

铬的比色测定中铁干扰的控制

胡美珍 吴劬妍

提 要

本文对用二苯基碳酰二肼比色法测定土壤中的铬时,铁的干扰情况进行了讨论。

经我们实验说明,在硫酸—磷酸的介质中,显色后,控制在20~30分钟之间,测量络合物的吸光度,铁对测定铬的影响甚小,误差不大于5%。

二苯基碳酰二肼比色法测定土壤中微量铬时,铁有干扰。通常均以加入 H_3PO_4 消除。但我们的实验表明,即使在硫磷混合酸体系中,铁与显色剂络合物的黄色随着放置时间的增加而加深,也随着温度的变化而变化。40ppm Fe在20℃时,显色后40分钟A值的增加约相当于0.4 μg Cr(VI),这样换算成一克土样中铬含量将造成13 μg 的误差,因此铁的干扰是不可忽视的。有资料指出,加入试剂后应立即进行比色测定,铁黄色尚不强,可以得到较好的结果。但为了消除钒的干扰,显色后需过10分钟再测定。有单位提出可以用扣除Fe空白的办法来消除Fe的干扰等等。我们对介质、时间、温度、浓度及共存离子对铁显色络合物的影响进行了试验。实验数据说明,适当加大磷酸量,可以减小浓度小铁的干扰,控制显色后放置的时间,铁所带来的误差可以忽略。

实 验 部 分

一、试剂和仪器:

1. 试剂

(1) 浓硫酸、浓硝酸; (2) 1:1、5% 硫磷混合酸; (3) 1:1 磷酸; (4) 0.5% 高锰酸钾; (5) 20% 尿素; (6) 10% 亚硝酸钠; (7) 0.5% 二苯基碳酰二肼丙酮溶液; (8) 0.1% 甲基橙; (9) 1:1 氨水; (10) 1:1 硫酸; (11) 铬标准贮备液: 溶解0.2829克重铬酸钾于重蒸馏水中,并稀释至1000毫升,此液每毫升含铬100微克, (12) 准确移取上述贮备液10.00毫升,用重蒸馏水稀释至1000毫升,此液每毫升含铬1.0微克。

2. 仪器:

(1) 100毫升锥形瓶; (2) 100毫升容量瓶; (3) 25毫升比色管; (4) 移液管; (5) 72型分光光度计

二、基本工作:

1. 吸收曲线:

二苯基碳酰二肼—Cr 吸收曲线(见图一)

二苯基碳酰二肼—Fe 吸收曲线(见图一)

本文于82年3月1日收到

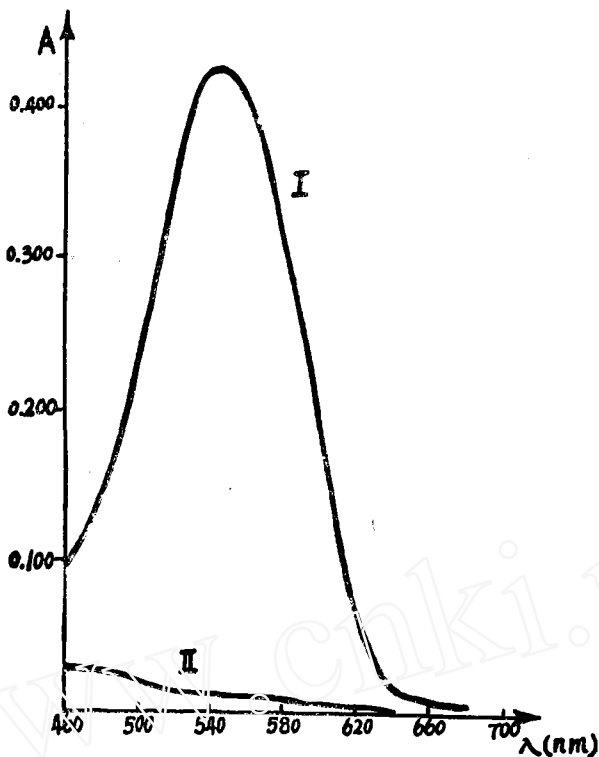


图1 I. 二苯基碳酰二肼—Cr 吸收曲线 I. 二苯基碳酰二肼—Fe 吸收曲线

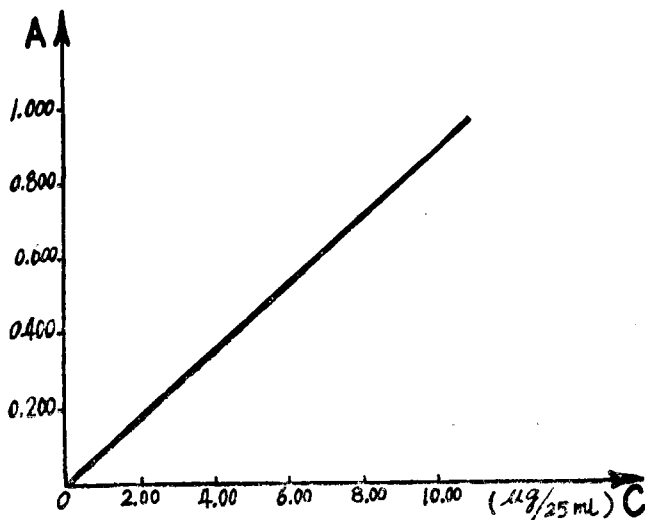


图2 二苯基碳酰二肼—Cr 标准曲线

由图可知在 540nm 处二苯基碳酰二胍—Cr 吸收最大,而二苯基碳酰二胍—Fe 络合物在 460nm 以上吸收逐渐减小,在 540nm 处 A 值很小约为 0.01, 故选 540nm 进行测量。

2. 标准曲线的制作:

移取 Cr(VI) 1.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准液 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00ml 于比色管中各加入 5% 硫磷混合酸 2.5ml, 再加入 1:1H₃PO₄ 4 滴(1ml 为 20 滴), 冲稀至刻度加入 1 毫升 0.5% 二苯基碳酰二胍丙酮液后, 立即摇匀, 以 H₂O 为参比, 20 分钟后比色。用测得的 A 值作标准曲线(见图二)

三、条件试验:[注]

1. 介质的影响:

移取 1000 $\mu\text{g}\text{Fe}^{3+}$ 和 5.00 $\mu\text{g}\text{Cr(VI)}$ 各三份, 一份 Fe³⁺ 和一份 Cr(VI) 为一组进行试验。第一组各加 1:1 硫酸 9 滴, 第二组各加 5% 硫磷混合酸 2.5ml, 第三组各加入 5% 硫磷混合酸 2.5ml 及 1:1H₃PO₄ 4 滴。都用水稀释至刻度然后各加 1ml 显色剂, 立即摇匀, 隔 20 分钟后进行比色测定, 结果见表 1。

表 1. 在不同介质中、Fe³⁺ 与 Cr(VI) 的吸光度(20℃)

介质	被测元素	Fe ³⁺	Cr(VI)
	A		
第一组(硫酸)		0.146	0.448
第二组(硫酸混酸)		0.055	0.450
第三组(硫酸混酸 加大磷酸量)		0.021	0.450

由表 1 可知 Cr(VI) 的显色络合物 A 值不随介质变化而变化; 而 Fe³⁺ 的显色络合物的吸光度 A 则因介质不同而有明显变化。由于 Fe³⁺ 与磷酸络合; 显色络合物的 A 值在硫酸介质中小得多。而适当加大 H₃PO₄ 量, 效果则更好。因此我们采用硫磷混合酸体系比进行显色, 并适当加大磷酸用量。

2. 显色时间的影响。

移取 1000 $\mu\text{g}\text{Fe}^{3+}$ 和 5.00 $\mu\text{g}\text{Cr(VI)}$, 分别加 5% 硫磷混合酸 2.5ml 和 1:1H₃PO₄ 4 滴用水稀释到刻度然后再显色。在不同时间内进行比色测定, 结果见表 2。

表 2. 放置时间对 Fe³⁺、Cr(VI) 吸光度的影响(20℃)

t (min)	10	15	20	30	40	60	80	100
Fe ³⁺	0.012	0.015	0.021	0.030	0.035	0.050	0.054	0.065
Cr(VI)	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450	0.450

由表 2 可知, Cr(VI) 显色络合物在 100 分钟内保持稳定, 而 Fe³⁺ 显色络合物的吸光度随着放置时间的增加而增加。1000 $\mu\text{g}/25\text{ml}\text{Fe}^{3+}$ 显色后, 在 20 分钟时所测 A 值为 0.021, 相

当于 $0.20\mu\text{gCr}$ 。以土壤中含 $\text{Cr}150\text{ppm}$ 计, 将造成 5% 正误差。60 分钟时测得的 A 值为 0.10, 相当于 $1\mu\text{gCr}$, 约造成 22% 正误差。可见控制测定时间, 对 Fe^{3+} 干扰的大小是有很大影响的。

3. 温度影响:

移取 $1000\mu\text{gFe}^{3+}$ 和 $5.00\mu\text{gCr(VI)}$, 分别于上述硫磷酸体系中显色, 在不同温度时进行比色测定, 结果见表 3。

表 3. 不同温度对 Fe^{3+} 、 Cr(VI) 吸光度的影响

温度($^{\circ}\text{C}$)	10		20		30	
	10	20	10	20	10	20
Fe^{3+}	0.010	0.015	0.012	0.021	0.032	0.045
Cr(VI)	0.445	0.445	0.450	0.450	0.445	0.445

由上表可知 Cr(VI) 显色络合物的吸光度不随温度变化而变化, 而 Fe^{3+} 显色络合物的吸光度则随温度升高而增大。以土壤含铬 100ppm 计。从上述数据可知 $10^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ 时在 20 分钟内进行测定, 其误差在 5~6% 左右。这在痕量分析中还是允许的, 而 30°C 时更需缩短放置时间。由数据可知在 10 分钟后立即测定可使误差控制在 10% 以内。

4. 共存离子的影响:

Cr(VI) 与 Fe^{3+} 都能与二苯基碳酰肼二肼生成显色络合物。根据吸光度的加和性, Fe^{3+} 与 Cr(VI) 共存时, 其吸光度应等于 Cr(VI) 与 Fe^{3+} 显色络合物吸光度之和。但我们的多次实验表明, 一定量 Cr(VI) 加入一定量 Fe^{3+} 后, 其吸光度的增加比同样量的纯 Fe^{3+} 低。开始时, 其吸光度甚至比纯 Cr(VI) 还要低, 产生这一反常现象的原因尚待研究。在 $2.50\mu\text{g}$ 、 $5.00\mu\text{g}$ 、 $6.00\mu\text{gCr(VI)}$ 中各加入 $1000\mu\text{gFe}^{3+}$ 于上述硫磷混酸体系中显色后测定不同时间的吸光度, 结果见表 4。

表 4. Fe^{3+} 与 Cr(VI) 共存时不同时间内的吸光度

Cr(VI)	20	30	40	60	纯 Cr(VI)
$0.25\mu\text{g}$	0.212	0.225	0.236	0.250	0.220
$5.00\mu\text{g}$	0.438	0.450	0.470	0.480	0.445
$6.00\mu\text{g}$	0.530	0.540	0.550	0.563	0.535

由表 4 中的数据可知, 当 Cr(VI) 与 Fe^{3+} 共存时, Fe^{3+} 的干扰很小。 $2.50\mu\text{gCr}+1000\mu\text{gFe}$ 即相当于土样中含 $\text{Cr}80\text{ppm}$, 含 $\text{Fe}3\%$ 。显色后 20 分钟进行比色测定其误差为 -3%。显色后 30 分钟进行测定, 其误差为 +1.6%, 这完全符合痕量分析的要求。

5. Fe^{3+} 含量的影响:

资料中指出, 一般土壤中含铁量约 3%~5%。在我们的实验条件下, 显色时铁的浓度相当于 $40\text{ppm}\sim 60\text{ppm}$ 。对这两种浓度的 Fe^{3+} 各加入 $5.00\mu\text{gCr(VI)}$ 分别进行比色测定, 数据如表 5 所示。

表 5. 不同含铁量对铬显色络合物吸光度影响

铁含量	显色时 Fe^{3+} 的浓度	20 分钟	30 分钟
3%	40 ppm	0.440	0.450
5%	60 ppm	0.448	0.456

由表 5 中的数据可知,铁显色络合物的吸光度随浓度增大而增大。但铁含量在 3%~5% 范围内时,在 20~30 分钟内进行比色测定,对 Cr 的影响约差 $0.6\mu g \sim 0.8\mu g$ 。换算成一克土样中 Cr 含量的影响约差 $2 \sim 2.5\mu g$ 。这一差异是可以忽略的。所以对一般土样无需先测定其 Fe^{3+} 含量,再进行比色测定。

6. 扣除铁空白的讨论:

有人认为 Cr(VI) 在高温时要转变为三价铬,而 Fe^{3+} 的价态不变。所以土样中 Cr 经消化后都呈三价形式于试液中,而三价铬与二苯基碳酰二肼不发生显色反应。应在消化后的试液中加入显色剂,测 A_1 值铁空白。再取一份,经氧化后测得 A_2 值。 $A_2 - A_1$ 即为土样中 Cr 显色络合物的吸光度。这样就消除了 Fe 的干扰,我们对这一方法进行了试验。具体步骤是移取 $10mg Fe^{3+}$ 加入 $50\mu g Cr(VI)$,经消化后调节酸度配成 100ml 试液,先取一份 10ml 试液直接显色后测吸光度。另取一份 10ml 试液用 0.5% $KMnO_4$ 氧化后(过量 $KMnO_4$ 用 $NaNO_2$ 尿素破坏)显色测吸光度,并以同样步骤用标准 Cr(VI) 作对照,具体数据见表 6。

表 6. 消化氧化对显色络合物吸光度的影响

被测组分	显色条件	放置时间		
		20分	30分	40分
$Fe^{3+} + Cr(VI)$ 1000 μg 5 μg	消化后直接显色(A_1)	0.012	0.015	0.022
	氧化后再显色(A_2)	0.440	0.445	0.450
纯 Cr(VI) 5 μg	氧化后再显色	0.450	0.450	0.450

由表 6 数据可知,如扣 Fe^{3+} 空白,显色后放置 30 分钟再进行比色。对 0.5g 土样就要低 $2.0\mu g Cr$, 换算为一克土样 Cr 含量约降低 $7\mu g$, 以 100 ppm 计将造成 7% 负误差。虽这也 在痕量分析允许的误差范围内,但手续较麻烦,并且误差也较用控制放置时间的办法高。

结 论

由以上实验表明,二苯基碳酰二肼比色法测定土样中铬时,铁有干扰。磷酸起了络合掩蔽 Fe^{3+} 的作用,但由于二苯基碳酰二肼和磷酸都与 Fe^{3+} 有成络倾向。从实验数据说明 H_3PO_4 的加入起到了使二苯基碳酰二肼—Fe 络合物缓慢形成的作用。在我们的实验条件下,如果在显色后 20~30 分钟内完成比色测定,就是以纯铁与二苯基碳酰二肼的显色反应的数据来看,误差不超过 10%,况且由于与 Cr 共存,在 20~30 分钟内其吸光度的增加远较同样量的纯铁低,因此我们认为测定土壤中铬只要控制显色后比色测定的时间,误差是可以忽略的,一

一般在 20~30 分钟内完成比色测定,其误差不会超过 3%~5%,这在痕量分析中还是可以容许的。

[注]:以 0.3 克土样消化后制成 100ml 试液,取 10ml 稀释至 25ml 后显色,此时以 3% 含 Fe 量计约含 Fe 1000 μ g,相当于 40ppm。以 150ppmCr 计约含 Cr 5 μ g。

参 考 文 献

- [1] 环境污染分析方法. 1980.
- [2] 土壤理化分析.
- [3] 土壤和植物中微量元素分析方法.
- [4] 上钢一厂,上海师大化学系合编《钢铁化学分析》.
- [5] 水质污染分析.
- [6] E. B. Sandell «Colorimetric Determination of Traces of Metals» 1958.
- [7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 14th ed.

www.cnki.net