

空气-乙炔火焰原子吸收法测铬时的干扰及消除

王妃,汤德能,王德淑

(铜陵市环境监测中心站,安徽 铜陵 244000)

摘要:对空气-乙炔火焰原子吸收法测铬(Cr)时共存元素对其测定结果的干扰进行研究。结果表明,当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr}) < 100$ 时,Mg、Co、Al、V、Ni、Fe、Na、Ca对Cr测定有影响,而K、Mn、Zn、Mo、Pb、Si、Cu均不影响Cr的测定;当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr})$ 为10和30时,加入1% HNO₃和2% NH₄Cl可消除干扰;当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr}) > 30$ 时,加入5% HCl和超过1%的NH₄Cl可消除干扰;5% HCl作为介质消除Cr测定干扰的效果要优于1% HNO₃介质。

关键词:空气-乙炔火焰;原子吸收;铬;干扰;消除

中图分类号:O657.31

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)01-0038-03

Elimination of Interferences from the Determination of Chromium with Air - Acetylene Flame Atomic Absorption Spectrometry

WANG Fei, TANG De-neng, WANG De-shu

(Tongling Environmental Monitoring Central Station, Tongling, Anhui 244000, China)

Abstract: Interference of concomitant elements from the determination of chromium with air - acetylene flame atomic absorption spectrometry was investigated. The results showed that the measurement of chromium (Cr) was affected when the mass concentration ratio of Mg, Co, Al, V, Ni, Fe, Na, or Ca with respect to Cr was below 100. There was no interference when K, Mn, Zn, Mo, Pb, Si, and Cu were present. When the mass concentration ratios of concomitant elements with respect to Cr were between 10 and 30, the interference could be eliminated by the addition of a mixed solution containing 1% HNO₃ and 2% NH₄Cl. When the mass concentration ratios exceeded 30, a solution containing 5% HCl and more than 1% NH₄Cl could eliminate the interference. The use of 5% HCl served as a better media than 1% HNO₃ in eliminating the inferences from the measurement of the Cr.

Key words: Air-acetylene flame; Atomic absorption spectrometry; Chromium; Interference; Elimination

铬(Cr)作为我国“十二五”期间重点防治的重金属污染物之一,在环境和生物体中具有富集作用,且在环境中很难降解^[1-2]。国际标准^[3]以及一些欧洲国家标准^[4]用笑气-乙炔火焰原子吸收法测定水体中Cr,但是笑气价格昂贵,运输、储存、使用不便,对操作者要求高,需要使用专用的燃烧头,所以工作中常用空气-乙炔火焰原子吸收法测定Cr,我国的环境标准^[5-6]主要使用的也是空气-乙炔火焰法,但此法测Cr时灵敏度低、共存元素干扰严重。对于如何消除共存元素对Cr测定的干扰已有研究进行了探讨。李瑜华等^[7]用2% NH₄Cl或2% KHSO₄消除Co、Fe的干扰;薛福连^[8]用1% Na₂SO₄消除Fe、Ni的干扰;董素芳^[9]则采用贫燃性火焰,外加2% NH₄Cl来消除Fe、Ni的干扰;我国的环境标准方法^[6]指出Fe、Co、Ni、V、Al、Pb、Mg影

响Cr测定,可以加0.4% NH₄Cl消除干扰。

通过对前人工作的总结分析,发现不同作者由于使用的仪器、实验条件等的不同,得出的有关Cr测定干扰的结论不尽一致。现就环境监测分析中常见的共存元素Fe、Co、Ni、V、Al、Pb、Mg、K、Na、Ca、Mn、Zn、Mo、Cu、Si对空气-乙炔火焰原子吸收法测Cr时的干扰情况及消除方法进行研究,以期更准确地测定Cr。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

AA800型原子吸收分光光度计(美国PE公

收稿日期:2015-08-15;修订日期:2015-09-08

作者简介:王妃(1987—),女,硕士,助理工程师,主要从事环境重金属研究。

司),Cr 空心阴极灯(北京有色金属研究总院),Cr、Fe、Co、Ni、V、Al、Pb、Mg、K、Na、Ca、Mn、Zn、Mo、Cu、Si 标准溶液(1 000 mg/L,国家有色金属及电子材料分析测试中心),NH₄Cl(分析纯,合肥市永青医药化工厂),HNO₃、HCl(优级纯,南京化学试剂有限公司),去离子水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

1.2 分析条件

设定灯电流为 10 mA,波长为 357.9 nm,狭缝宽度为 0.7 nm,燃烧头为垂直 172.13 mm、水平 211.91 mm 位置时,Cr 的吸光值最大。

2 结果与讨论

2.1 乙炔流量选择

固定空气流量为 17.0 L/min,调节乙炔流量,考察空气 - 乙炔流量比例变化对 Cr 测定的影响。结果显示,随着乙炔流量的提高,Cr 的吸光度变大,但是火焰稳定性降低,综合考虑,选用空气流量为 17.0 L/min,乙炔流量为 3.2 L/min。

2.2 共存元素对 Cr 测定的干扰

配制不同 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr})$ 的双元素标准溶液[其中 $\rho(\text{Cr}) = 1 \text{ mg/L}$],测定各双元素标准溶液中的 $\rho(\text{Cr})$,并将 $\rho(\text{Cr})$ 的测定值与配制值进行比较,计算相对误差,结果见图 1(a)(b)(c)(d)。

当 $\rho(\text{Cr})$ 测定值与配制值相对误差 $> \pm 10\%$ 时,认为共存元素对 Cr 测定有干扰,且相对误差越大,表明干扰越严重。由图 1 可知:(1)当 Mg、Co、Al、V、Ni 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值为 10 ~ 100 时,均对 Cr 的测定产生干扰,比值越大,干扰越严重,Cr 的测定误差越大;(2)Fe 对 Cr 测定的影响随着 $\rho(\text{Fe})/\rho(\text{Cr})$ 比值的增加先减小后增大,与赵志勇等^[10]人的研究结果一致;(3)Na、Ca 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值在 70 以下时对 Cr 测定影响不大,可以忽略干扰,但是当 Na、Ca 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 比值达到 100 时,Na、Ca 的存在使得 Cr 的测定值偏低;(4)K、Mn、Zn、Mo、Pb、Si、Cu 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值在 100 以下时,对 Cr 的测定基本无干扰。

2.3 干扰的消除

目前消除共存元素对 Cr 测定的干扰主要有 2 种方式:提高空气/乙炔比例和加入干扰抑制剂。董素芳^[9]在测 Cr 时增加空气流量,采用氧化性火焰,发现共存元素 Fe、Ni 对 Cr 的干扰效应小了。该研究在空气流量 17.0 L/min,乙炔流量 2.8 L/min

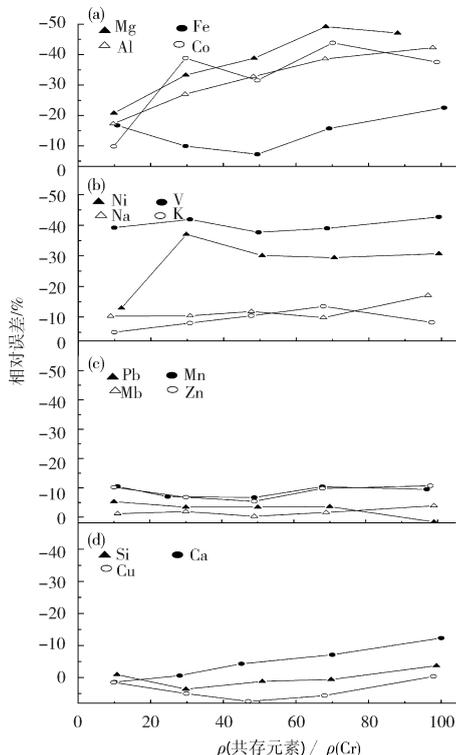
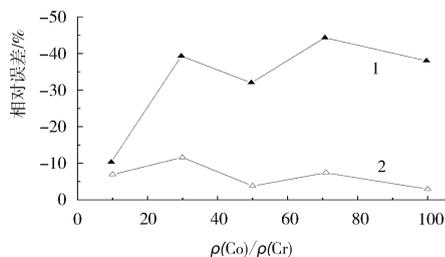


图 1 共存元素对 Cr 测定的干扰

时测定 Cr、Co 双元素混合液中的 Cr,发现与乙炔流量 3.2 L/min 时相比,在乙炔为流量 2.8 L/min 时,Co 对 Cr 的干扰效应变小(图 2)。与前人研究一致,但是方法的灵敏度低了,不利于低含量 Cr 的测定。



1: 空气流量 17.0 L/min,乙炔流量 3.2 L/min;
2: 空气流量 17.0 L/min,乙炔流量 2.8 L/min

图 2 不同条件下 Co 对 Cr 的干扰

文献[11 - 12]表明,在 5% HCl 介质中,Cr 吸光度最高;柳培文等^[13]提出可以在同一消解样品中测定 Cu、Pb、Zn、Cd、Cr,避免样品的 2 次消解,而 Cu、Pb、Zn、Cd 一般在 HNO₃ 介质中测定。现以 5% HCl 和 1% HNO₃ 为介质,以 NH₄Cl 为干扰抑制剂,以对 Cr 测定有影响的元素 Fe、Co、Ni、V、Al、Mg、

Na、Ca 为干扰因子,进行 Cr 测定干扰消除研究。具体方法为:在 7 种不同介质中,配制 Fe、Co、Ni、V、Al、Mg、Na、Ca 和 Cr 的混合标准溶液,测定各个混合标准溶液中 $\rho(\text{Cr})$,并与 Cr 的配制质量浓度比较,计算相对误差,结果见表 1。

表 1 消除干扰效果比较

| 编号 | 介质 | $\rho(\text{Cr})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | $\rho(\text{共存元素})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 相对误差/% |
|----|---|---|---|--------|
| 1 | 1% HNO ₃ + 2% NH ₄ Cl | 1 | 10 | 1.1 |
| 2 | 1% HNO ₃ + 2% NH ₄ Cl | 1 | 30 | -8.6 |
| 3 | 1% HNO ₃ + 2% NH ₄ Cl | 1 | 100 | -17.5 |
| 4 | 1% HNO ₃ + 4% NH ₄ Cl | 1 | 100 | -18.7 |
| 5 | 5% HCl + 0.4% NH ₄ Cl | 1 | 100 | -15.7 |
| 6 | 5% HCl + 1% NH ₄ Cl | 1 | 100 | -3.1 |
| 7 | 5% HCl + 2% NH ₄ Cl | 1 | 100 | -0.9 |

由表 1 可见,(1)当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr})$ 为 10 和 30 时,在 1% HNO₃ 介质中,加入 2% NH₄Cl 干扰抑制剂, $\rho(\text{Cr})$ 测定值与配制值的相对误差在 -10% ~ 10% 之间,可以消除干扰;当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr}) = 100$ 时,1% HNO₃ + 2% NH₄Cl 无法消除干扰,继续增加 NH₄Cl 质量分数至 4%,也不能消除共存元素对 Cr 的影响;(2)在 5% HCl 介质中,当 $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr}) = 100$ 时,0.4% NH₄Cl 不能完全消除干扰,但是当 NH₄Cl 质量分数为 1% 和 2% 时,干扰基本上完全消除;(3)相对于 HNO₃ 介质,在 HCl 介质中,NH₄Cl 消除干扰的效果更明显,可能是由于 HCl 能增加火焰中氯离子浓度,使 Cr 生成易于挥发和原子化的氯化物^[12]。

3 结语

(1)使用空气-乙炔火焰原子吸收法测 Cr 时,当 Mg、Co、Al、V、Ni、Fe 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值为 10 ~ 100 时均影响 Cr 的测定,而 Na、Ca 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值达到 100 时才对 Cr 测定有影响,K、Mn、Zn、Mo、Pb、Si、Cu 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值为 10 ~ 100 时均不影响 Cr 的测定。

(2)共存元素 Fe、Co、Ni、V、Al、Mg、Na、Ca 的质量浓度与 $\rho(\text{Cr})$ 的比值为 10 和 30 时,可以在 1% HNO₃ + 2% NH₄Cl 中测定 Cr; $\rho(\text{共存元素})/\rho(\text{Cr}) > 30$ 时,需要在 5% HCl + 1% NH₄Cl 或 5% HCl + 2% NH₄Cl 中测 Cr。

(3)相比 1% HNO₃ 介质,在 5% HCl 介质中加入干扰抑制剂 NH₄Cl 能更好地消除共存元素对 Cr 测定的干扰。

[参考文献]

- [1] 孙立岩,姚志鹏,薛荔栋,等. 浅谈地表水重金属污染监测现状及对策[J]. 环境监控与预警,2012,4(6): 29-31,45.
- [2] 王兆群,杨广利,林芳. 洪泽湖溧河洼水生植物体内重金属调查[J]. 环境监控与预警,2013,5(1):47-49.
- [3] Technical Committee ISO/TC 147. ISO 9174 - 1998 Water quality-determination of chromium - atomic absorption spectrometric methods[S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 1998.
- [4] Technical Committee CEN/TC 230. BS EN 1233 - 1997 Water quality-determination of chromium - atomic absorption spectrometric methods[S]. London: British Standards Institution, 1997.
- [5] 中国环境监测总站. HJ 491 - 2009 土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2009.
- [6] 王心芳. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社,2014.
- [7] 李瑜华,莫胜钧. 空气-乙炔火焰原子吸收测定铬时与浓度有关的化学干扰的研究——I. 铁、钴对铬的干扰[J]. 分析测试通报,1991,10(1): 32-35.
- [8] 薛福连. 火焰原子吸收光谱法测定合金结构钢中铬、锰[J]. 四川有色金属,2010(3): 50-51.
- [9] 董素芳. 火焰原子吸收光谱法连续测定无机化工颜料中的铬锰铁钴镍[J]. 山东陶瓷,2005,28(3): 44-46.
- [10] 赵志勇,郭继光. 火焰原子吸收光谱法测定 D₆AC 钢中铬[J]. 吉林冶金,1995(1): 26-28,36.
- [11] 肖雯. 火焰原子吸收法测定工业废水中的总铬含量[J]. 山东工业技术,2013(15): 46,56.
- [12] 姜秋俚,孙铁珩,张见昕,等. 火焰原子吸收法测定水中的总铬[J]. 环境保护科学,2011,37(6): 94-97.
- [13] 柳培文,王玉萍. 火焰原子吸收法测定底质中总铜、铅、锌、镉、铬的探讨[J]. 化工环保,1997,17(5): 295-298.

声 明

本刊已加入中国学术期刊网络出版总库、中国学术期刊综合评价数据库、万方数据-数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库和中文科技期刊数据库。凡被本刊录用的稿件将同时通过因特网进行网络出版或提供信息服务,稿件一经刊用将一次性支付作者著作权使用报酬,如作者不同意将自己的文章被以上期刊数据库收录,请在来稿中声明,本刊将作适当处理。