

水样中六价铬及总铬的催化 示波极谱快速测定

赵振明 易德和

(湖南省长沙市环境保护研究所)

摘 要

本文提出了氨-溴代十六烷基吡啶介质中催化波测水样中六价铬的方法,经简单的氧化处理亦可进行总铬的测定。试验确定了最佳测定条件,试验了常见的十余种阴、阳离子的干扰情况。验证了方法的灵敏度,精密度和准确度。并对波的性质作了初步探讨。同时对部分试样作了不同方法的分析结果对照。

六价铬在氨性介质中于 -0.35 伏处有一个三电子还原波,但灵敏度很低,不适用于水样中六价铬的测定^[1]。实验发现,在稀氢氧化铵介质中引入少量溴代十六烷基吡啶,于 -0.52 伏处出现一个灵敏度很高的催化波。而在此条件下三价铬不出现极谱波。我们进行了共存离子的干扰等试验,建立了氨-溴代十六烷基吡啶体系中六价铬的催化示波极谱测定方法。试样经氧化处理并进行总铬的测定。

试 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 仪器 JP-1A型示波极谱仪(成都仪器厂),使用导数极谱波测定。

三电极系统 甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,滴汞电极为阴极。

2. 试剂 氨水(超纯)5%。

1%溴代十六烷基吡啶溶液 称取0.1克溴代十六烷基吡啶,加1:1乙醇使溶解,以水稀释至100毫升。

0.5%高锰酸钾溶液 称取0.5克(A.R.)高锰酸钾,以水溶解后煮沸冷却,稀至100毫升贮于棕色瓶中。

六价铬标准溶液 以重铬酸钾为基准物配成100微克/毫升,再逐级稀释成10微克/毫升、1微克/毫升的标准溶液。

二、条件试验

1. 底液成分的选择

氨水用量 分别取2微克铬(VI)若干份于50毫升烧杯中,加入不同量的5%氨

水, 稀释至10毫升, 加入0.1%溴代十六烷基吡啶 0.6 毫升, 摇匀后置起始电位 -0.3伏测定导数波, 于 -0.52V 处读峰电流值, 测得波高与氨水用量关系, 结果表明 5 % 的氨水用量从0.1毫升逐步增加到1.0毫升时, 对波高的影响不大, 而用量在0.4毫升至1.0毫升范围时波高恒定。本文采用加 5 % 的氨水0.5毫升。

溴代十六烷基吡啶溶液用量 分别取 2 微克六价铬若干份于 50 毫升烧杯中, 加入 5 % 的氨水0.5毫升, 再加入不同量的0.1%溴代十六烷基吡啶溶液, 将总体积稀至11毫升。摇匀后按上法测定。结果见图 1。

由图 1 可知0.1%溴代十六烷基吡啶溶液用量在 0.5 毫升至0.9毫升范围内波高有恒定值。本文选用0.6毫升。

2. 峰电流与铬(VI)离子浓度的关系

取不同量六价铬的标准溶液 (0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、4.0、5.0、6.0微克) 于50毫升烧杯中, 以纯水稀至10毫升, 分别加入 5 % 氨水0.5毫升, 0.1%溴代十六烷基吡啶 0.6 毫升, 摇匀后, 测其峰电流值。结果表明, 从 0.1 微克至 5 微克范围有良好的线性关系, 超过 5 微克时 I-C 曲线发生弯曲。见图 2。

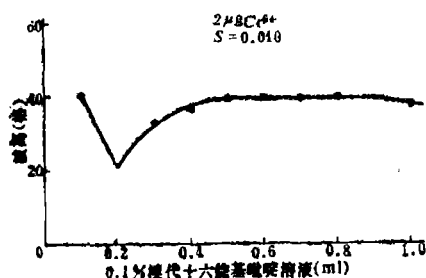


图 1 波高与0.1%的溴代十六烷基吡啶溶液用量的关系

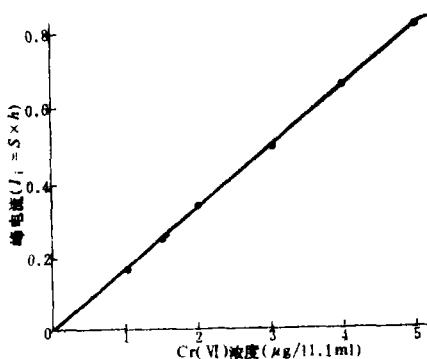


图 2 峰电流与Cr⁶⁺浓度的关系

三、共存离子的干扰

实验证明在本测定条件下, 200微克的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 100微克 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 As^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- , 50微克的 Cd^{2+} 、 SO_4^{2-} , 30微克 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} , 20微克 Ni^{2+} 和10微克 Co^{2+} 、 W^{6+} 、 V^{5+} 、 Sn^{2+} 、 Mo^{6+} 不干扰测定。

四、三价铬的氧化和回收率

取不同量的三价铬若干份于50毫升烧杯中, 加纯水稀至10毫升, 加 5 % 硝酸 1 滴, 再滴加 0.5 % 的高锰酸钾溶液至溶液呈红色, 在电炉上煮沸一分钟 (红色褪去则补加高锰酸钾), 保持红色不褪, 取下冷却, 以纯水稀至 10 毫升, 加 5 % 氨水 1 毫升, 0.1% 溴代十六烷基吡啶溶液 0.6 毫升, 置起电位 -0.30 伏三电极导数测定, 结果如表 1。

由表 1 证明采用上述氧化方法可将三价铬氧化成六价铬, 因而此时测得值是试样中总铬含量。

表1 三价铬氧化后回收率

取Cr ³⁺ 量 (μg)	氧化后测得量 (μg)	回收率 (%)
0.50	0.47	94.00
1.00	1.00	100.0
1.50	1.56	104.0
2.00	2.00	100
2.50	2.50	100

五、灵敏度、精密度、准确度

1. 灵敏度 将仪器电流倍率置于0.0025处(即最高灵敏档), 在本实验条件下与空白试液有明显差异的可辨讯号时, 待测试液的最低浓度可达0.005微克/毫升。

$$S = 0.0025$$

$$V_{1/2} = -0.52V$$

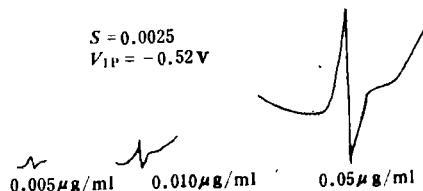


图3 不同浓度铬(VI)的导数波图

2. 精密度 对长沙市某厂的含铬废水样进行测定, 计算测定精密度如表2。

表2 方法精密度测定

测定次数	测定结果 (μg/10ml)	$d_i = x_i - \bar{x}$	标准偏差及变异系数
1	1.556	-0.074	$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}}$ $= 0.042$ $CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$ $= 2.60\%$
2	1.630	0	
3	1.623	-0.007	
4	1.615	-0.015	
5	1.654	0.024	
6	1.615	-0.015	
7	1.623	-0.007	
8	1.725	0.095	
9	1.615	-0.015	
10	1.647	0.017	
平均	$\bar{x} = 1.630$	$ d = 0.027$	

3. 方法的准确度 以上述10次测定之平均结果为该试样的含量, 分别加入不同量的Cr⁶⁺标样进行测定, 回收结果如表3。

表3 加标样回收试验

取样量 (ml)	含铬(VI) (μg)	加标样量 (μg)	测得量 (μg)	回收 (μg)	回收率 (%)
10	1.63	1.00	2.65	1.02	102
10	1.63	2.00	3.64	2.01	100.5
10	1.63	4.00	5.56	3.93	98.2
10	1.63	6.00	7.49	5.86	97.6

六、催化波性质的探讨

1. 波高与温度的关系 取某含铬水样依测定条件控制待测体系的温度测得10℃—

45℃的温度系数如表 4。

表 4 温度系数的测定

温度区间 (℃)	10—15	15—20	20—25	25—30	30—35	35—40
温度系数 (%/℃)	6.6	8.3	0	-3.8	-4.0	-12.5

2. 波高与汞柱高的关系 取 5 微克 Cr^{6+} 依测定条件分别测定其不同汞柱高时的波高如图 4。

3. 恒电位电解试验 将 5 微克 Cr^{6+} 的待测试液在测定的峰电位下电解 2 小时, 电解前测得峰电流值为 37×0.015 , 电解后测得峰电流值为 15×0.015 。即经两小时电解后波高降低为原来的 40.5%。此试验说明 Cr^{6+} 离子已被还原, 并吸附在电极上, 产生灵敏的吸附催化波。

4. 表面活性物质的影响 试验中发现含有 5 微克 Cr^{6+} 的试液中, 只需加入 0.1% 的动物胶或 0.1% 的四乙基溴化胺数滴就能使波高大大降低, 且随加入上述试剂量的增加, 波高降低愈严重以至消失, 此现象表明该波具有明显的吸附性质, 且被吸附的活性络合物是阴离子型的^[2]。

5. 毛细管电荷曲线 对纯底液以及底液中加入 Cr^{6+} 后的毛细管电荷曲线进行了观测。结果如图 5。

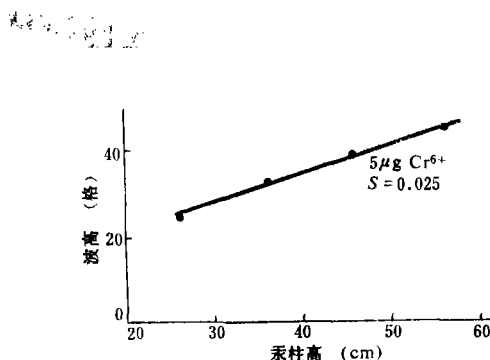


图 4 波高与汞柱高的关系

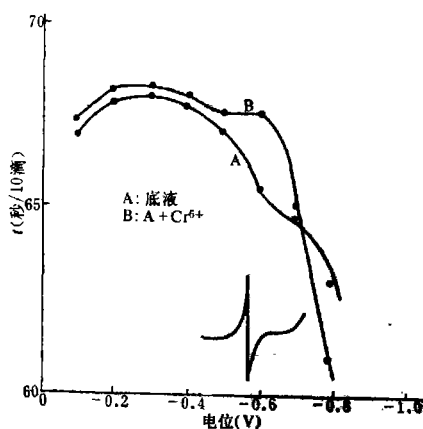


图 5 毛细管电荷曲线

七、操作步骤

1. 六价铬的测定 取水样 1—10 毫升, 加入 5% 的氨水 0.5 毫升, 0.1% 的溴代十六烷基吡啶 0.6 毫升, 摇匀后置起始电位为 -0.3 伏处, 用三电极测量导数波高。以标准加入法计算结果。

2. 总铬的测定 取适量水样 (1—10 毫升), 加 5% 硝酸 1 滴酸化, 滴加 0.5% 高锰酸钾氧化至溶液呈红色, 在电炉上煮沸一分钟, 保持红色不褪, 取下冷却, 以纯水稀至 10 毫升, 加 5% 氨水 1 毫升, 以下同六价铬操作步骤。

表 5 部分试样分析结果对照表 (mg/l)

试 样 编 号	试 样	分 析 方 法		试 样 编 号	试 样	分 析 方 法	
		比色法	本法			比色法	本法
1	长沙灯头厂废水	0.027	0.027	7	长沙衡器厂废水	0.031	0.036
		0.028	0.026			0.031	0.032
2	长沙灯头厂废水	0.04	0.042	8	长沙衡器厂废水	0.049	0.053
3	长沙灯头厂废水	0.056	0.059	9	长沙衡器厂废水	0.096	0.098
4	长沙灯头厂废水	0.123	0.120	10	长沙衡器厂废水	0.185	0.188
5	长沙灯头厂废水	0.271	0.273	11	自配试样	0.026	0.026
6	长沙衡器厂废水	0.024	0.024	12	自配试样	0.259	0.251

注：比色法为本所周良才同志用二甲苯碳酰二肼比色法测得结果。

八、注意事项

1. 由于方法的灵敏度较高，且在不同介质中又有所差别，因而本文对结果计算不采取标准曲线法，而用标准加入法，这样结果较理想。

2. 测定试样较多时，溴代十六烷基吡啶宜采取逐个加入测定，以避时间稳定因素的影响。

参 考 文 献

- [1] 刘咏洲，实用极谱分析，p221，中国工业出版社，北京，1966年。
- [2] 高小霞，姚修仁，铂族元素的极谱催化波，科学出版社，北京，1977年。

1983年10月20日收到。