

浊点萃取 - 分光光度法测定水中痕量六价铬

金洪洙, 张晓霞*, 刘东方, 黄学铭

(长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用非离子表面活性剂 Triton X-114 的浊点现象萃取, 以二苯碳酰二肼为显色剂, 采用分光光度法测定水中痕量六价铬, 优化了试验条件, 考察了共存离子的干扰。方法在 0 mg/L ~ 12.0 mg/L 范围内线性良好, 检出限为 0.0015 mg/L, 标准溶液测定的 RSD 为 2.7%, 水样加标回收率为 98.1% ~ 102%。

关键词: 六价铬; 浊点萃取; 分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2009)04-0051-03

Determination of Trace Cr(VI) in Water by Spectrophotometry with Cloud Point Extraction

JIN Hong-zhu, ZHANG Xiao-xia*, LIU Dong-fang, HUANG Xue-ming

(College of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract: A method was established for determination trace Cr(VI) in water by spectrophotometry with diphenylcarbohydrazide as color reveal agent and cloud point extraction of surface active agent Triton X-114. The experimental conditions were optimized and effect of interfering ion was observed to produce the following results: good linearity in the range from 0 mg/L to 12.0 mg/L, the detection limits 0.0015 mg/L, the RSDs of the standard solution 2.7%, the recoveries of water samples from 98.1% to 102%.

Key words: Cr(VI); Cloud point; Spectrophotometry; Water quality

六价铬化合物及其盐类的毒性比三价铬大近百倍, 是水质监测的重要指标之一。浊点萃取法萃取效率高, 应用范围广, 操作简便, 易与其他分析仪器联用, 已成功应用于痕量金属离子的检测^[1-3]。环境水样中六价铬的测定主要有二苯碳酰二肼分光光度法、原子吸收分光光度法、等离子体发射光谱法、硫酸亚铁铵滴定法等^[4-5], 其中分光光度法是国内外的标准方法。为了在缺少大型分析仪器的情况下获得更高的检测灵敏度, 今采用浊点萃取 - 分光光度法测定水中六价铬, 结果令人满意。

1 试验

1.1 浊点萃取原理

当离子表面活性剂水溶液加热超过某一温度时, 溶液出现浑浊和相分离, 该现象即为浊点现象, 此时的温度称为浊点温度。静置一段时间 (或离

心) 后会形成两个透明的液相, 即小体积的表面活性剂相和水相 (表面活性剂浓度接近临界胶束浓度 CMC), 这种现象是一种可逆过程。浊点现象是由于随着温度升高, 表面活性剂的胶束尺寸增大, 氢键的结合力不足以保持水分子连接在醚的氧原子上引起的。溶解在溶液中的疏水性物质与表面活性剂的疏水基团结合, 析相时被萃取入表面活性剂相, 而亲水性物质则留在水相, 这种利用浊点现象使样品中疏水性物质与亲水性物质分离的萃取方法称为浊点萃取。同时, 由于表面活性剂相的体积远小于水相, 分析物在与基体成分分离的同时得到了富集^[1]。

收稿日期: 2009-02-18; 修订日期: 2009-05-12

作者简介: 金洪洙 (1971—), 男, 吉林延吉人, 在读硕士, 研究方向为环境友好材料。

*通讯作者: 张晓霞

1.2 主要仪器与试剂

721E型可见光分光光度计,上海光谱仪器有限公司;电热恒温水浴锅,北京医疗设备总厂。

100 mg/L六价铬标准储备溶液;5% Triton X - 114溶液,北京拜尔迪生物公司;二苯碳酰二肼溶液:称取 0.2 g二苯碳酰二肼(北京化学试剂公司)溶解于 100 mL 95%乙醇溶液中,边搅拌边加入 10%硫酸溶液 400 mL。

1.3 试验方法

于 25 mL 比色管中依次加入 3.0 mL 1.00 mg/L六价铬标准溶液和 1.5 mL二苯碳酰二肼溶液,5 min ~ 10 min后加入 6 mL 5% Triton X - 114表面活性剂,控制 pH值为 0.5,用水稀释至刻度,充分摇匀。放入恒温水浴于 35 °C加热 30 min,取出后待完全分相,弃去上层水相,富胶束相用水稀释至 10 mL。在冰箱冷藏室冷却 6 min ~ 8 min,用 2 cm比色皿于 540 nm处测量吸光值。

2 结果与讨论

2.1 非离子表面活性剂种类的选择

当温度升高到 65 °C以上,六价铬与二苯碳酰二肼显色体系的紫色开始褪色;当温度达到 76 °C时,显色体系几乎变成无色溶液。故该试验选择浊点温度较低的非离子表面活性剂 Triton X - 114为萃取剂。试验表明,当温度高于浊点温度时,溶液分为两相,当 Triton X - 114溶液的体积分数为 0.1% ~ 5%时,浊点在 22.5 °C ~ 25 °C范围变化,该温度适合此显色体系。

2.2 吸收曲线

以去离子水为参比,分别测定空白溶液和六价铬标准溶液的吸光值,结果见图 1。该试验选择 540 nm为测定波长。

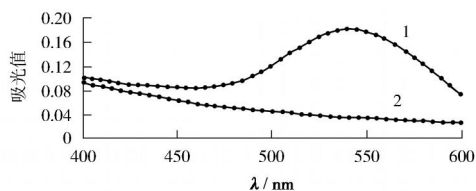


图 1 吸收曲线

2.3 冷却时间的影响

由于 Triton X - 114浊点温度低,测定时如果

室温为 22 ~ 25 °C,则溶液会变浑浊。因此,在测定前应降低溶液温度。分别于冰箱冷藏室(4 °C)冷却不同时间后,测量相同组分的吸光值,结果表明,冷却时间为 6 min ~ 8 min时,吸光值稳定不变。

2.4 pH值的影响

考察了不同 pH值对吸光值的影响,结果见图 2。当 pH值 > 6时,六价铬与二苯碳酰二肼显色体系的紫色完全褪去。该试验选择控制 pH值为 0.5 ~ 1.0。

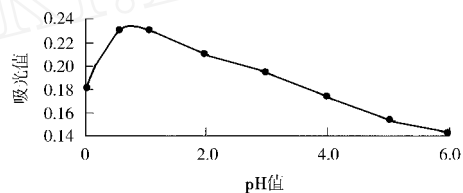


图 2 pH值对吸光值的影响

2.5 显色剂用量

固定其他试验条件,加入不同体积的显色剂,测量溶液吸光值,结果见图 3。该试验选择加入 1.5 mL显色剂。

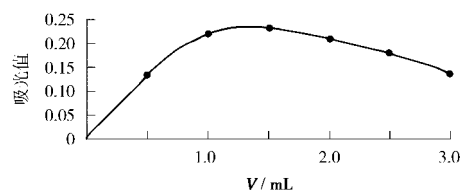


图 3 显色剂体积对吸光值的影响

2.6 Triton X - 114用量

加入不同体积 5% Triton X - 114溶液,考察对吸光值的影响,结果见图 4。当加入体积为 5 mL ~ 11 mL时,吸光值基本不变。该试验选择加入 6 mL,此时 Triton X - 114体积分数为 1.2%。

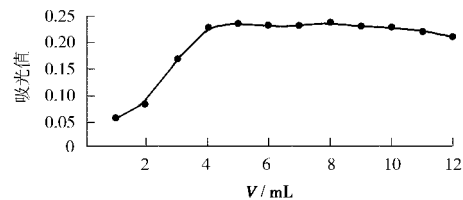


图 4 Triton X - 114体积对吸光值的影响

2.7 加热温度的影响

在不同温度下加热 30 min, 结果见图 5。当温度高于 Triton X - 114 浊点 5 ~ 10 时, 萃取完全。该试验选择加热温度为 35 。

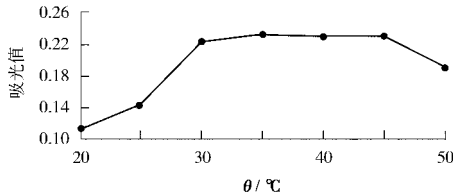


图 5 加热温度对萃取的影响

2.8 加热时间的影响

固定加热温度为 35 , 改变加热时间, 结果见图 6。当加热时间为 25 min ~ 40 min 时, 吸光值波动不超过 0.003, 说明在此时间范围内萃取完全。该试验选择加热时间为 30 min。

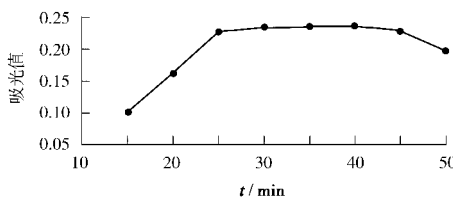


图 6 加热时间对萃取的影响

2.9 干扰试验

在最佳试验条件下, 当相对误差 $\pm 5\%$ 时, 500 倍的 NH_4^+ 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} , 100 倍的 Ag^+ 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} , 50 倍的 Zn^{2+} , 5 倍的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} , 1 倍以下的 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Bi^{3+} 不干扰测定。

2.10 工作曲线、检出限与精密度试验

在最佳试验条件下测定 0 mg/L ~ 12.0 mg/L 六价铬标准溶液系列, 以质量 (μg) 为横坐标、吸光值为纵坐标绘制工作曲线, 回归方程为: $A = 0.0789m + 0.001$, 相关系数 $r = 0.9987$, 表观摩尔吸光系数 $= 1.48 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, 测定灵敏度得到了提高^[6-7]。

平行测定空白溶液 20 次, 根据 3 倍标准偏差除以斜率, 计算方法检出限为 0.0015 mg/L, 优于

火焰原子吸收光谱法 (0.036 mg/L)^[8]。

平行测定 3.00 mg/L 六价铬标准溶液 11 次, 相对标准偏差为 2.7%。

2.11 水样测定与加标回收试验

分别取自来水和长春市南湖水, 用该方法测定, 并做加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 水样测定与加标回收试验结果

水样	加标量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
自来水		6.39	
	10.0	16.6	102
	20.0	26.5	101
湖水		8.69	
	10.0	18.5	98.1
	20.0	28.8	101

3 结语

利用非离子表面活性剂 Triton X - 114 的浊点现象萃取, 采用分光光度法测定水中痕量六价铬, 方法灵敏度高, 萃取剂无毒、不挥发、用量少, 仪器配置简单, 用于自来水和湖水样品的测定, 准确度与精密度均能满足要求。

[参考文献]

- [1] 梁沛, 李静. 浊点萃取技术在金属离子分离和富集以及形态分析中应用的进展 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2006, 42 (7): 582 - 584.
- [2] 肖宇, 张克荣, 郑波. 浊点萃取 - 石墨炉原子吸收法测定水中痕量铬和银 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16 (6): 667 - 669.
- [3] 刘青, 王灿, 赵长春, 等. 浊点萃取分离富集荧光光度法测定水中 - 萘酚 [J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21 (2): 34 - 36.
- [4] 江天肃, 翟庆洲, 李景梅, 等. 铬光度分析的进展 [J]. 冶金分析, 2003, 23 (4): 24 - 26.
- [5] 徐非, 谢争. 污染土壤中六价铬的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2008, 20 (5): 42 - 43.
- [6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [7] 黄焱, 秦炜, 戴猷元. 浊点萃取技术及其在分离过程中的应用 [J]. 现代化工, 2006, 26 (7): 307 - 308.
- [8] 刘荣臻. 火焰原子吸收光度法测定废水中总铬 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12 (1): 35 - 36.