

# 二溴苯基荧光酮—溴化十六烷基吡啶 分光光度法测定水中微量铬(VI)

吴 志 慧

(南通纺织工学院)

## 提 要

本文研究了用二溴苯基荧光酮—溴化十六烷基吡啶体系光度法测定铬(VI)的最佳条件、性质及组成。结果证明:在HAC—NaAc缓冲溶液pH4.5介质中,生成铬(VI)—二溴苯基荧光酮—溴化十六烷基吡啶三元红色络合物,其最大吸收波长为550nm,测得络合物的组成为 $C_r(VI):DBPF:CPB=1:3:6$ ,摩尔吸光系数 $\epsilon_{550}=2.07 \times 10^5 l / (mol \cdot cm)$ ,铬(VI)量在0~6  $\mu g / 50ml$ 遵循比耳定律,稳定性好,灵敏度高。在CyDTA和 $F^-$ 的联合掩蔽下,许多常见离子不干扰铬(VI)的测定,选择性也较好。可应用于水质分析。

**关键词:** 分光光度法; 铬(VI)

铬(VI)对于环境的污染要比铬(III)严重得多,有致癌的危害,故微量铬(VI)的检测非常重要。而一般的分析方法如原子吸收光谱法,只能测总铬量。动力学催化法灵敏度虽高,但反应条件要求严格。现测定铬(VI)的方法中,分光光度法仍是主要方法,而仍以二苯氨基脲为显色剂,其摩尔吸光系数为 $3.4 \times 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。目前国内外关于铬(VI)的高灵敏显色反应尚不多,本文研究了用二溴苯基荧光酮—溴化十六烷基吡啶体系光度法测定铬(VI)的最佳条件、性质及组成。试验表明:生成铬(VI)—二溴苯基荧光酮—溴化十六烷基吡啶三元红色络合物,使测定铬(VI)的灵敏度显著增大,摩尔吸光系数可达 $2.07 \times 10^5$ ,是目前光度法测定铬(VI)灵敏度最高的体系,并探讨了其在水质分析中的应用的可能性。

## 一、主要仪器及试剂

- 1、721型分光光度计: 厦门分析仪器厂;  
25型酸度计;  
76—1型恒温玻璃水浴。
- 2、铬(VI)标准溶液为 $2.0 \mu g / ml$ ;

二溴苯基荧光酮(DBPF)酒精溶液为 $3 \times 10^{-3} M$ 。称取DBPF 0.1470克,先以少量浓盐酸助溶,再用95%酒精溶解后,移入100毫升容量瓶中,以酒精定容,使所加盐酸浓度为0.06N,再转移到棕色试剂瓶中,避光保存。此试剂稳定性差,最好贮于冰箱内;

溴化十六烷基吡啶(CPB)水溶液为  $1.3 \times 10^{-3} M$ ;

缓冲溶液( $p^H = 4.5$ )为HAC—NaAc溶液;

环己烷乙二胺四乙酸(C<sub>6</sub>DTA)1%溶液。

## 二、光度测定条件试验

### 1、试验方法:

取铬(VI)溶液0~6微克于50毫升容量瓶中,加入 $p^H$ 为4.5HAC—NaAc缓冲溶液5.0毫升, $1.3 \times 10^{-3} M$  CPB溶液3.00毫升和 $3 \times 10^{-3} M$  DBPF溶液1.20毫升,先以少量水冲洗瓶口,再以水稀释至刻度,摇匀,于55°C恒温水浴加热6分钟,以流水冷至室温,用0.5厘米比色皿,以试剂空白为参比,在530nm处测量吸光度。

### 2、条件试验:

(1)试剂和络合物的吸收光谱 由图1吸收曲线可见络合物和试剂空白的吸收曲线,在没有CPB存在时,DBPF试剂最大吸收峰在505nm处(如曲线a),Cr(VI)与DBPF形成二元络合物,最大吸收峰在510nm处(如曲线c)。加入CPB后,形成了红色三元胶束增敏型络合物,最大吸收峰红移到530nm处(如曲线d)。DBPF+CPB的最大吸收峰也红移到520nm处(曲线b),反应灵敏度大幅度提高,络合物和试剂空白的吸光度显著增加<sup>[5][6]</sup>。

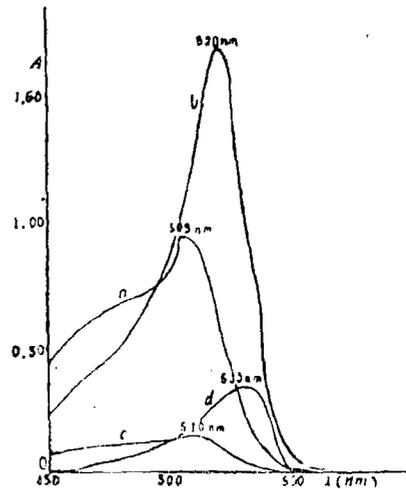


图1 吸收曲线

- a: DBPF对水;
- b: DBPF+CPB对水;
- c: Cr(VI)+DBPF对试剂;  
[Cr(VI)]= $7.69 \times 10^{-6} M$
- d: Cr(VI)+DBPF+CPB对试剂;  
[Cr(VI)]= $3.08 \times 10^{-6} M$   
[DBPF]= $7.2 \times 10^{-3} M$   
[CPB]= $7.8 \times 10^{-3} M$

(2)显色介质酸度的影响 试验了HAc—NaAc、HAc—NH<sub>4</sub>Ac和NaAc等不同 $p^H$ 值的缓冲溶液和溶液,其中以 $p^H$ 为3.5~5.8时络合物的吸光度为最大,且稳定,故选用 $p^H = 4.5$ 的HAc—NaAc缓冲体系为显色酸度。

(3)显色剂DBPF用量和乙醇浓度的影响 试验了DBPF显色剂 $1 \times 10^{-3} M$ 、 $1.5 \times 10^{-3} M$ 和 $3 \times 10^{-3} M$ 多种浓度,最后选用 $3 \times 10^{-3} M$ ,至

于用量, 在1.00~1.50毫升时络合物的吸光度最大且稳定。若用量大于1.50毫升, 络合物吸光度下降, 这主要是由于乙醇浓度的影响, 乙醇分子穿入胶束的栅状层形成混合胶束, 降低表面活性剂的C.M.C.值<sup>[6]</sup>所以显色剂采用加大浓度, 以减少溶液中酒精的含量。实验时选用 $3 \times 10^{-3}$  M DBPF溶液1.20毫升。

(4) 表面活性剂CPB用量的影响 试验表明 CPB 浓度为 $1.3 \times 10^{-3}$  M、用量小于、等于2.5毫升, 溶液出现浑浊; 大于、等于3.6毫升, 溶液吸光度下降, 其最佳用量在2.6~3.5毫升之间, 实验时CPB选用3.0毫升<sup>[6]</sup>。

(5) 反应温度和络合物的稳定性 在室温(28°C),  $C_r(VI)$ 与DBPF、CPB反应很慢, 需3小时以上才显色完全。经试验在55°C水浴中加热6分钟即可显色完全, 若水浴温度高于0°C, 加热10分钟则该络合物吸光度显著下降, 若低至45°C, 加热10分钟显色还不完全。实验时选用55°C水浴加热6分钟。络合物形成后, 20小时以上吸光度基本不变。

### 3、络合物组成的测定:

用摩尔比法和平衡移动法<sup>[7]</sup>, 测得络合物中铬(VI)和DBPF的络合比为:

$C_r(VI)$ ; DBPF = 1 : 3, 见图2 络合物的组成(线a); 用平衡移动法测得铬(VI)和CPB的络合比为:

$C_r(VI)$ ; CPB = 1 : 6(线b), 则该三元络合物的组成比为 $C_r(VI)$  : DBPF : CPB = 1 : 3 : 6。

### 4、共存离子的干扰及其消除

试验了各种常用的掩蔽剂, 发现草酸盐、硫脲、磷酸盐的允许存在量较少, 还原剂对本络合反应有干扰, 致使结果明显偏低。而 $C_r$  DTA、酒石酸盐和氟化物允许存在量较大, 在无掩蔽剂存在时, 对于4微克 $C_r(VI)$ 测定误差小于 $\pm 5\%$ 时, 以下常见共存离子允许量(加入量为微克)为:  $Ca^{2+}200$ 、 $Mg^{2+}200$ 、 $F^{-}1000$ 、 $Cl^{-}2000$ 、 $NO_3^{-}2000$ 、 $SO_4^{2-}2000$ 。在1%  $C_r$  DTA 2.0毫升和0.4M  $NH_4F$  2.0毫升联合掩蔽下, 以下共存离子允许量(微克)为:  $Ca^{2+}2000$ 、 $F^{-}3+$  2000、 $Ni^{2+}1000$ 、 $Zn^{2+}500$ 、 $Co^{2+}500$ 、 $Mn^{2+}500$ 、 $Sr^{4+}100$ 、 $Al^{3+}50$ 、 $Cr^{3+}5$ , 因此对水中微量铬(VI)的测定, 本法具有较好的选择性。

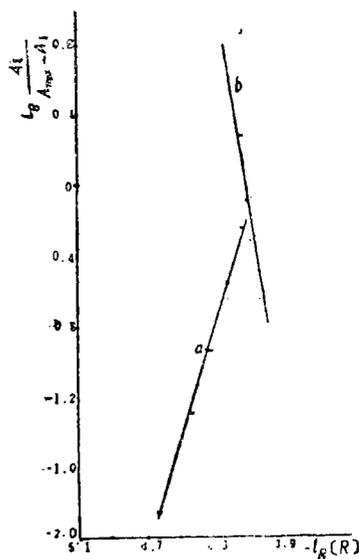


图2 络合物的组成(平衡移动法)

### 5、工作曲线

吸取0~6 微克 铬(VI)标准溶液于 50 毫升容量瓶中,按以上试验方法操作,绘制工作曲线,见图3. 工作曲线(图 3 线a)。0~6 微克铬(VI)/50ml,范围内,符合比耳定律,线性关系较好。络合物的 $\epsilon = 2.07 \times 10^5$ 。

在测定饮用水(自来水)中铬(VI)时,取0~6微克铬(VI)标准溶液于50 毫升容量瓶中加入2.0 毫升  $C_7$  DTA 和 2.0 毫升  $0.4MNH_4F$ , 以下按上述试验方法操作,绘制工作曲线(图3线 b), 络合物的 $\epsilon = 1.86 \times 10^5$ 。

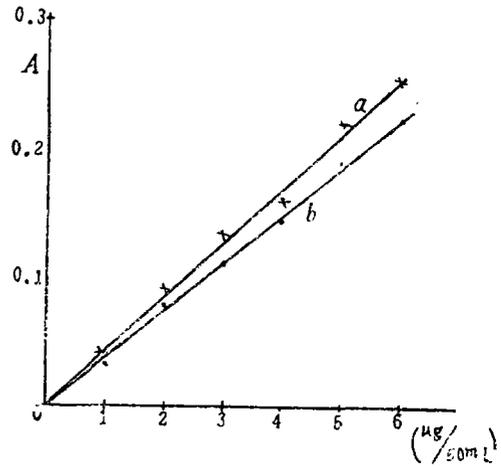


图3 工作曲线

## 三、样品分析

### 饮用水铬(VI)的测定

取饮用水(自来水)100毫升于烧杯中,加热浓缩至25毫升左右,用HCl调节pH值4~5后,转移入50毫升容量瓶中,加入2.0毫升1%  $C_7$  DTA、2.0毫升  $0.4MNH_4F$ , 以下按试验方法进行。并做回收试验,测定结果见表1, 并与二苯氨基脲法比较,回收率在97.5~102.5%以内,结果满意。

表1、标准回收实验

水 样 编 号	取水样 (ml)	本法标准加入回收率			二苯氨基脲法 测得铬(VI) (µg)
		加入铬(VI) (µg)	测得铬(VI) (µg)	回收率 (%)	
饮用水 (自来水)	100.0	0.00	0.00	0.00	0.00
自来水1#	100.0	4.00	3.90	97.50	
自来水2#	100.0	4.00	3.95	98.75	
自来水3#	100.0	4.00	4.06	101.50	
自来水4#	100.0	4.00	4.10	102.50	

## 参 考 文 献

- [1] 张孙玮, 吴水生, 刘绍璞, 有机试剂在分析化学中的应用, 188—190, 科学出版社, 1981年。
- [2] 胡之德, 邹良成, 分析化学, 8(6) 518(1980)。
- [3] 王怀公, 龚国权, 分析化学, 11(4), 291(1983)。
- [4] 张帆, 陈国南, 分析化学, 12(8), 740, (1984)。
- [5] 慈云祥, 周天泽, 分析化学中的配位化合物375—381, 北京大学出版社(1986)。
- [6] 戚文彬, 表面活性剂与分析化学, 19—21, 34—37, 39—40, 中国计量出版社, (1985)。
- [7] 罗宗绪, 三元络合物及其在分析化学中的应用, 82—96, 人民教育出版社。(1978)。

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF CHROMIUM WITH DIBROMOPHENYLFLUORONE AND CETYLPY- RIDINIUM BROMIDE

Wu Zhihui

(NanTong Textile Institute)

### Abstract

A sensitive method for the spectrophotometric determination of Cr(VI) with dibromophenylfluorone (DBPF) and cetylpyridinium bromide (CPB) is developed. In a buffer solution of HAC—NaAc at pH 4.5, Cr(VI) can form ternary Complex with DBPF and CPB in the ratio of 1:3:6 having maximum absorption wavelength at 530nm. The Value of molar absorption Coefficient is  $2.07 \times 10^5$ . Beers Law is obeyed for 0 to 6  $\mu\text{g}$  of Cr(VI) in 50 ml. The method has good reproducibility and high stability. Masking agents (CyDTA, F...etc) are tolerable in a definite amount so that this method has better selectivity. This method apply to the spectrophotometric determination of microamount of Cr(VI) in water.

**Key words:** spectrophotometric; chromium(VI)