

文章编号: 1001-5914(2001)03-0168-02

Nafion 修饰钨丝圆盘预富集-石墨炉原子吸收法测定煤飞灰中 Cr³⁺

冯宁川¹, 王妍¹, 金利通², 徐通敏²

摘要 建立一种测定煤飞灰中 Cr³⁺ 的方法。样品用氢氟酸消化, 经 Nafion 修饰钨丝圆盘预富集后, 用石墨炉原子吸收法测定 Cr³⁺。富集底液选用 0.01 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液 (pH=4.0), 测定线性范围为 10~100 ng/ml, 检测限为 2.5 ng/ml, 对含 Cr³⁺ 量为 50 ng/ml 的溶液平行测定 10 次, 相对标准偏差为 5.9%, 十几种共存离子不干扰测定。

关键词 Nafion 修饰钨丝圆盘; 石墨炉原子吸收法; 铬; 煤飞灰

中图分类号: 0657.31; 0614.6

文献标识码: B

Determination of Cr³⁺ in Coal Fly Ash With Graphite Furnance Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration on Nafion-modified Tungsten Filament Coil FENG Ning-chuan, WANG Yan, JIN Li-tong, et al. Ningxia Medical College, Yinchuan 750004.

Abstract A method for determination of Cr³⁺ in coal fly ash was established in this assay. The contents of Cr³⁺ in samples, digested by hydrofluoric acid and then preconcentrated by Nafion-modified tungsten filament coil, were determined by graphite furnance atomic absorption spectrometry. 0.01 mol/L NaAc-HAc buffer solution (pH=4.0) was selected as base solution for concentrating samples. The linear range and detection limit was 10~100 ng/ml and 2.5 ng/ml respectively in this assay. The parallel determination of a same solution containing 50 ng/ml Cr³⁺ was done 10 times with a relative standard deviation of 5.9%. In this method any interference was not observed during the determination of samples containing more than 10 kinds of coexisting ions.

Key words Nafion-modified tungsten filament coil; Graphite furnance atomic absorption spectrometry; Chromium (III); Coal fly ash

铬的化合物常见的价态有三价和六价。价态不同, 其作用不同。Cr³⁺ 是人体所需微量元素, 而 Cr⁶⁺ 则有 毒性, 是环境污染的主要有毒成份之一。在大气^[1]及煤 飞灰中铬主要以 Cr⁶⁺ 的形式存在, 如 CrO₃ 及其衍生物 Cr₂O₇²⁻、CrO₄²⁻, 并有少量 Cr³⁺ 如 Cr₂O₃ 等。

笔者采用氢氟酸处理煤飞灰试样^[2]作 Cr³⁺ 的价 态分析。样品经氢氟酸消化 Nafion 修饰钨丝圆盘富 集, 然后用石墨炉原子吸收法测定。铬的总量直接用石 墨炉原子吸收法测定。化学修饰电极能在它的表面提 供不同的基团, 这些基团能与溶液中的不同物质作用。 因此, 化学修饰钨丝圆盘有着良好的选择性。这样, 不 经过化学反应和复杂的分离手段, 样品中的 Cr³⁺ 被交 换到钨丝圆盘支持的 Nafion 膜上, 直接用石墨炉原子 吸收法测定。

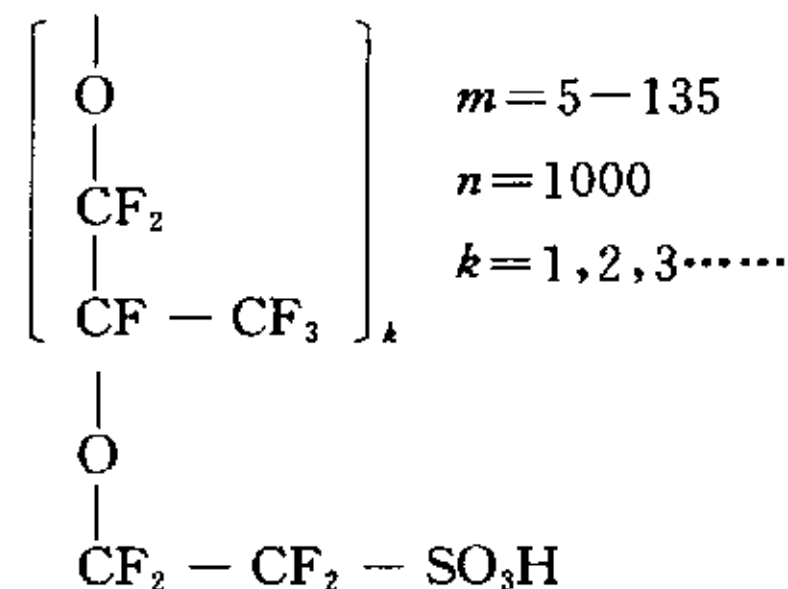
作者单位: 1. 宁夏医学院化学教研室(银川 750004); 2. 华东师范大学 化学系

作者简介: 冯宁川(1961-), 女, 银川市人, 副教授, 理学硕士, 从事医学 化学的教学和科研工作。

1 实验部分

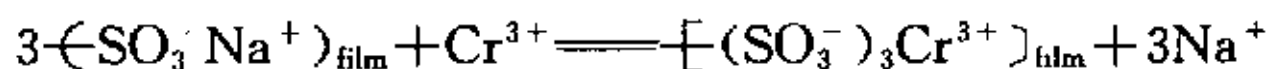
1.1 机理

Nafion 是一种过氟磺酸化的多聚体, 是一种性质 稳定的阳离子交换剂, 其结构如下:



起离子交换作用的是磺酸基团。

在 pH4.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中, 加入一定 Cr³⁺ 后, Cr³⁺ 将被交换到 Nafion 膜上:



交换到 Nafion 膜上的 Cr³⁺ 量在一定浓度范围内 与溶液中所含 Cr³⁺ 量成正比。据此可进行定量测定。

1.2 仪器和试剂

日立 180-80 型塞曼原子吸收分光光度计; pHs-

3C 酸度计(上海雷磁厂);磁性搅拌器。

Nafion-乙醇溶液:精确量取 Nafion,用无水乙醇稀释,配成 1%(V/V)Nafion-乙醇溶液。**铬(Cr³⁺)标准贮备液:**精确称取高纯金属铬 0.100 0 g,溶解于少量盐酸中,加水定容至 100 ml,Cr³⁺浓度为 1 mg/ml。其它试剂均为分析纯,水为二次蒸馏水。

1.3 钨丝圆盘的制作

将 ϕ 为 0.5 mm 的钨丝紧密绕成直径 3 mm 的圆盘,圆盘边缘垂直引出约 25 mm 的钨丝,用微量进样器将 10 μ l 1%Nafion-乙醇溶液滴加在钨丝圆盘上,置于红外灯下烘 2 min。待溶剂挥发,即得 Nafion 修饰钨丝圆盘。

1.4 实验步骤

在 40 ml 含有适量 Cr³⁺的 NaAc-HAc 缓冲溶液(pH=4.0)中,放入 Nafion 修饰钨丝圆盘搅拌富集 2 min 后将钨丝圆盘取出,用二次蒸馏水浸洗,再用滤纸吸干钨丝圆盘表面水份,将钨丝圆盘放入石墨杯中,把引出线靠在石墨杯壁上以避免光路,按下启动键,记录吸光度信号。

1.5 原子吸收测定条件

空心阴极灯电流 7.5 mA;波长 357.9 nm;狭缝宽度 1.3 nm;保护气体(Ar)流速 200 ml/min;石墨炉升温程序:干燥:80~120 $^{\circ}$ C,10 s;灰化:700 $^{\circ}$ C,10 s;原子化:2 700 $^{\circ}$ C,7 s;清洗:2 800 $^{\circ}$ C,3 s。

2 结果与讨论

2.1 条件试验

2.1.1 酸度的影响 酸度影响 Nafion 膜上的交换平衡。在选择一系列不同 pH 值的 NaAc-HAc 缓冲溶液后发现 0.01 mol/L NaAc-HAc 缓冲溶液在 pH4.0 时,相应的吸光度信号最高。因此,我们选用 pH4.0 的 NaAc-HAc 缓冲溶液为底液。

2.1.2 富集时间 在含 Cr³⁺50 ng/ml 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中,分别控制不同的富集时间,测定吸光度值。结果表明,在 3 min 内,随富集时间增加,吸光度值增加较大,再延长时,则吸光度值增加缓慢。本实验选择富集时间为 2 min。

2.1.3 修饰剂用量 在含 Cr³⁺50 ng/ml 的 NaAc-HAc 缓冲溶液中改变修饰剂的量,测定吸光度值。结

果表明,随 Nafion 修饰量的增加,吸光度值增加,10 μ l 后吸光度值增加缓慢,本实验选择 Nafion 修饰量为 10 μ l。

2.2 工作曲线、精密度及检测限

在上述选定条件下,Cr³⁺浓度在 10~100 ng/ml 范围内与吸光度呈良好的线性关系。对含 Cr³⁺浓度为 50 ng/ml 的溶液平行测定 10 次,相对标准偏差 5.9%,检测限 2.5 ng/ml。

2.3 干扰试验

在含 Cr³⁺25 ng/ml 溶液中,250 倍的 Fe³⁺、Ca²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Co²⁺;50 倍的 Al³⁺、K⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Mn²⁺、Hg²⁺对测定没有干扰。

3 样品测定

3.1 样品溶解

准确称量约 0.2 g 煤飞灰样品于聚四氟乙烯烧杯中,加入 1 ml 40%的氢氟酸,反应混合物在低温电热板上缓慢加热至近干(约 3 h),重复蒸发处理一次。加水少许,加热溶解样品,然后将消化液过滤并定容至 50 ml,立即转入塑料瓶中,待测定。

3.2 样品的预富集和测定

在一个含 25 ml 样品溶液的小烧杯中,加入 NaOH、NaAc 固体调节溶液 pH 值 4.0,将 Nafion 修饰钨丝圆盘插入溶液中进行预富集,然后按本文方法测定 Cr 的吸收信号。利用标准加入法,将获得的结果列于附表。

附表 样品中 Cr³⁺和总 Cr 分析结果

样品	Cr ³⁺ 测得值 (μ g/ml)	总 Cr 测得值 (μ g/ml)	总 Cr 标准值 (μ g/ml)	Cr ³⁺ 占总 Cr (%)
NBS1663a	12.4	195	196	6.3
GBW08401	9.2	59	60	15.3

4 参考文献

[1] 中国预防医学中心卫生研究所. 大气污染监测方法[M]. 北京: 化学工业出版社,1984. 604-614.
[2] Silberman D, Fisher GL. Room-temperature dissolution of coal fly ash for trace metal analysis by atomic absorption spectrometry [J]. Anal Chim Acta, 1979, 106(2): 299-307.

(收稿日期:2000-07-27)

(本文编辑:于文霞)