

· 监测技术 ·

过氧化氢氧化 - 全自动石墨消解仪消解 - 阳极溶出伏安法测定海水中总铬

陈秀梅, 刘琳娟, 张晔霞, 赵铭

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要:采用全自动石墨消解仪加热、在碱性条件下用过氧化氢氧化海水中的三价铬,优化了极谱法测定条件,方法检出限为 0.20 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 82.8% ~ 105%,相对标准偏差 < 5%,且有证标准样品测试的结果符合准确度要求。方法具有选择性好、灵敏度高、准确等特点,适用于海水中总铬的测定。

关键词:过氧化氢;石墨消解仪;伏安法;铬;海水

中图分类号: X832; O657.14

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)05 - 0019 - 03

Determination of Total Chromium in Seawater by Hydrogen Peroxide Oxidation-Automatic Graphite Digestion Instrument-Anodic Stripping Voltammetry

CHEN Xiu-mei, LIU Lin-juan, ZHANG Ye-xia, ZHAO Ming

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Sample pretreatment method has great impact on accuracy and reproducibility of chemical analysis. In this paper, trivalent chromium in seawater was heated with automatic graphite digestion instrument, and oxidized by hydrogen peroxide in alkaline condition. The determination parameters of polarography were optimized. The method detected limit was 0.20 $\mu\text{g/L}$. The recoveries were in the range of 82.8% ~ 105%. The relative standard deviations (RSDs) were less than 5%. Besides, test results of certified standard sample were qualified. This test method can be applied for determination of total chrome in seawater for its accuracy, high selectivity and sensitivity.

Key words: Hydrogen peroxide; Automatic graphite digestion instrument; Voltammetry; Chromium; Seawater

目前,国内测定海水中总铬的国家标准为《GB 17378.4—2007》,有无火焰原子吸收分光光度法和二苯碳酰二肼分光光度法^[1]。2种方法的样品处理都比较烦琐,且使用的有机试剂对检测人员及环境有危害。因此,需要研究更为环保、简单的海水中总铬的样品处理方法及测定新方法^[2]。全自动石墨消解仪采用湿法消解原理,可将复杂的试验步骤全部程序化,省时且环保。阳极溶出伏安法灵敏度高,是测定痕量重金属较常用的方法,该法需要先将三价铬转化为较为稳定的六价铬再进行测定^[3]。德国检测水中总铬的标准《DIN 38406—16》中消解方法是用过氧化氢 - 紫外照射海水中总铬后,以阳极溶出伏安法测定^[4],该法测定流程短,试剂用量小,准确度高。现在《DIN 38406—16》的基础上加以改进,采用全自动石墨消解仪的加热方式代替

紫外照射促进过氧化氢在碱性条件下氧化三价铬^[5]的反应过程,同时优化极谱测定条件,用于海水中总铬的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

797型伏安极谱仪(Metrohm公司,瑞士),ST60全自动石墨消解仪(普立泰科仪器有限公司)。

30%过氧化氢,铬缓冲溶液(1.64 g醋酸钠、1.96 g二乙基三胺五乙酸、21.3 g硝酸钠溶于纯水中,并用纯水定容至100 mL),10 mol/L氢氧化钠溶液,浓硝酸(优级纯)。

收稿日期:2016-03-24;修订日期:2016-05-30

作者简介:陈秀梅(1982—),女,高级工程师,硕士,主要从事环境分析工作。

1.2 极谱仪工作条件

极谱仪工作条件见表 1^[6]。

表 1 极谱仪工作参数设置

| 名称 | 参数设置 | 名称 | 参数设置 |
|--------|-------------|--------|-----------|
| 工作电极 | HMDE(悬汞) | 结束扫描电压 | -1.5 V |
| 搅拌速度 | 2 000 r/min | 阶跃电压 | 10 mV |
| 汞滴尺寸 | 4 | 阶跃电压时间 | 0.30 s |
| 工作模式 | DP(差分脉冲) | 扫描速率 | 33.3 mV/s |
| 脉冲幅度 | 50 mV | 出峰电位 | -1.20 V |
| 起始扫描电压 | -0.999 8 V | — | — |

1.3 实验方法

取 10 mL 已过滤的海水样品于 50 mL 聚四氟乙烯管中,加入适量氢氧化钠溶液及 3 mL 30% 过氧化氢^[7],在一定温度下消解 60 min,然后升高温度,蒸发至近干,冷却至室温,加入适量纯水溶解,测试前用酸溶液滴至絮凝状沉淀完全溶解,定容至 25 mL,待测。同时做空白试验。

采用悬汞滴汞方式及标准加入法进行测试。取 1 mL 样品溶液、6.5 mL 纯水与 2.5 mL 缓冲溶液于极谱仪测量杯中,通氮气 180 min,富集时间为 60 s,平衡时间为 10 s。

2 结果与讨论

2.1 消解条件的确定

2.1.1 消解温度

取 4 份相同的海水样品进行消解,消解温度分别设为 50,80,100,120 和 180 ℃,海水中总铬测定结果见表 2。由表 2 可见,当消解温度在 100 ~ 120 ℃时,总铬测定值最高,消解温度过低或过高时,总铬测定值明显降低。这是因为温度过低时,是吸热反应,反应不能很好地进行;温度过高,样品处于沸腾状态,过氧化氢蒸发损耗,反应不完全。故样品消解温度确定为 100 ℃。

表 2 不同消解温度下总铬测定值 $\mu\text{g/L}$

| $\theta/^\circ\text{C}$ | 测定值 | | | | 平均值 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 50 | 1.166 | 1.699 | 1.525 | 1.426 | 1.454 |
| 80 | 1.582 | 1.602 | 1.577 | 1.625 | 1.597 |
| 100 | 2.422 | 2.185 | 2.088 | 2.152 | 2.212 |
| 120 | 2.035 | 2.531 | 2.211 | 2.341 | 2.280 |
| 180 | 1.052 | 0.985 | 1.125 | 1.277 | 1.110 |

2.1.2 消解液 pH 值

取 4 份相同的海水样品进行消解,石墨消解仪

设定温度为 100 ℃,通过加入不同体积的氢氧化钠溶液考察 pH 值对总铬消解的影响,结果见表 3。由表 3 可见,碱性条件下总铬测定值较高,即碱性环境下利于总铬的氧化。故海水中总铬测定的样品消解均加入氢氧化钠溶液调节溶液至碱性。

表 3 不同 pH 值时总铬测定值 $\mu\text{g/L}$

| V(氢氧化钠)/mL | pH 值 | 样品测定值 | | | | 平均值 |
|------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 0 | 7~8 | 2.531 | 2.314 | 2.055 | 2.644 | 2.386 |
| 0.1 | >10 | 4.237 | 3.956 | 4.111 | 4.085 | 4.097 |

2.1.3 絮凝状沉淀的消除方法

分别取 4 份相同的海水样品、海水加标样品进行消解,10 mol/L 氢氧化钠溶液加入量为 0.1 mL,消解温度为 100 ℃,消解后产生的絮凝状沉淀在测试前分别用抽滤、滴加硝酸溶液、滴加盐酸溶液及滴加醋酸溶液的方式进行消除,总铬的回收率结果见表 4。由表 4 可见,抽滤后的溶液总铬回收率很小,这是因为絮凝状沉淀能吸附铬离子。滴加硝酸或盐酸总铬的回收率也偏低,而滴加醋酸得到的总铬回收率较高。因此,样品测试前均加入醋酸溶液至絮凝状沉淀消失。

表 4 不同沉淀消除方式下总铬的回收率

| 沉淀消除方式 | 测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | | 加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ | 回收率/% |
|--------|--|--------|--|-------|
| | 加标前 | 加标后 | | |
| 抽滤 | 3.244 | 10.937 | 22.000 | 35.0 |
| 硝酸 | 4.020 | 13.260 | 22.000 | 42.0 |
| 盐酸 | 4.055 | 13.421 | 22.000 | 42.6 |
| 醋酸 | 4.228 | 17.660 | 22.000 | 61.1 |

2.1.4 过氧化氢加入方式及消解时间

分别取 4 份相同的海水样品、海水加标样品进行消解,设定不同的过氧化氢加入方式,比较过氧化氢加入方式对总铬氧化率的影响,结果见表 5。结果表明,过氧化氢溶液分 6 次加入,每次加入 0.5 mL 时,总铬氧化率最高,回收率为 91.6% ~ 102%。在试验条件下,消解 30 min 即可。

2.1.5 加热体系模式

分别采用回流及敞开模式对海水样品进行加热消解,结果显示,2 种加热方式下总铬的氧化率基本一致(见表 6)。

2.2 支持电解质的选择

取海水样品 10 mL 于 50 mL 聚四氟乙烯管中,

表 5 过氧化氢加入方式及消解时间对铬氧化率的影响

| 序号 | 加入方式 | | | | 样品测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 加标样品测 定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 氧化率 /% |
|----|----------|------|----------|-----------|---|---|---|-----------|
| | 每次加入量/mL | 加入次数 | 间隔时间/min | 总消解时间/min | | | | |
| 1 | 3 | 1 | 0 | 60 | 3.923 | 22.000 | 17.660 | 62.4 |
| 2 | 3 | 1 | 0 | 30 | 4.007 | 22.000 | 17.466 | 61.2 |
| 3 | 1 | 3 | 20 | 60 | 3.939 | 22.000 | 19.906 | 72.6 |
| 4 | 0.5 | 6 | 10 | 60 | 5.296 | 22.000 | 25.457 | 91.6 |
| 5 | 0.5 | 6 | 15 | 90 | 5.128 | 22.000 | 25.376 | 92.0 |
| 6 | 0.5 | 6 | 5 | 30 | 4.103 | 22.000 | 26.488 | 102 |

表 6 回流及敞开式加热时总铬氧化率

| 加热方式 | 样品测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 加标样品测 定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 回收率 /% |
|------|---|---|---|-----------|
| 回流 | 3.865 | 25.154 | 22.000 | 96.8 |
| 敞开 | 3.887 | 25.331 | 22.000 | 97.5 |

按试验方法,配置不同配比的支持电解质(硝酸钠和 DTPA 分别固定为 21.3 和 1.96 g/L,改变醋酸钠的质量浓度),分别进行测定,对应的峰电流信号见表 7。由表 7 可见,当醋酸钠为 4.92 g/L 时,即醋酸钠:DTPA:硝酸钠物质的量的比值为 6:25:0.5 时,总铬信号值达到最大。

表 7 电解质对总铬测定的影响

| 序号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 醋酸钠/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 0.82 | 2.46 | 4.10 | 4.92 | 5.74 | 6.56 |
| 对应峰电流/nA | 0.00 | 26.26 | 43.81 | 84.73 | 62.12 | 33.88 |

2.3 方法性能指标

2.3.1 检出限

按照样品分析步骤,对全程序空白样品进行 7 次平行测定,得标准偏差(S)为 0.06 $\mu\text{g}/\text{L}$,根据文献[8],得到检出限为 0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$,以 4 倍检出限作为方法测定下限,得测定下限为 0.80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

2.3.2 精密度和准确度

取近海海域水样 2 个,对原水样和加标后的水样分别进行消解后测定,每个样品平行测定 6 次,结果见表 8。由表 8 可见,样品 A 和 B 相对标准偏差分别为 4.5% 和 2.5%,回收率分别为 105% 和 82.8%,精密度及准确度都符合要求。

表 8 精密度及回收率结果

| 样品 | 测定值/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | | 加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) | 相对标准 偏差/% | 回收率 /% |
|----|---|------|---|--------------|-----------|
| | 加标前 | 加标后 | | | |
| A | 3.117 | 5.21 | 2.0 | 4.5 | 105 |
| B | 3.999 | 5.66 | 2.0 | 2.5 | 82.8 |

按照样品分析步骤,对有证标准样品 GBW (E)080040 进行总铬测定,平行测定 6 次,所得测定结果均在标准值可接受的范围内,结果见表 9。

表 9 准确度测定结果 $\mu\text{g}/\text{L}$

| 测定值 | | | | | | 平均 值 | 标准值 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | | |
| 4.853 | 4.724 | 4.997 | 4.678 | 4.864 | 4.703 | 4.8 | 5.0 ± 0.4 |

3 结语

建立了过氧化氢氧化 - 全自动石墨消解 - 阳极溶出伏安法测定海水中总铬的方法,确定了石墨消解仪消解海水中总铬的最佳条件,同时优化了电解质缓冲溶液的配比,使醋酸钠:DTPA:硝酸钠物质的量的比值为 6:25:0.5,此时出峰信号更为灵敏。该法的检出限为 0.20 $\mu\text{g}/\text{L}$,加标回收率为 82.8% ~ 105%,相对标准偏差 < 5%,且对有证标准样品测试的结果符合准确度要求。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第 4 部分:海水分析:GB 17378.4—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[2] 刘秀洋,包艳英. 海水重金属监测分析方法研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(9):151-153.

[3] 保尔 M. S. 蒙克. 电分析化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2012:77-137.

[4] DIN 38406-16, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; cations (group E); determination of zinc, cadmium, lead, copper, thallium, nickel, cobalt by voltammetry[S].

[5] 莫淑欢. 过氧化氢分解动力学研究[D]. 广西:广西大学,2008.

[6] 曹雷,曹丹艳. 海水中不同价态铬的极谱法分析[J]. 污染防治技术,2009,22(2):21-23.

[7] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学(下册)[M]. 4 版. 北京:高等教育出版社,2002:223-301.

[8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168—2010[S]. 北京:中国环境科学出版社,2010.