



戴安 (DIONEX) 园地

离子色谱法测定铬

铬主要以三价铬 (Cr^{3+}) 和六价铬 (Cr^{6+}) 两种氧化物的形式存在, 其中最简单的三价铬形式为 Cr^{3+} . Cr^{3+} 在酸性条件下溶于水, 但是在碱性条件下却会以氢氧化物的形式产生沉淀. 由于三价铬 (Cr^{3+}) 的配体交换速度很慢, 所以其在自然界中活性较低, 非常稳定. 六价铬 (Cr^{6+}) 主要以铬酸盐 (CrO_4^{2-}) 和重铬酸盐 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 的离子形式存在, 不同 pH 条件下两种离子可以相互转化. 在酸性条件下, 六价铬是以重铬酸盐 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 形式存在, 而在碱性条件下, 则是以铬酸盐 (CrO_4^{2-}) 形式存在. 无论以哪种氧化态存在, 六价铬都具有强氧化性, 所以在生态环境系统中它可能造成一定污染.

本文陈述了三种检测不同样品基体中铬的方法.

由于不同行业对三价铬和六价铬检测的需求, 能够检测出 $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ (ppb) 级不同形态铬的方法 A 迅速发展起来. 方法 A 通过柱后反应引入一种显色剂. 此方法是一种高灵敏度高选择性的方法, 可以检测出三价铬 (铬离子) 和六价铬 (铬酸盐和重铬酸盐) 离子. 使用 $250\mu\text{L}$ 的定量环直接进样, Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的最低检出限分别为低于 $100\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $1\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

由于需要检测工业废水和固体废物提取液中的铬总量, 所以建立一个分析含有氧化物和其降解产物样品的方法是很有必要的. 这些降解物中, 其中一种降解物就是含有高浓度硫酸盐的碱性过硫酸盐降解物. 方法 B 就是针对这类样品的方法. 与方法 A 相似, 方法 B 液需要使用柱后反应装置进行显色反应. 这种方法只能检测六价铬 (Cr^{6+}). 如果使用推荐的消解过程, 此方法的检出限可以达到大约 $5\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

方法 C 是通过阴离子交换进行分离, 使用化学抑制电导方法进行检测, 但是只能检测出无机阴离子状态的铬. 采用直接进样检测六价铬 (Cr^{6+}) 的检出限可以达到 $500\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

1 标准溶液

您可以通过化学试剂公司获得三价铬和六价铬的盐. 我们可以使用试剂纯的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制三价铬离子标准溶液. 标准溶液应使用 HNO_3 将 pH 值调节至 3-4. 而六价铬离子标准溶液可以使用铬酸或者重铬酸的钠盐或者钾盐配制. 配制六价铬离子标准溶液不需要调节 pH 值. 使用纯含铬盐配制 $1000\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准溶液, 分别称取 $7.695\text{g} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $4.494\text{g} \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 溶于 1L 去离子水中获得. 在三价铬的标准溶液中, 需滴加 2 滴浓硝酸溶液.

2 同时检测三价铬和六价铬 (方法 A)

(1) 被测物

三价铬离子 (Cr^{3+})、铬酸盐 (CrO_4^{2-}) 或者重铬酸盐 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 离子.

在方法 A 中, 利用嘧啶二羧酸铬 (Cr^{3+} -PDCA) 在可见光区的吸收和二苯卡巴腓铬 (Cr^{6+} -DPC) 在 520nm 处的紫外吸收来进行 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 的光学检测. 如图 1 所示, 三价铬和六价铬的洗脱时间分别为 3min 和 5min .

淋洗液的主要成分是 PDCA. 三价铬以 $\text{Cr}(\text{PDCA})_2$ 的形式被分离, 而六价铬则以铬酸根离子 (CrO_4^{2-}) 的形式被分离出来. 六价铬离子是不与 PDCA 结合的. 由于配位交换的动力较弱, 所以需要进行柱前衍生生成 Cr^{6+} -PDCA. 在中性 pH 条件下, 六价铬以二价铬酸盐的离子形式存在. Cr^{6+} -PDCA 是一种稳定的单价阴离子.

样品和淋洗液系统的 pH 值对于样品的分离具有很大影响作用. 从图 2 中可以看到, 当 pH 值大于 6 时, $\text{Cr}(\text{PDCA})_2$ 的响应值会降低, 而当 pH 值小于 6 时, 铬酸盐会转化为重铬酸盐, 重铬酸盐对柱子会造成一些损害. 综合以上原因, 我们选用的 pH 条件为 6.8, 以便于两种形态的铬的分离和检测.

在分离之后, 我们采用柱后衍生生成 Cr^{3+} -DPC. 采用 $250\mu\text{L}$ 直接进样 (不能使用标准的定量环), Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 方法检出限分别为 $30\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.3\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$.

淋洗液流速和柱后衍生液的流速对于这个实验影响很大. 二者的和应为 $1.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 淋洗液流速应为 $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 而柱后衍生液的流速应为 $0.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 先将衍生液流入旁路, 在废液口测定淋洗液流速, 然后再恢复衍生液流路, 再次测试流速, 可计算获得衍生液流速.

为了验证方法 A 的准确性, 我们使用波长 365nm 再次进行检测. Cr^{6+} -PDCA 和两种氧化态的六价铬酸盐在不需要柱后衍生装置的情况下也可产生紫外吸收. 虽然铬酸盐在 325nm 处的吸收不如 Cr^{6+} -DPC 在 520nm 处的吸收

强, 但是此方法仍然可以应用于检测含有高浓度铬的样品, 如电镀槽样品等。

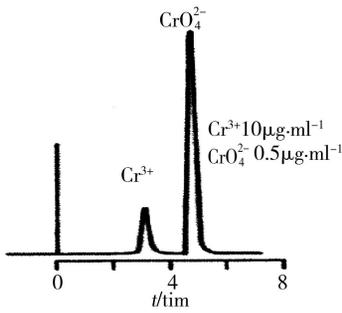


图 1 紫外法同时检测三价铬和六价铬

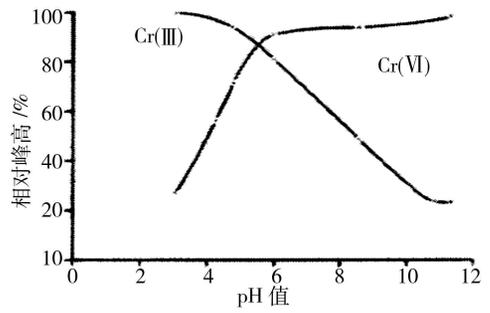


图 2 pH 值对三价铬和六价铬峰高的影响

(2) 色谱条件

使用任何戴安公司的离子色谱系统, 配备可变波长的紫外可见光检测器或者可见光检测器, 以及柱后反应装置或者反应液传送装置, 均可完成此实验。

定量环: 250 μ l; 色谱柱: HPIC-CG5 保护柱和 HPLC-CS5 分析柱; 淋洗液: 2mmol \cdot l $^{-1}$ PDCA, 2mmol \cdot l $^{-1}$ Na₂HPO₄, 10mmol \cdot l $^{-1}$ NaI, 50mmol \cdot l $^{-1}$ CH₃CO₂NH₄, 2.8mmol \cdot l $^{-1}$ LiOH; 流速: 1.0ml \cdot min $^{-1}$; 衍生试剂: 2mmol \cdot l $^{-1}$ DPC; 10% 甲醇; 1.8mol \cdot l $^{-1}$ 硫酸; 衍生液流速: 0.5ml \cdot min $^{-1}$; 混合装置: 膜反应器或者反应管; 检测波长: 520 nm。

(3) 淋洗液和衍生液

淋洗液储备液 将下列试剂溶解在 18M Ω 的去离子水中: 20mmol \cdot l $^{-1}$ (3.34 g \cdot l $^{-1}$) 2,6-吡啶二羧酸 (PDCA), 20mmol \cdot l $^{-1}$ (5.36g \cdot l $^{-1}$) Na₂HPO₄, 100mmol \cdot l $^{-1}$ (15 g \cdot l $^{-1}$) NaI, 500mmol \cdot l $^{-1}$ (38.5 g \cdot l $^{-1}$) 氨基乙酸和 2.80mmol \cdot l $^{-1}$ (1.10 g \cdot l $^{-1}$) 氢氧化锂单体。PDCA 可以溶解于水, 加热促进所有试剂溶解。

淋洗液 通过将 100ml 淋洗液储备液用 18M Ω 去离子水稀释到 1L, 分别配制 2mmol \cdot l $^{-1}$ PDCA, 2mmol \cdot l $^{-1}$ Na₂HPO₄, 10mmol \cdot l $^{-1}$ NaI, 50mmol \cdot l $^{-1}$ CH₃CO₂NH₄ 和 2.8mmol \cdot l $^{-1}$ LiOH 的淋洗液。稀释后的淋洗液的 pH 值应在 6.70-6.80 之间。

柱后衍生液 (2mmol \cdot l $^{-1}$ DPC, 10% CH₃OH, 1.8mol \cdot l $^{-1}$ H₂SO₄) 将 0.5g 的 1,5-二苯卡巴肼 (DPC) 溶解在 100ml HPLC 纯的甲醇中。在约 500ml 去离子水中, 加入 25ml 19.6% 的光谱级浓硫酸。将上述两种溶液混合, 并用去离子水准确定容至 1L。

(4) 样品配制

对于典型的废水样品, 用氢氧化钠或者盐酸将其 pH 值调至 6.8 在 100ml 容量瓶中准确加入 10ml 样品, 再加入 10ml 淋洗液储备液, 加热煮沸 1min 之后用去离子水定容至 100ml 此时的样品浓度为原浓度的十分之一, 计算时需要注意。

对于电解液样品, 则需要在进样前稀释 1000 倍或者 10000 倍。同样, 需对样品原液进行 pH 值的调节。有些情况下, 需针对电解液样品进行一些中间态的配位体转化, 来释放三价铬, 使其与 PDCA 进行反应。如果需要的话, 将 10ml 电解液加入到 10ml 冰醋酸中, 并在容量瓶中稀释到 100ml 再根据上段方法, 将此混合液再稀释 100 倍或者 1000 倍备用。

3 光度法检测六价铬和总铬含量 (方法 B)

(1) 被测物

Cr(): 铬酸根离子 (CrO₄²⁻) 和重铬酸根离子 (Cr₂O₇²⁻)

在方法 B 中, Cr()-DPC(二苯卡巴肼) 在 520nm 处具有可见光吸收, 所以我们可以用光度法检测 Cr()。淋洗液的主要成分是 PDCA 和氢氧化铵。氢氧化铵可以提供一个碱性环境, 而 PDCA 是作为衍生化阴离子淋洗液使用的。如图 3 所示, 铬酸盐的洗脱时间大约在 3.5min。色谱图中的波动是由于样品中含有大量的盐。

样品和淋洗液的 pH 值对于分离效果有很大影响。在 pH 低于 6 时, 六价铬转化为重铬酸盐, 这样会造成分离效果很差, 并且由于重铬酸盐的强降解能力可能对色谱柱造成损害。在色谱柱分离之后, 采用加入柱后衍生剂 DPC, 生成 Cr()-DPC。

测定流速时一定要在废液端检测。通过调节柱后衍生液的压力, 可以控制柱后衍生液的流速。先将衍生液流路断开, 在废液口测定淋洗液流速 (应为 1.0ml \cdot min $^{-1}$), 然后再恢复衍生液流路, 再次测试流速 (总和应为 1.5ml \cdot min $^{-1}$), 可计算获得衍生液流速。

使用 100 μ l 的定量环, 在进行 Cr() 检测时的检出限可以达到 5ng \cdot ml $^{-1}$ 。

(2) 色谱条件

使用任何戴安公司的离子色谱系统, 配备可变波长的紫外可见光检测器或者可见光检测器, 以及柱后反应装置或者反应液传送装置, 均可完成此实验。

定量环: 100 μ l; HPLC-CG5 保护柱和 HPLC-CS5 分析柱; 淋洗液: 10mmol \cdot l $^{-1}$ PDCA, 148mmol \cdot l $^{-1}$ NH₄OH;

流速: $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 衍生试剂: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DPC, 10% 甲醇, $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸; 衍生液流速: $0.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 混合装置: 膜反应器或者反应管; 检测波长: 520 nm

(3) 淋洗液和衍生液:

淋洗液 每 1L 水中加入 1.67 g 2,6-嘧啶二羧酸 (PDCA) 和 10 mL 129% 试剂纯的氢氧化铵。

柱后衍生液 ($2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ DPC, 10% CH_3OH , $1.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4) 将 0.5 g 的 1,5-二苯卡巴胂 (DPC) 溶解在 100 mL HPLC 纯的甲醇中。在约 500 mL 去离子水中加入 25 mL 196% 的光谱级浓硫酸。将上述两种溶液混合, 并用去离子水准确定容至 1 L。

(4) 样品配制

游离态六价铬 在进行 pH 调节后可以直接进样。标准溶液和样品溶液都需用氢氧化钠将 pH 调节到 7 以后方能进样。

总铬 我们使用碱性的过硫酸盐将样品进行氧化。过硫酸盐将含铬的有机物和低氧化态的铬氧化为六价铬。此方法是由 ASTM 方法 D 1687-80 (方法 C) 演化而来, 具体操作如下: (a) 吸取 25 mL 样品到 100 mL 容量瓶中; (b) 加入 1 mL 50% NaOH 和 0.80 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 充分搅拌过硫酸盐溶解; (c) 缓慢加热样品约 10 min 或者更长, 使得所有颜色褪去; (d) 将样品冷却后定容至 100 mL 此时样品可以直接进样了。计算时要注意浓度是已稀释 4 倍的浓度。

测定总铬的过程中, 一定要将样品中所有的铬氧化成六价铬, 这样就可以测定样品中铬盐的总量。

如果样品中含有过多可被氧化的成份, 则需要大量的过硫酸盐。如果样品中可溶盐的浓度高于 2%, 则需考虑稀释一定倍数以后再进样, 否则可能造成过载。

4 电导法检测六价铬 (方法 C)

(1) 被测物

氯离子、硫酸根离子和铬酸根离子。

在方法 C 中, 我们采用电导法检测二价铬酸根离子。使用此方法也可以同时检测样品中的被色谱图分离的其它阴离子, 如氯离子和硫酸盐离子。同方法 A 一样, 此方法也使用可以分离阴离子和阳离子的 CS5 色谱柱将铬酸根离子分离。此方法主要应用于同时检测含铬电解液中的硫酸根离子和铬酸根离子。

如图 4 所示, 在色谱图中, 硫酸盐和铬酸盐的洗脱时间分别为 3.5 min 和 12 min 使用 $15 \mu\text{L}$ 的定量环进样, 可以检测低至 $500 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。

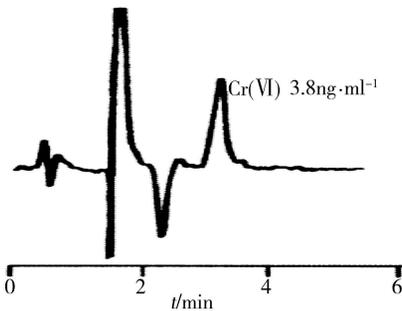


图 3 废水中的总铬测定

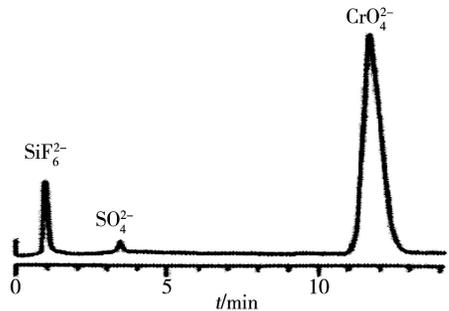


图 4 电导法测定六价铬

(2) 色谱条件

任何配备电导检测器的戴安公司的离子色谱系统均可完成此实验。

定量环: $15 \mu\text{L}$ HPIC-CG5 保护柱和 HPIC-CS5 分析柱; 淋洗液: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 , $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 ; 流速: $1.7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 抑制器: AMMS; 再生液: $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ; 再生液流速: $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

(3) 淋洗液和再生液

淋洗液 ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 + $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3) 将 10 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碳酸盐阴离子淋洗液储备液和 2 mL 碳酸氢盐阴离子淋洗液储备液混合后用去离子水稀释至 1 L 或者将 0.530 g 碳酸钠和 0.084 g 碳酸氢钠混合后溶解在 1 L 去离子水中配得。

再生液 ($25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4) 将一瓶 (400 mL) 阴离子抑制器硫酸再生液用去离子水稀释到 4 L 或者在 3 L 水中加入 3 mL 浓硫酸, 然后稀释到 4 L。

(4) 样品配制

在 100 mL 容量瓶中, 准确加入 $10 \mu\text{L}$ 样品, 使用淋洗液定容至 100 mL