

偶氮胂Ⅲ光度法测定微量铬的研究及应用^①

范华均^② 曲波

四川轻化工学院化学工程系 自贡 643033

摘要 研究了铬(Ⅲ)与偶氮胂Ⅲ(ASAⅢ)的显色反应。在pH 2.8的邻苯二甲酸氢钾-HCl缓冲溶液中,铬(Ⅲ)与ASA(Ⅲ)形成蓝色配合物,其最大吸收峰位于600 nm处,摩尔吸光系数为 $5.01 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,配合物组成为1:1,铬的质量浓度在0~0.60 mg/L内符合比耳定律。结合离子交换分离,应用该法测定了煤飞灰、茶叶和水样中铬的含量,结果与二苯碳酰二肼法相符。

关键词 铬 偶氮胂Ⅲ 分光光度法

铬是环境监测的重要元素之一。Cr(Ⅵ)具有较高毒性,而Cr(Ⅲ)能促进人体内多种营养成分的代谢作用。目前测定铬的常规分析方法多用原子吸收光谱法和二苯碳酰二肼光度法^[1,2]。偶氮胂Ⅲ是测定稀土元素的显色剂,又曾用于钙和铋等的测定^[3,4]。本文研究了此试剂与Cr(Ⅲ)的显色反应及其最佳反应条件和光的吸收性质。据此建立了测定微量铬的方法。所拟方法简单、灵敏度高。结合阴离子交换树脂分离,应用于煤飞灰标样、河水及茶叶中铬的测定,结果亦较为满意。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

Cr(Ⅲ)标准溶液:1 g/L,用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制,水溶液;Cr(Ⅵ)标准溶液:1 g/L,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 配制,水溶液。

质量分数 w (ASAⅢ)为0.05%的偶氮胂Ⅲ水溶液; $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ 缓冲溶液,pH 2.8; w 为5%的盐酸羟胺水溶液;所用试剂均为分析纯或优级纯,实验用水为二次蒸馏

水。

721型分光光度计,UV-120紫外分光光度计。

717型强碱性阴离子交换树脂(AER)柱: $\phi 8 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$,带尖嘴玻璃管柱。

1.2 实验方法

取一定的Cr(Ⅲ)标准溶液于50 mL容量瓶中,分别加入2.2 mL ASAⅢ溶液,3.5 mL缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀。于100℃水浴中加热10 min,冷却。用1 cm比色皿以试剂空白为参比,于600 nm处测量吸光度。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

图1表明,Cr(Ⅲ)与ASAⅢ所形成的配合物其最大吸收峰位于600 nm处,ASAⅢ试剂的最大吸收峰则位于535 nm,对比度 $\Delta\lambda = 65 \text{ nm}$ 。

2.2 酸度及缓冲溶液用量的影响

实验表明,pH在2.2~3.4配合物的吸光度最大且恒定。本文采用pH 2.8的

① 本文系四川省教委青年科学基金资助课题(编号为川教科[93]38)。

② 范华均 男,讲师,现在广东药学院药学系工作(广州,510224)。

KHC₈H₄O₄·HCl 缓冲溶液控制酸度,当缓冲溶液用量为 2.0~3.5 mL 时,配合物吸光度最大且稳定。故选择加入缓冲溶液 3.5 mL。

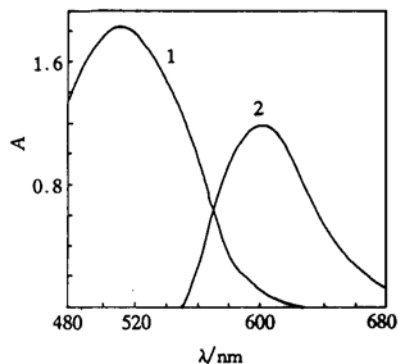


图1 吸收曲线

1—ASA II试剂,水作参比;

2—Cr(Ⅲ)-ASA II配合物,试剂空白做参比。

(25 mL 体积中含 Cr(Ⅲ) 30 μg)

2.3 显色剂用量的影响

实验表明,0.05% ASA II溶液用量大于 2.0 mL,吸光度最大且恒定。故选择加入 2.2 mL。

2.4 还原剂的选择及用量影响

铬有两种氧化数 Cr(Ⅵ) 和 Cr(Ⅲ),本文试验了 SnCl₂、Na₂SO₃、抗坏血酸、盐酸羟胺还原 Cr(Ⅵ) 为 Cr(Ⅲ) 的影响。实验表明,盐酸羟胺还原效果最佳,且过量的盐酸羟胺对测定无影响。在 50 mL 体积中 50 μg 的 Cr(Ⅵ),使用 5% 盐酸羟胺 1.0~2.5 mL,足以被完全还原成 Cr(Ⅲ)。

2.5 显色温度及配合物的稳定性

实验表明,Cr(Ⅲ) 与 ASA II 的显色反应在常温下反应速度极慢,难以进行。温度升高,加热时间增加,配合物吸光度增大,在 100℃ 水浴中加热 10 min,可使反应进行完全,吸光度达到最大,且配合物至少可稳定 24 h。

2.6 配合物组成

用饱和曲线法和等摩尔连续变化法测得

配合物的组成比为: $n_{\text{Cr(Ⅲ)}} : n_{\text{ASA II}} = 1 : 1$ 。

2.7 工作曲线

实验表明,Cr(Ⅲ) 的质量浓度在 0~0.60 mg/L 内符合比耳定律。根据工作曲线的斜率计算出 $\epsilon = 5.01 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.8 共存离子的影响

在 50 mL 体积中对 10 μg Cr(Ⅲ) 进行试验,当测定误差小于 ±5% 时,共存离子允许质量 (mg) 为: K⁺、Na⁺、NH₄⁺、Hg²⁺、Cl⁻、SCN⁻、I⁻ 10; Co²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、F⁻ 5; Ba²⁺、Mn²⁺、Sn²⁺、Br⁻、BrO₃⁻、C₂O₄²⁻ 1; Mg²⁺、Sb³⁺、VO₃⁻ 0.5; Fe³⁺、Fe²⁺ 0.1; 与 Cr(Ⅲ) 相同质量的 Bi³⁺、Al³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺ 干扰测定,其中 Al³⁺ 产生负干扰,可加入 NaF 掩蔽。Bi³⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Ca²⁺ 在常温下显色,而 Cr(Ⅲ) 不显色,故可采用不加热的样品溶液作参比消除其干扰,或氧化后经阴离子交换树脂分离后测定。

3 样品分析

3.1 样品处理

称取一定量的样品于消化瓶中,按 $V_{\text{HNO}_3} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3 : 1$ 加入适量混合酸,低温加热并维持沸腾,消化至溶液澄清,冷却后加入 5 mol/L NaOH 溶液至碱性,滴加 H₂O₂ 氧化 Cr(Ⅲ) 为 Cr(Ⅵ),反应完全后,煮沸除去过量的 H₂O₂。蒸发至近干,再用 6 mol/L HCl 浸取溶解,调节酸度为 pH 6.0,通过阴离子交换树脂柱,然后用 6 mol/L HNO₃ 洗脱吸附的 Cr(Ⅵ),定容^[5]。测定时需先加入 1.0 mL 5% 盐酸羟胺溶液后,按实验方法进行测定。

3.2 样品分析结果

用本法测定了煤飞灰标样、茶叶和环境水样中的铬,并分别与标准值和二苯碳酰二肼(DPC)光度法对照,分析结果符合程度较

好(见表1)。

表1 样品分析结果

试样名称	分析结果 $w(\text{Cr})/10^{-6}$						Cr(Ⅲ)加入量 (μg)	Cr(Ⅲ)回收量 (μg)	回收率 (%)
	本法测定值			平均值		DPC法			
煤飞灰(82201) ^①	69.2	69.8	70.1	69.7		60 $\pm$ 7			
成都二级花茶	1.32	1.41	1.41	1.38		1.30	5.00	5.20	104
成都三级花茶	2.55	2.59	2.60	2.58		2.43	5.00	5.25	105
沱江水 ^②	0.0399	0.0375	0.0385	0.0385		0.0411	5.00	5.14	103
釜溪河水Ⅰ ^③	0.126	0.122	0.124	0.124		0.121	5.00	5.04	101
釜溪河水Ⅱ	0.0442	0.0455	0.0460	0.0450		0.0465	5.00	4.92	98.4

①中科院环科委标准物质协作组提供, 60 $\pm$ 7为标准值。②水样经浓缩后, 按上述方法处理后测定, 结果的单位为 mg/L。

③釜溪河水Ⅰ和Ⅱ分别为自贡地区和邓关地区段取样。

4 参考文献

- (德) Fresenius W, Quentin K E, Schneider W 著. 张曼平, 张亚利, 刘澄凡, 等译. 水质分析. 北京: 北京大学出版社, 1991. 206.
- 环境污染分析方法科研协作组. 环境污染分析方法. 北京: 科学出版社, 1987. 106.
- 胡九根. 分光光度法直接测定工业硅中的微量钙. 地质实验室, 1994, 10(3): 134.
- 李庆成. 偶氮胂Ⅲ与铈的显色反应的研究及应用. 冶金分析, 1994, 14(3): 54.
- 范华均, 曲波. 茶汤及河水中铬的形态分析. 分析科学学报, 1995, 11(1): 37.

(收稿日期: 1995-08-04, 修回日期: 1996-02-07)

Study on Spectrophotometric Determination of Trace Chromium with Arsenazo Ⅲ and Its Application

Fan Huajun, Qu Bo

(Department of Chemical Engineering,

Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology, Zigong, 643033)

A new sensitive chromogenic system for the determination of chromium(Ⅲ) has been studied. In $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-HCl}$ buffer solution (pH 2.8), chromium(Ⅲ) reacts with arsenazo Ⅲ to form a 1:1 blue complex. Maximum absorbance of the complex is at 600 nm with apparent molar absorptivity of $5.01 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beer's law is obeyed in the range of 0~0.60 mg/L for chromium(Ⅲ). Combined with ion exchange separation, the method has been applied to the determination of trace chromium in coal fly ash, tea and natural water samples with satisfactory results.

Key words: chromium, arsenazo Ⅲ, spectrophotometry