图 2 峰电流受 NH_4AC 用量影响
 $0.01\% \text{Hcp} + 8 \times 10^{-8} \text{g/ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{pH} = 6.5$ 。

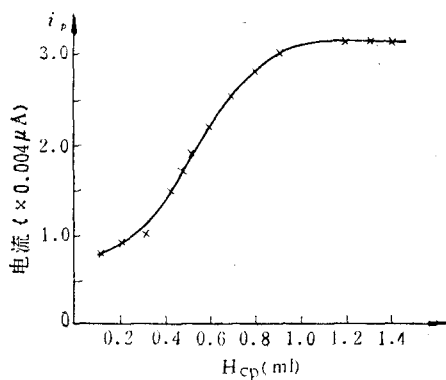


图 3 峰电流受铜铁试剂用量的影响
 $8 \times 10^{-8} \text{g/ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.45 \text{mol/L } \text{NH}_4\text{AC}, \text{pH} = 6.5$ 。

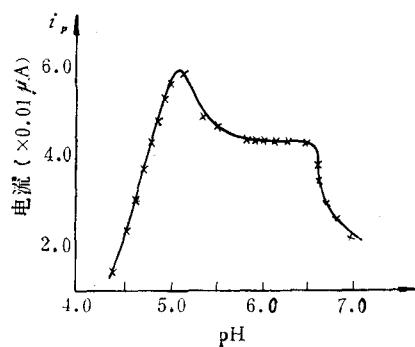


图 4 峰电流受 pH 的影响
 $8 \times 10^{-8} \text{g/ml } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.45 \text{mol/L } \text{NH}_4\text{AC} + 0.01\% \text{Hcp}$ 。

峰高受底液各组分及 pH 影响情况见图 2—4。本文选择 NH_4AC 和铜铁试剂的用量分别为 4.5 ml 和 1 ml; 峰高在 pH 4—6 范围内受影响较大, 而当 pH 在 6—6.5 时, 峰高

几乎不变。因此,底液的组成为 0.45 mol/L NH_4AC -0.01% Hcp 并调节 pH 在 6—6.5 范围内为最佳的试验条件。

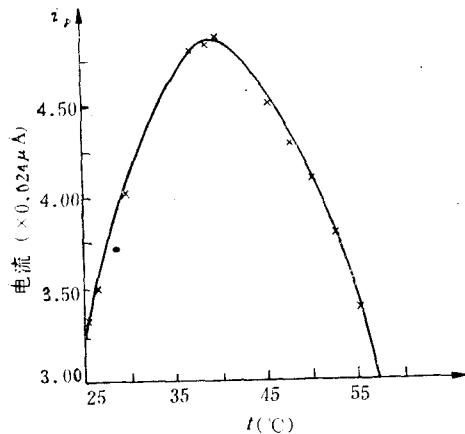


图 5 峰电流受温度影响

4×10^{-8} g/ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0.01% Hcp +
0.45 mol/L NH_4AC 。(图 6 同)

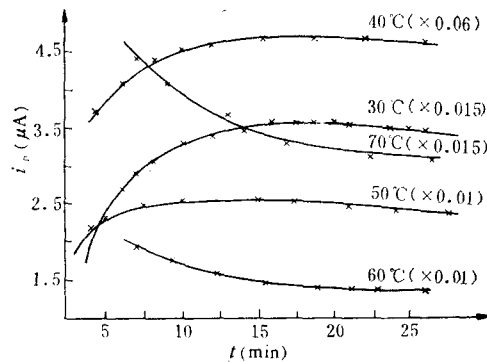


图 6 加热至不同温度峰电流随时间变化

2. 峰高受温度及放置时间的影响

试验发现, Cr (VI) 在上述底液条件下, i_p-t 曲线呈高斯状 (见图 5)。不同温度时峰电流随时间变化情况如图 6。从图 6 可见,在加热 50°C 后将试液放置 10—15 分钟,峰电流即可达稳定。因此,配制试液后 10 分钟进行测定即可得到较稳定波形。

3. 起始扫描电位对峰电流的影响

在同一条件下,于不同起始电位测其峰电流,结果列于表 1。表 1 中数据说明,起始扫描电位越正,峰电流就越大。这可能是由于起始扫描电压不同,吸附在汞滴表面上的铬酸根-铜试剂络合物的量也不一样所致。

表 1 起始扫描电压对催化电流的影响¹⁾

原点电位 (V)	-0.65	-0.70	-0.80	-0.90	-0.95
峰电流 (μA)	0.141	0.132	0.120	0.114	0.096

¹⁾ 8×10^{-8} g/ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0.01% Hcp + 0.45 mol/L NH_4AC 。

4. 干扰试验

同上述试验步骤,分别加入不同量的干扰离子,发现 100 倍量的 Ag^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} ; 5 倍量的 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 及同倍量的 Zn^{2+} , Co^{2+} 均不干扰,而且 SO_4^{2-} , Cl^- 和 NO_3^- 等阴离子对极谱波并无影响。

5. 铬浓度对峰高影响

在上述底液中,铬的浓度在 2—200 ppb 内与峰电流成线性关系(图 7)。

6. 方法的精密度和回收率

(1) 精密度: 取天然海水 20 ml, 加入 2×10^{-8} g/ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 按分析步骤测定, 结果

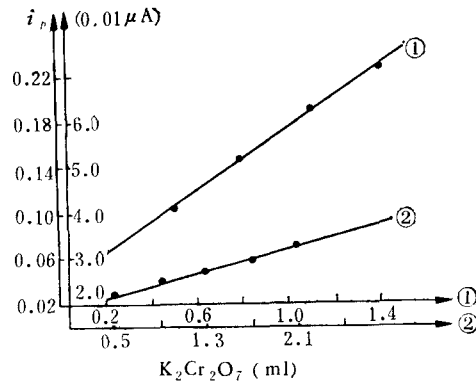


图7 工作曲线

① 铬浓度为 10⁻⁸g/ml; ② 铬浓度为 10⁻⁹g/ml。

表2 水样总铬测定精密度

水样 编号	测定次序及结果 (10 ⁻⁸ g/ml)						平均值	标准偏差	变异系数 (%)
	1	2	3	4	5	6			
I	2.35	2.46	2.46	2.39	2.37	2.45	2.41	±0.051	2.1
II	3.60	3.62	3.77	3.64	3.74	3.69	3.69	±0.078	2.1

见表2。

(2) 回收率：取已测含量的水样，加入不同量的 K₂Cr₂O₇，进行回收试验，结果表明，回收甚佳(见表3)。

表3 水中总铬测定回收率¹⁾

编 号	加入 Cr(VI) 量 (10 ⁻⁸ g/ml)	测得总铬 (10 ⁻⁸ g/ml)	回 收	回收率(%)
1	1.36	2.61	1.39	102
2	2.72	3.88	2.66	98
3	4.08	5.27	4.05	99
4	5.44	6.47	5.25	97
5	6.80	7.95	6.73	99
6	8.16	9.52	8.30	102

¹⁾ Cr(VI) = 1.22 × 10⁻⁸g/ml。

结果与讨论

1. 分析结果

本法应用于海水、池水、湖水、河水等水样中铬的测定，与原子吸收光谱法进行对照试验，结果吻合(表4)。

2. 讨论

(1) 络合物组成的试验：本文按照文献[5]的直线法进行铜铁试剂(Hcp)与Cr(VI)的络合组成试验，并从如下方程进行计算：

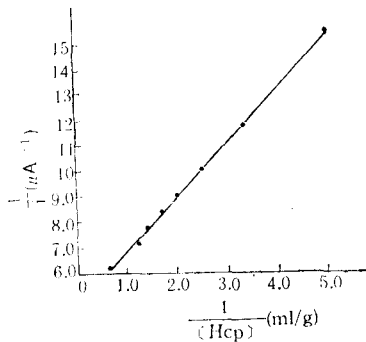


图 8 $\frac{1}{i} - \frac{1}{[Hcp]}$ 关系曲线

$4 \times 10^{-8} \text{g/ml K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 0.45 \text{ mol/LNH}_4\text{AC}$.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{极大}}} + \frac{1}{i_{\text{极大}}[\text{络合剂}]^n}$$

其中 n 为络合剂的个数。

试验表明 $n = 1$ 时以 $\frac{1}{i}$ 对 $\frac{1}{[Hcp]}$ 作图具有线性关系(图 8)。

因此,络合物的组成比可能为 1:1。

(2) 极谱法性质的初步探讨: 峰电流随表面活性剂加入量的增加而显著下降(如表 5)说明电极表面存在吸附现象。

峰电流随温度变化情况如图 5, 在 28—37°C 范围温度系数为正, 40—60°C 温度系数为负, 说明极谱波具有吸附和脱吸现象。可见, 此极谱波可能为吸附催化波。适用于批量水样的监测。

表 4 水中总铬测定结果

样品编号	湖水 I	湖水 II	海水 I	海水 II	河水 I	河水 II
含量 (10^{-8}g/ml)	1.22	1.24	0.34	0.51	2.04	1.36
原子吸收法 (10^{-8}g/ml)	1.32	1.23	0.32	0.55	2.14	1.42

表 5 表面活性剂对峰电流的影响¹⁾

明胶加入量(%)	0	0.0010	0.0020	0.0024	0.0028	0.0032	0.0036	0.0040
$i_p(\mu\text{A})$	0.24	0.19	0.11	0.055	0.021	0.011	0.0066	0

¹⁾Cr(VI) = $2.7 \times 10^{-8} \text{g/ml}$ 。

参 考 文 献

- [1] 王顺荣、徐福正、周恒福等, 1980。无机气相色谱法测定铬(III)和铬(VI)。环境科学 3: 11—16。
- [2] 周家义、潜婉英、刘敏光等, 1980。海洋地球环境化学 I。海水中铬的存在形态及其在海水-底质间互相交换研究。海洋与湖沼 11(1): 30—45。
- [3] 周继兴、鲍琪儿, 1980。铬的催化极谱及其在矿石分析中应用。分析化学 8(2): 99—102。
- [4] 杨孙楷、林建东, 1985。海水中可溶性铬的监测及化学形态研究。环境化学 4(1): 41—46。
- [5] 高小霞、姚修仁, 1977。铂族元素的极谱催化波。科学出版社, 1—122 页。
- [6] Chang, C. A. and H. H. Patterson, 1980. Determination of trivalent chromium in seawater by Chemiluminescence. *Anal. Chem.* 52: 1264—1267.
- [7] Jorstad, K. and B. Salbu, 1980. Determination of trace elements in sea water by neutron activation analysis and electrochemical separation. *Anal., Chem.* 52: 672—676.
- [8] 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: 379—406.
- [9] Yoshimura, K., H. Waki and S. Ohashi, 1978. Ion-exchanger colorimetry — II. Microdetermination of chromium in natural waters. *Talanta* 25: 103—107.

DETERMINATION OF TRACE CHROMIUM IN NATURE WATER BY POLAROGRAPHIC CATALYTIC WAVE ANALYSIS

Su Xunrong, Hong Lijuan and Yang Sunkai

(Xiamen University)

ABSTRACT

In this paper, the polarographic catalytic wave of trace Chromium in natural waters and its mechanism are studied. In ammonium acetate and cupferron system, a clear, sensitive and stable catalytic wave is obtained, and its largest peak potential in differential oscillographic polarogram is -1.02 V (vs. S. C. E.). The peak height was proportional to the concentration of Chromium (VI) in the range of 2×10^{-9} — 1×10^{-6} g/mL. It is unnecessary to separate and preconcentrate natural water samples that can be directly detected.