

# 流动注射-火焰原子吸收法测定天然水体中的铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)

高 焰 冷家峰 孔庆珍 张怀成 李建议

(济南市环境保护科学研究所,济南 250014)

**摘要** 采用流动注射-火焰原子吸收法测定天然水体中的微量铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)。用螯合树脂在线富集浓缩样品中的铬(Ⅲ),结合流动注射技术,将洗脱液直接导入火焰原子吸收分光光度仪中进行测定。加入盐酸羟胺使水体中的铬(Ⅵ)转化成铬(Ⅲ),然后间接测定。对在线富集测试条件、干扰物质的影响等进行了探讨。该方法检出限为0.84 μg/mL,加标回收率为94.4%~103%。

**关键词** 流动注射 火焰原子吸收法 天然水体 铬 测定

天然水体中的铬多以 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{CrO}_3^{3-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在,环境中不同价态的铬对生物体的危害性差异很大。由于环境样品的复杂性和铬形态的不稳定性,有关天然水体中微量铬形态的分析报道较少<sup>[1,2]</sup>。笔者利用流动注射-火焰原子吸收法测定天然水体中微量的铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ),方法简便,结果准确,检出浓度低,便于实现自动化监测。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

原子吸收分光光度仪:日立Z-8000型,日本日立公司;

铬空心阴极灯:日本日立公司;

高效流动注射器:H-900型,沈阳新兴仪表电器成套厂;

锥形富集柱:内装经甲醇处理后的NP型螯合树脂,南开大学;

硝酸、盐酸:均为分析纯;

甲醇、盐酸羟胺、重铬酸钾:均为优级纯;

铬(Ⅵ)标准贮备液:1.0 mg/mL。准确称取0.2829 g于120℃干燥2 h的重铬酸钾,置于100 mL容量瓶中,加水溶解并定容,摇匀。使用时以水稀释成所需浓度的铬(Ⅵ)标准工作溶液;

铬(Ⅲ)标准贮备液:1.0 mg/mL。准确称取0.2829 g于120℃干燥2 h的重铬酸钾,置于100 mL烧杯中,加少量水溶解后,加入0.5 g盐酸羟胺,用水定容于100 mL容量瓶中,摇匀。使用时稀释成低浓度的铬(Ⅲ)标准工作溶液;

氢氧化钠溶液:2.0 mol/L;

实验所用其它试剂均为分析纯;

实验用水为二次蒸馏水。

### 1.2 仪器工作参数

仪器工作参数见表1。

表1 仪器工作参数

波长/nm	灯电流/mA	狭缝宽/nm	计算方式	燃烧器高度/mm	空气流量/mL·min <sup>-1</sup>	乙炔流量/mL·min <sup>-1</sup>	背景扣除
259.9	7.5	1.3	峰高	7.5	27	7	塞曼效应

### 1.3 实验方法

分取两份水样,其中一份用3%硝酸溶液调节pH值为4.1后,加入过量的盐酸羟胺还原剂,将铬(Ⅵ)还原为铬(Ⅲ),进入仪器富集后进行测定;另一份不加还原剂,直接进入仪器富集测定铬(Ⅲ)的含量,两次测定结果之差即为铬(Ⅵ)的含量,以此可准确测定水中铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液的pH值

由螯合树脂富集铬(Ⅲ)的机理可知,水样的pH值对富集效率影响很大。pH值较低时, $\text{H}^+$ 与铬(Ⅲ)竞争螯合树脂上的键合位,从而影响铬(Ⅲ)的富集;若pH值太高,铬(Ⅲ)则会水解生成 $[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{3-n}$ 系列络合物,亦会影响铬(Ⅲ)的富集效果。

试验结果表明,样品溶液的pH值为2.5~6.0时,吸光度基本不变,在此pH值范围内,溶液酸度对铬(Ⅲ)的富集效率影响不明显。实验选择溶液的pH值为4.1。

### 2.2 还原剂

选择10.0 mg/L的铬(Ⅵ)标准工作溶液,对盐酸羟胺、抗坏血酸、氯化亚锡3种还原剂进行试验,结果表明,抗坏血酸的还原能力最强,盐酸羟胺次

之, 氯化亚锡较差。

抗坏血酸对样品溶液的酸度有明显影响, 而一定量的盐酸羟胺对样品溶液的酸度基本无影响, 故选择盐酸羟胺对铬(Ⅵ)进行还原。

### 2.3 盐酸羟胺用量

在铬(Ⅵ)含量为 0.1 mg/L 的水样中, 当盐酸羟胺的质量分数在 0.5% 以上时, 盐酸羟胺的还原能力较强, 因此, 实验选择水样中盐酸羟胺的质量分数为 0.5%。

### 2.4 富集速率、解吸液酸度及解吸速率

在仪器可调富集速率范围内, 富集速率对铬(Ⅲ)的富集效率影响不大, 说明 NP 型螯合树脂对铬(Ⅲ)具有较强的吸附能力。

试验结果表明, 用 0.1 mol/L 硝酸溶液作解吸液, 不能实现铬(Ⅲ)的定量洗脱, 而用 2.0~3.0 mol/L 硝酸溶液作解吸液, 基本能实现定量洗脱。因此选择 2.0~3.0 mol/L 硝酸溶液作解吸液。

一般情况下, 低的解吸速率有利于洗脱完全, 而本试验结果相反。在解吸速率为 4.0 mL/min 时, 峰形尖锐, 峰值高; 解吸速率为 6.0 mL/min 时, 峰高略有降低; 当解吸速率为 2.0 mL/min 时, 峰形变宽, 峰高下降。造成这一现象的主要原因是在线洗脱时解吸液直接导入原子化器, 洗脱速率愈大, 单位时间内进入原子化器的金属量愈高, 测得吸光度值愈大, 峰形亦愈尖锐。因此, 在进行在线富集与洗脱时, 一方面要求在保证富集容量前提下富集柱应尽可能小型化, 流路中连线尽可能短, 以避免峰形变宽, 灵敏度降低; 另一方面, 应尽可能选择较大的洗脱速率。本实验选择洗脱速率为 4.0 mL/min。

### 2.5 干扰物质

天然水体基质复杂, 除含有大量的阴、阳离子外, 还含有有机配体、表面活性物质等。取 40 μg/L 铬(Ⅲ)标准工作溶液, 进行干扰试验, 由试验结果可知, 常量的 K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对铬(Ⅲ)的富集效果基本无影响; 表面活性物质基本不影响铬(Ⅲ)的富集测定; Ca<sup>2+</sup>、Fe(Ⅲ)因其对螯合树脂的吸附性能与铬(Ⅲ)接近而影响铬(Ⅲ)的吸附。当 Ca<sup>2+</sup> 浓度小于 40 mg/L、Fe(Ⅲ) 浓度小于 0.5 mg/L 时, 铬(Ⅲ)的富集效率未受到明显影响; 而当 Ca<sup>2+</sup> 浓度为 100 mg/L、Fe(Ⅲ) 浓度为 5 mg/L 时, 铬(Ⅲ)的富集效率分别下降 58.2%、60.1%, 无法定量测定。由于样品溶液的 pH 值控制在 4.1 左右,

在此条件下, 1.0 × 10<sup>-6</sup> mol/L EDTA 溶液基本不干扰铬(Ⅲ)的测定。

总之, 硬度较小的天然水体中, Ca<sup>2+</sup>、Fe(Ⅲ)、有机配体等干扰物质的浓度一般较低, 基本不干扰铬(Ⅲ)的富集测定, 可以直接采用本方法进行不同价态铬的测定。而对于硬度较高的水体(Ca<sup>2+</sup> 浓度大于 40 mg/L, Fe(Ⅲ) 浓度大于 0.5 mg/L), 或富含有机配体的水样(浓度大于 1.0 × 10<sup>-6</sup> mol/L), 不适合于用本方法测定铬(Ⅲ)的含量。

### 2.6 工作曲线

配制 1.00~40.00 μg/L 系列铬(Ⅲ)标准工作溶液, 按实验方法进行测定, 绘制工作曲线。其线性回归方程为  $A = 7.4 \times 10^{-4}c + 1.7 \times 10^{-3}$ , 相关系数  $r = 0.9996$ 。

### 2.7 精密度及检出限

取 10 mL 铬(Ⅲ)标准工作溶液, 平行测定 11 次, 测定结果的相对标准偏差为 2.7%。按 3 倍信噪比计算<sup>[4]</sup>, 该方法的检出限为 0.84 μg/L。

### 2.8 样品分析

用洁净的硬质玻璃瓶从 3 处天然水源分别采集水样, 不加任何保护剂, 直接带回实验室, 按照实验方法测定, 然后分别加入铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ)标准工作溶液, 进行回收试验, 测定结果见表 2。

表 2 样品测定结果

样 品	铬(Ⅲ)				铬(Ⅵ)			
	本底值/ μg·L <sup>-1</sup>	加入量/ μg·L <sup>-1</sup>	测得值/ μg·L <sup>-1</sup>	回收 率/%	本底值/ μg·L <sup>-1</sup>	加入量/ μg·L <sup>-1</sup>	测得值/ μg·L <sup>-1</sup>	回收 率/%
1#	3.76	10.0	13.2	94.4	3.91	10.0	13.4	94.9
2#	0.52	10.0	10.2	96.8	0.73	10.0	10.5	97.7
3#	0.41	10.0	10.36	99.5	0.64	10.0	10.94	103

### 3 结论

采用在线富集柱浓缩样品, 用火焰原子吸收法测定天然水体中的铬(Ⅲ)和铬(Ⅵ), 方法灵敏度高、重现性好、干扰因素少, 操作方便, 分析速度快, 适用于较纯净水体中铬元素的形态分析。

### 参 考 文 献

- 陈甫华. 水环境中痕量重金属生物活性形态的分析. 环境化学, 1992, 11(4): 42
- 蒋晓青. 痕量铬的吸附溶出伏安法测定及其形态分析. 上海环境科学, 1992, 11(3): 26
- 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册. 北京: 环境科学出版社, 1994. 225  
(下转第 32 页)

方法进行测定。用扣除空白值后的吸光度与相应阴离子表面活性剂溶液的浓度进行线性回归, 得线性方程为  $A = 3.19c - 7.17 \times 10^{-3}$ , 相关系数  $r = 0.9997$ , 线性范围为  $0.150 \sim 1.70 \text{ mg/L}$ , 阴离子表面活性剂的检出限为  $0.050 \text{ mg/L}$ 。

#### 2.4 样品测定

平行测定多份水体样品, 并分别进行加标回收试验, 试验结果见表 1。

由表 1 可知, 样品加标回收率为  $89\% \sim 98\%$ , 计算得测定结果的相对标准偏差为  $4.8\%$ 。

#### 3 结论

用亚甲蓝分光光度法测定水体中的阴离子表面

表 1 样品测定结果

样品	本底值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	加标量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	测定值/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/%
1#	0.126	0.100	0.218	0.092	92
2#	0.130	0.100	0.225	0.095	95
3#	0.135	0.100	0.228	0.093	93
4#	0.128	0.100	0.226	0.098	98
5#	0.118	0.100	0.214	0.096	96
6#	0.122	0.100	0.211	0.089	89

活性剂, 方法简便、易行, 结果较准确, 能满足环境监测的需要。

#### 参 考 文 献

- 魏复盛, 寇洪如, 洪水皆, 等. 水和废水监测分析方法. 第 3 版. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.

## DETERMINATION OF ANIONIC SURFACE-ACTIVE AGENT IN THE SURFACE WATER BY SPECTROPHOTOMETRY WITH METHYLENE BLUE

Cui Liying, Ma Haili, Sun Jun

(Jinan Institute of Environmental Protection, Jinan 250014, China)

**ABSTRACT** Having been extracted by  $\text{CHCl}_3$ , the anionic surface-active agent in the surface water was determined by spectrophotometry with methylene blue, and  $\text{CHCl}_3$  extraction solution was diluted to 50 mL in the colorimetric tube instead of the volumetric bottle. The method is simple, the linear range of the anionic surface-active agent is  $0.150 \sim 1.70 \text{ mg/L}$ , the detection limit is  $0.050 \text{ mg/L}$ , and the recovery is  $89\% \sim 98\%$ .

**KEYWORDS** methylene blue, spectrophotometry, determination, anionic surface-active agent, water

(上接第 28 页)

## DETERMINATION OF Cr(Ⅲ) AND Cr(Ⅵ) IN NATURAL WATER BY FLOW INJECTION – FAAS

Gao Yan, Leng Jiafeng, Kong Qingzhen, Zhang Huaicheng, Li Jianyi

(Environmental Protection Research Institute of Jinan, Jinan 250014, China)

**ABSTRACT** Trace Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) in natural water were determined by flow injection – FAAS. Cr(Ⅲ) in sample enriched by using chelate resin was determined when the washing liquid being led to FAAS. Cr(Ⅵ) was determined indirectly when it was changed into Cr(Ⅲ) by adding hydroxylamine hydrochloride. On-line determination conditions and the influence of the interference factors were discussed. The detecting limit is  $0.84 \mu\text{g/mL}$  and the recovery is  $94.4\% \sim 103\%$ .

**KEYWORDS** flow injection, FAAS, natural water, chromium, determination

### 深圳率先实现“电子眼”监控污水

由深圳市哈工大比奥科技有限公司承建的污水处理在线监测系统, 不久前在深圳市建成, 该“电子眼”可对污水的处理量、出水水质等进行连续 24 h 不间断地监控, 此举将有效遏制偷排污水、或不达标排放等行为。

为加强对排水行业的监管, 深圳市城管办给全市主要污水处理厂安装了在线监测系统, 对他们处理的水量、出水水质进行连续 24 小时不间断地监测。截至目前, 该市在滨河、罗芳、蛇口、盐田、坑梓、南山等 6 家污水处理厂安装了在线监测系统, 工程投资约 160 万元。

该监测系统建成后, 大大方便了行业主管部门及时地掌

握污水处理的水质、水量数据; 督促污水处理运营生产情况, 增加污水处理水量和改善出水水质, 制止偷排污水、或不达标排放等行为。

(刘绍仁)

### 我国国际标准采标率近六成

2002 年我国共批准发布国家标准 1049 项, 其中有 608 项采用国际标准, 采标率为 58%。

2002 年, 国家标准委及时发布实施《纳米氧化锌技术要求》等大批重要标准, 标准化工作成绩显著。我国还建立了强制性标准通报和咨询制度, 去年正式对外通报涉及贸易的 9 项强制性国家标准。截至 2002 年底, 我国发布国家标准累计已达 20206 项。

(道)