

海水中铬的化学发光分析

杨孙楷 郁建栓 王莉莉

(厦门大学化学系)

关键词 铬分析 化学发光 海水中铬

前 言

铬化学发光分析法已见报道^[1,2], 亦曾直接应用于海水试样分析^[3]. 本文针对海水组分的特点, 对天然海水中痕量铬的化学发光条件作了具体探讨. 痕量Cr(Ⅲ)在碱性介质中, 对H₂O₂氧化鲁米诺(Luminol)反应具有催化作用, 同时发出425 nm波长的光, 强度与Cr(Ⅲ)的含量呈良好线性关系. 经深入试验表明, 海水的氯度在本方法所采用的H₂O₂-鲁米诺发光体系中, 对Cr(Ⅲ)的催化发光值有一定的增强作用; 而海水中Mg²⁺对发光值却有较强烈的抑制作用. 因此, 只要用适量碳酸钠进行处理, 沉淀过滤后残留在试液中的少量Mg²⁺, 将补偿一定氯度对Cr(Ⅲ)发光强度的影响, 消除干扰, 提高分析方法的选择性. 应用连续进样的流动系统智能化化学发光仪进行测定, 方法简便快速, 线性范围宽, 检测限可达0.1(×10⁻⁹). 以原子吸收光谱法、催化极谱法与本方法同时测定天然海水中痕量总铬量, 三者结果相当符合.

1 实验方法

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

HF-1型智能化学发光测定仪(厦门大学化学系), 821型酸度计.

1.1.2 主要试剂

鲁米诺试剂(0.01 mol/dm³): 准确称取0.177 2g鲁米诺(进口, 97%纯度)溶于重蒸水中, 用0.05 mol/dm³KOH调至pH≈8, 定容到100cm³.

Cr(Ⅲ)标准溶液(1.00 mmol/dm³): 准确称取0.2002 gCr(NO₃)₃·9H₂O溶于重蒸水中定容为500cm³.

NaHCO₃-KOH缓冲溶液(pH=11.0); EDTA(0.10 mol/dm³); 5%盐酸羟胺; 0.5%Na₂SO₃; 10%Na₂CO₃; 3%H₂O₂. 以上溶液均用二级试剂以重蒸水配制.

本文于1989-12-24收到, 修改稿于1993-05-27收到.

1.2 分析方法

移取 1.50 cm^3 鲁米诺溶液, 25 cm^3 EDTA和 250 cm^3 NaHCO₃-KOH缓冲溶液于 500 cm^3 容量瓶中, 定容后摇匀, 作为发光试剂. 将此试剂倾入干燥洁净的贮备瓶中, 将进液管连接发光仪的混合槽.

准确移取待测水样 $5\text{ cm}^3\sim 10\text{ cm}^3$ 置于 50 cm^3 烧杯中, 加入 30 cm^3 重蒸水, 在酸度计上调至 $\text{pH}=4.0$. 移入 50 cm^3 容量瓶中, 滴入 0.5 cm^3 3% H_2O_2 , 摇匀后定容, 以进液管连通发光仪上混合槽连管.

根据发光值大小调好发光仪灵敏度, 从发光仪的微机键盘上输入采样时间、进液时间及等待时间. 用去离子水调零后, 启动进液按钮, 试样与发光试剂便自动流入混合槽内预混合并立即注入反应池, 其发光值可从显示屏直接读出, 或由微型打印机依次打印出数据^[1], 扣除空白值, 从工作曲线上求得Cr(Ⅲ)含量.

2 条件试验

2.1 发光介质条件试验

按分析方法, 分别依次改变发光试剂中各组分的浓度. 试验表明, 当鲁米诺浓度为 $3.0\times 10^{-5}\text{ mol/dm}^3$ 时发光值最大; pH 在 $10.5\sim 11.0$ 之间, 发光强度较大且稳定; EDTA的浓度以 $5\times 10^{-8}\text{ mol/dm}^3$ 为宜, 过多的EDTA将使发光值降低. 3% H_2O_2 溶液宜在测试的当天配制, 加到 50 cm^3 试液中的量以 $0.5\sim 1.0\text{ cm}^3$ 为佳.

2.2 海水组分对发光值的影响

2.2.1 氯度的影响

取人工海水配制成不同氯度值的试液^[4], 各加入一定含量的Cr(Ⅲ)标准溶液, 然后进行发光测定. 扣除未加Cr(Ⅲ)之前各试液的发光值. 结果表明, 氯度对Cr(Ⅲ)催化发光有一定的增强作用. 当试液中Cr(Ⅲ)浓度低于 $1\times 10^{-7}\text{ mol/dm}^3$ 时, 其影响随Cr(Ⅲ)含量的减少而越加明显.

2.2.2 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 的影响

Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 对发光值有抑制作用, 海水中的 Ca^{2+} 在本方法条件下不起干扰, 但 Mg^{2+} 仍有较强烈的抑制效应(图1).

基于上述原因, 海水中铬的发光测定未见报道. 文献[2]曾提及采用稀释或扣除空白法消除影响, 但未作实际分析. 本文针对海水试样作了探讨. 试验表明, 只要在 10 cm^3 海水中加入 2 cm^3 10% Na_2CO_3 , 定容至 100 cm^3 , 摇匀后静置. 即可取上层澄清液 $5.0\sim 10.0\text{ cm}^3$ 作为待测水样, 并按分析方法进行测定, 得到满意结果. 试液中残留 Mg^{2+} 与海水中 Cl^- 共存, 恰好相互抵消各自对发光值的影响(图2).

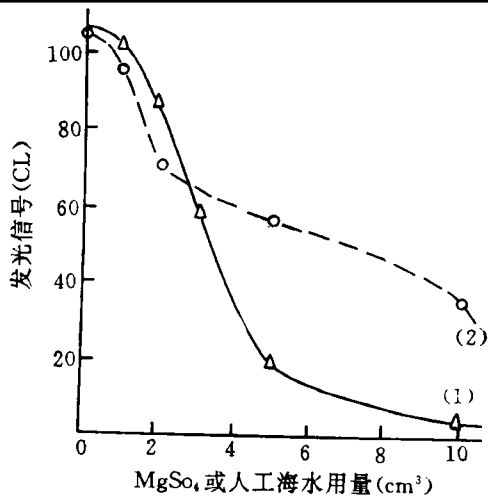


图1 Mg^{2+} 对发光值的影响
(1) $MgSO_4$ 溶液(6.432 g/dm³)
(2)人工海水。

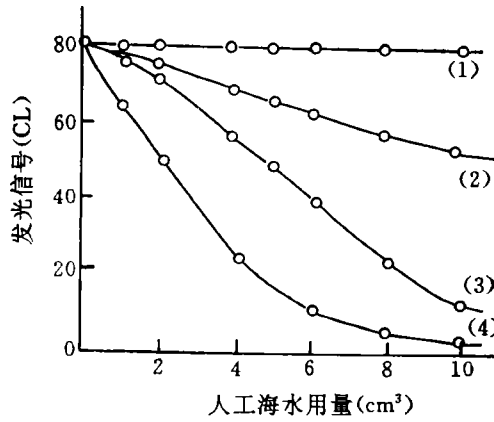


图2 不同 Na_2CO_3 用量处理的效果
(1)不加 Na_2CO_3 ; (2)(3)(4)分别加入10%
 Na_2CO_3 0.5cm³、1.0cm³、2.0cm³

2.2.3 微量金属离子的影响

据文献报道，过渡金属元素等20多种离子可能干扰化学发光，但在本体系中，这些金属离子由于形成碳酸盐沉淀或被EDTA络合，不干扰Cr(Ⅲ)的测定。海水中的有关金属离子，本来就小于Cr(Ⅲ)含量，不会产生影响。其他阴离子不干扰测定。

2.3 Cr(Ⅵ)的测定

在鲁米诺- H_2O_2 体系中Cr(Ⅵ)不起催化发光作用。为此，曾用盐酸羟胺及 Na_2SO_3 分别作为还原剂，将Cr(Ⅵ)还原为Cr(Ⅲ)进行发光测定。在海水中扣除原来Cr(Ⅲ)含

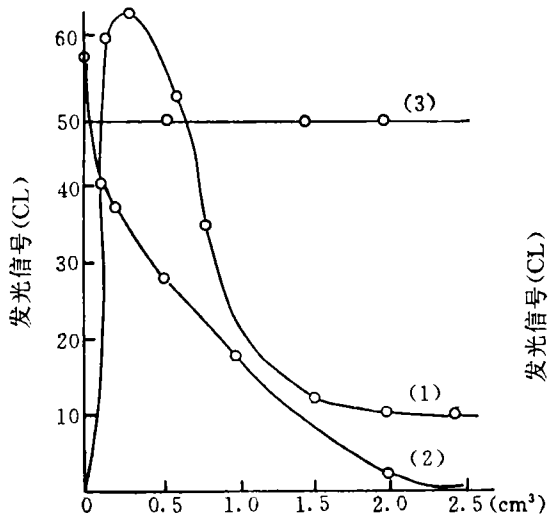


图3 还原剂对铬发光体系(鲁米诺- H_2O_2)的影响
(1)(2)5%盐酸羟胺用量(cm³)
(3)0.5% Na_2SO_3 用量(cm³)

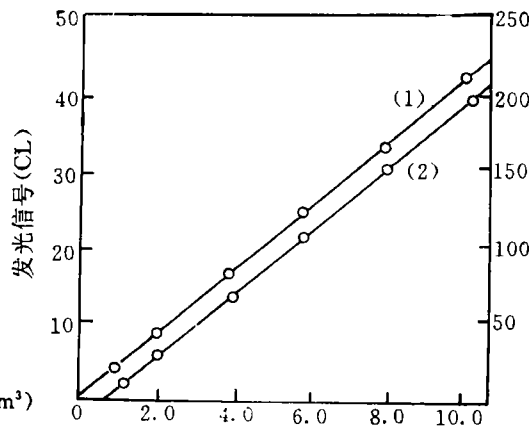


图4 Cr(Ⅲ)浓度与发光值关系
(1)Cr(Ⅲ)浓度为 1×10^{-8} mol/dm³
(2)Cr(Ⅲ)浓度为 1×10^{-9} mol/dm³

量,即可求得Cr(VI)含量.经试验发现这两种还原剂的效果迥异,由图3可知,以0.5% Na₂SO₃作为还原剂为宜.图中曲线(1)系不含铬空白体系;盐酸羟胺对鲁米诺-H₂O₂体系开始有增强发光作用,随后发光值又逐渐降低.

2.4 Cr(Ⅲ)浓度与化学发光信号(CL)的关系

用人工海水配制不同浓度Cr(Ⅲ)试液,按上述分析方法进行测定,在Cr(Ⅲ)浓度 $1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-9}$ mol/dm³范围内与发光信号(CL)呈良好的线性关系(图4).

3 结果与讨论

3.1 水样中Cr(Ⅲ)与Cr(VI)的测定

水样用10%Na₂CO₃沉淀后,定容、过滤,按上述分析方法进行平行试验,结果列于表1.另将各水样以0.5%Na₂CO₃作为还原剂,分别加入1 cm³还原剂后,充分摇匀并调节溶液pH=4.0.按测定Cr(Ⅲ)相同方法求出结果,扣除相应的Cr(Ⅲ)即得到Cr(VI)含量,结果列于表2.

表1 天然海水中Cr(Ⅲ)分析结果 (单位: ng/cm³)

海水*	测定次序						平均值及标准偏差	加入标准	测得含量	回收率(%)
I	0.31	0.30	0.33	0.27	0.32	0.28	0.30±0.023	0.50	0.78	93
II	0.15	0.13	0.13	0.14	0.15	0.15	0.14±0.010	0.20	0.35	102
III	0.42	0.44	0.40	0.42	0.44	0.40	0.42±0.018	0.50	0.94	102

*海水水样取自厦门岛西海域近岸.

表2 天然海水中Cr(VI)分析结果 (单位: ng/cm³)

海水	测定次序						平均值及标准偏差	加入标准	测得含量	回收率(%)
I	0.52	0.49	0.48	0.54	0.52	0.53	0.51±0.024	0.50	0.98	94
II	0.40	0.39	0.39	0.42	0.40	0.40	0.40±0.011	0.50	0.90	100
III	0.98	1.00	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00±0.013	0.50	1.48	98

在测定的水样中,分别加入Cr(VI)标准溶液,同法进行回收试验.结果表明对天然海水分析的精密度和回收率均符合痕量测定的要求.

3.2 海水中可溶态总铬测定

各取500 cm³过滤海水于聚四氟乙烯烧杯中,加入2 mol/dm³HCl及2 mol/dm³HClO₄各1 cm³.煮沸5 min,冷却后以NaOH溶液调至中性.加入2 cm³10%Na₂CO₃沉淀后,定容至100 cm³.摇匀,放置片刻,取上层澄清液5.0 cm³,按上述分析Cr(VI)的步骤进行测定.取同一试液分别以原子吸收光谱法及催化极谱法作对照试验,结果列于表3.

表3 海水中可溶态总铬测定结果

(单位: ng/cm^3)

海水编号	原子吸收光谱法	催化极谱法	化学发光法
I	1.68	1.60	1.64
	4.09	4.04	3.94
II	1.28	1.22	1.24
	5.00	4.93	4.98
III	2.52	2.46	2.46
	9.02	9.00	9.02

以上3种分析方法测定总铬的结果相当符合,说明本方法单独测定 $\text{Cr}(\text{III})$,或选用 Na_2SO_3 为还原剂测定 $\text{Cr}(\text{VI})$,在实际海水应用中均可得到较理想的结果。

参考文献

- 1 张帆等. 水体中价态铬的化学发光测定. 中国环境科学, 1989, 9(1): 75~79
- 2 王尊本等. 化学发光法测定镀铬废液及自来水中 $\text{Cr}(\text{III})$. 厦门大学学报(自然科学版), 1989, 28(4): 433~435
- 3 Chang C A and H P Howard. Determination of trivalent chromium in sea water by chemiluminescence. Anal. Chem., 1980, 52, 1264
- 4 陈国珍. 海水分析化学. 北京: 科学出版社, 1965, 399