

铬(Ⅵ) - 碘化钾 - 罗丹明 B - PVA 体系分光光度法 测定水中痕量铬(Ⅵ)

彭娜¹, 王开峰^{1,*}, 涂常青¹, 黎忠²

(1. 嘉应学院化学与环境学院, 广东 梅州 514015;

2. 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510080)

摘要:建立了铬(Ⅵ) - 碘化钾 - 罗丹明 B 高灵敏显色体系, 在酸性介质中, 铬(Ⅵ)将 I⁻定量氧化成 I₂, I₂ 与罗丹明 B 在聚乙烯醇体系中形成缔合物, 通过光度法测定缔合物的吸光值, 间接测定水中痕量铬(Ⅵ)。缔合物的最大吸收波长为 590 nm, 在避光条件下可稳定约 1 h。讨论了酸度、试剂用量及共存离子对测试的影响, 方法在 0 mg/L ~ 0.800 mg/L 范围内符合比耳定律, 检出限为 0.011 mg/L, 标准溶液测定的 RSD 为 2.0%, 模拟污水加标回收率为 97.5% ~ 104%。

关键词:铬(Ⅵ); 碘化钾; 罗丹明 B; 聚乙烯醇; 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)06-0047-03

Determination of Trace Chromium(Ⅵ) by Formation Ternary Complex with Potassium Iodide and Rhodamine B Spectrophotometry

PENg Na¹, WANG Kai-feng^{1,*}, TU Chang-qing¹, LI Zhong²

(1. School of Chemistry and Environment of Jiaying University, Meizhou, Guangdong 514015, China; 2. School of Environmental Science and Engineering of Sun Yat-Sen University, Guangzhou, Guangdong 510080, China)

Abstract: A high sensitive colorful system was established. Trace chromium(Ⅵ) in the water was indirectly determined in acid medium. Chromium(Ⅵ) reacted with iodide to form I₂, and I₂ with rhodamine B formed a ternary complex in the presence of PVA, the complex continued for at least 1 h in the system. The content of chromium(Ⅵ) in the water measured by spectrophotometry at maximum absorption wavelength 590 nm. The influence of acidity, reagent consumption and co-exist ions was discussed. It was obeyed the Beer's law in range from 0 mg/L to 0.800 mg/L. The detection limits was 0.011 mg/L. RSD of standard solution test was 2.0%. Spike recovery of simulated sewage was in range from 97.5% to 104%.

Key words: Chromium(Ⅵ); Potassium iodide; Rhodamine B; Polyvinyl alcohol; Spectrophotometry; Water quality

铬(Ⅵ)是环境中主要的重金属污染离子之一,也是环境监测的重要项目。水中铬(Ⅵ)的测定方法有原子吸收光谱法、流动注射原子吸收光谱法、流动注射在线监测法等^[1],最常用的是二苯碳酰二肼分光光度法(DPC)^[2],该方法选择性好,但灵敏度不高。近年来,浮选光度法已经应用于铬(Ⅵ)的测定,原理是在酸性介质中,铬(Ⅵ)将 I⁻氧化 I₂, I₂ 与 I⁻生成 I₃⁻ 配阴离子,该配阴离子能与一些阳离子染料如罗丹明 B、孔雀绿生成电中

性难溶于水的缔合物,用有机溶剂(主要是苯)浮选缔合物,测定其吸光值^[3-4]。该方法虽然灵敏度

收稿日期: 2009-05-20; 修订日期: 2009-07-19

基金项目: 广东省科技计划基金资助项目(2008B030302003); 梅州市科学技术局、嘉应学院联合基金资助项目(08KJ14); 嘉应学院博士启动基金资助项目(2007)

作者简介: 彭娜(1978—),女,湖南娄底人,实验师,硕士,研究方向为环境分析化学、环境监测与评价。

*通讯作者: 王开峰(1977—),男,博士,研究方向为环境污染与治理。

高,但需配备浮选装置,浮选过程费时费力,且大部分浮选溶剂有毒。今采取加入表面活性剂的方法^[5-7],增加缔合物的溶解度和稳定性,省略了溶剂萃取步骤,方法灵敏度高,简便实用。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

755B 型紫外可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

100 mg/L 铬(Ⅵ)标准贮备液:称取于 110 干燥 2 h 的重铬酸钾 (0.2829 ± 0.0001) g,用水溶解后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至标线,摇匀; 2.00 mg/L 铬(Ⅵ)标准溶液:吸取 2.00 mL 铬(Ⅵ)标准贮备液,用水稀释定容至 100 mL,使用当天配制; 50 g/L 碘化钾溶液:称取 5.0 g 碘化钾溶于水中,稀释至 100 mL,即用即配; 10 g/L 聚乙烯醇 (PVA) 溶液:称取 1.0 g PVA 溶于 100 mL 沸水中,用小火加热至全部溶解; 0.5 g/L 罗丹明 B (RhB) 溶液:称取 0.05 g RhB 溶于水中,稀释至 100 mL; 1.0 mol/L 硫酸溶液;以上试剂均为分析纯;试验用水为超纯水。

1.2 试验方法

于 25 mL 比色管中,加入 2.00 mg/L 铬(Ⅵ)标准溶液 5 mL,加水至 10 mL,加 1.0 mol/L 硫酸溶液 2.0 mL,摇匀,再加入 50 g/L 碘化钾溶液 1.0 mL,加塞摇匀,置于暗处反应 2 min 后,加入 10 g/L PVA 溶液和 0.5 g/L RhB 溶液各 1.0 mL,稀释至刻度,摇匀。以试剂空白为参比,于 590 nm 波长处测定吸光值。

2 结果与讨论

2.1 吸收光谱

按试验方法测定吸收光谱,吸收曲线见图 1。当铬(Ⅵ)质量浓度为 0.400 mg/L 时,以试剂空白为参比,缔合物的最大吸收波长为 590 nm,以水为空白,RhB 的最大吸收波长为 548 nm, $\lambda_{\text{差}} = 42$ nm。

2.2 酸度的影响

保持其他条件不变,分别选择 1.0 mol/L 硫酸溶液、2.0 mol/L 盐酸溶液、2.0 mol/L 硝酸溶液试验,结果见图 2。在不加酸的情况下,吸光值接近零,说明没有或只有极少量缔合物生成;吸光值随硝酸加入量变化较大,这与硝酸的强氧化性有关;吸光值随盐酸加入量变化较平缓,但只能稳定约

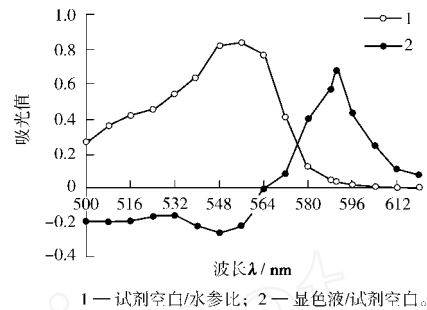


图 1 吸收曲线

10 min;在 0.5 mL ~ 2.5 mL 范围内,吸光值随硫酸加入量的增加而增大,超过 2.5 mL,吸光值又随之降低,可能是由于酸度太大,大量铬(Ⅵ)以铬(Ⅵ)的形式存在,无法形成缔合物。加入硫酸后,在避光条件下吸光值可稳定约 1 h,该试验选择加入 1.0 mol/L 硫酸溶液 2.0 mL。

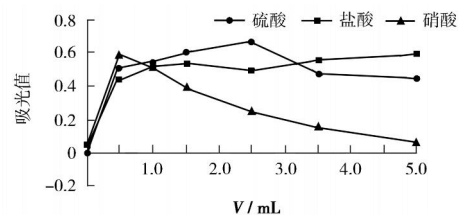


图 2 酸度对吸光值的影响

2.3 试剂用量的影响

保持其他条件不变,分别研究了碘化钾、RhB、PVA 用量的影响,结果见图 3。在 0 mL ~ 3.0 mL 范围内,吸光值随碘化钾用量的增加而升高,但当碘化钾用量较多时,易受光照影响产生大量 I_2 ,导致测定结果偏高,该试验选择加入 50 g/L 碘化钾溶液 1.0 mL。RhB 用量在 1.0 mL ~ 3.0 mL 范围内,吸光值基本稳定,该试验选择加入 0.5 g/L RhB 溶液 1.0 mL,已足够与 I_2 形成缔合物。当 PVA 用量为 0 mL ~ 3.0 mL 时,吸光值基本保持稳定,说明 PVA 加入与否并不影响缔合物的生成。但稳定性试验表明,不加 PVA,吸光值只能稳定约 10 min,为增强稳定性,选择加入 10 g/L PVA 溶液 1.0 mL。

2.4 共存离子的干扰

按试验方法测定 10.0 μ g 铬(Ⅵ),当相对误差 $\pm 5\%$ 时,共存离子允许质量 (以 μ g 计) 分别为: Fe^{3+} (500); Co^{2+} (150); Pb^{2+} (100); Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、

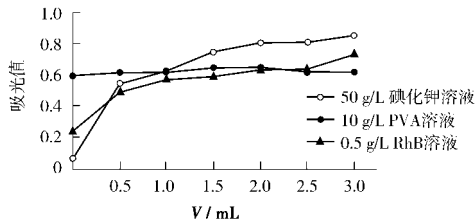


图 3 试剂用量对吸光值的影响

Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mo^{2+} (50)。 Cu^{2+} 与 MnO_4^- 不能共存， Fe^{3+} 的干扰可用 NaF 消除， MnO_4^- 的干扰可用尿素和亚硝酸钠消除。

2.5 工作曲线、检出限与精密度

按试验方法绘制工作曲线，铬 () 在 0 mg/L

~ 0.800 mg/L 范围内符合比耳定律，回归方程为 $A = 1.058 + 0.2166$ ，相关系数 $r = 0.9931$ ，表观摩尔系数为 $8.99 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ 。

用该方法平行测定 11 次 10.0 μg 铬 () 标准溶液，相对标准偏差为 2.0%，按 $3s/k$ 计算方法检出限为 0.011 mg/L。

2.6 样品测定与加标回收试验

取 5 mL 模拟铬 () 污染河水和 1 mL 铬 () 标准样品 (GBZ 50027 - 94, 保证值 1.23 mg/L)，用该方法测定，并添加适量铬 () 标准溶液 [GBW (E) 080257]，做加标回收试验，同时与标准方法二苯碳酰二肼分光光度法作比对，结果见表 1。

表 1 样品测定与加标回收试验结果 (n = 6)

样品	该方法				标准方法			
	测定值 m / μg	加标量 m / μg	加标后测定 值 m / μg	回收率 /%	测定值 m / μg	加标量 m / μg	加标后测定 值 m / μg	回收率 /%
模拟污水	6.63	0.800	7.46	104	6.78	0.800	7.61	104
	6.63	2.00	8.58	97.5	6.78	2.00	8.77	99.5
	6.63	4.00	10.7	102	6.78	4.00	10.8	100
标准样品	1.20	1.60	2.82	101	1.22	1.60	2.81	99.4
	1.20	4.00	5.26	102	1.22	4.00	5.24	100
	1.20	8.00	9.23	100	1.22	8.00	9.20	99.8

3 结语

采用铬 () - 碘化钾 - 罗丹明 B - PVA 体系分光光度法测定水中痕量铬 ()，方法灵敏度高，操作简便，精密度与准确度均符合水质分析的要求。

[参考文献]

[1] 王贤奕, 赵云, 洪陵成. 水中六价铬的流动注射在线监测 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 39 - 40.
 [2] 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.

[3] 李松田, 张明芝, 邢朝晖, 等. 溶剂浮选光度法测定痕量铬的研究 [J]. 化学试剂, 2005, 27(4): 229 - 230, 252.
 [4] 周长智, 周淑云. 浮选光度法测定铬的研究 [J]. 化学工程师, 2008(8): 38 - 39.
 [5] 王福昌, 刘绍璞. 铬 () - 碘化物 - 聚乙烯醇体系吸光度法测定铬 () [J]. 西南师范大学学报 (自然科学版), 1997, 22(6): 738 - 741.
 [6] 王庆伟, 王其. 铜 () - 硫氰酸铵 - 罗丹明 B 三元络合体系分光光度法测定微量铜 [J]. 冶金分析, 2001, 21(2): 41 - 42.
 [7] 唐维学, 赖心, 庄爱春. 乙基罗丹明 B - 磷钼钼杂多酸 - PVA 体系超高灵敏显色反应的研究及应用 [J]. 理化检验 - 化学分册, 2002, 38(5): 227 - 228.

· 简讯 ·

上海实施机动车国四标准

从 2009 年 11 月 1 日起，上海市在新车登记注册过程中，对所有轻型汽油车以及公交、环卫、邮政车辆，提前实施国四标准。实施国四标准后，轻型汽油车的污染物排放放在国三标准的基础上可再降低 50% 左右，公交、环卫、邮政车辆的排放可降低 30% 左右。

据上海市公安局有关负责人介绍，目前上海市公安车管部门新车注册登记的相关准备工作已全部到位，经环境保护部审核认可的 3 000 多个达标车型已全部上网公布，车主可以在购车以前通过市环保局网站了解各车型的达标情况。

摘自 www. jshb. gov. cn 2009 - 11 - 27