

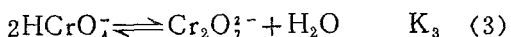
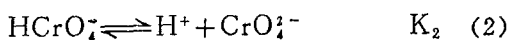
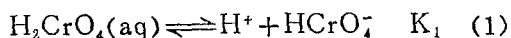
# 溶液中铬(VI)物种丰度的计算

郝国强 刘少怡

(上海材料研究所)

自然环境中,元素铬主要以三价铬及六价铬的形式存在。已经证明,微量三价铬是动物机体及人体的必需元素,供给三价铬具有降血糖、血脂及增加高密度脂蛋白的作用,缺铬可能造成动脉粥样硬化<sup>[1][2]</sup>。然而六价铬则是有害元素,六价铬及其化合物是强氧化剂和致敏剂,腐蚀、刺激作用强,除可以致皮肤、粘膜的局部损伤外,并对全身有中毒作用。动物实验表明,不同形态的六价铬化合物,导致肿瘤发生的几率不同<sup>[3]</sup>。可见,同一污染物,由于其状态、结构不同,对动植物或人体的毒性程度差异甚大,因此,在研究污染物来源、迁移转化、最终归宿和毒性效应等问题时,要求分析工作者不仅要提供元素和组成成分的分析结果,还要提供状态、价态、结构等更多的信息量。

在水溶液中,铬(VI)可能存在如下几种形式:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 及 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{4-}$ 。已经确定,只有当溶液 $\text{pH} < 0$ ,或 $\text{Cr(VI)}$ 浓度 $> 1\text{M}$ 时, $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 及 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{4-}$ 才能形成<sup>[4]</sup>。在我们所讨论的情况, $\text{pH} > 1$ 及 $C \leq 10^{-2}\text{M}$ ,后面三者可以忽略不计。铬(VI)物种在溶液中存在如下平衡:



在不同条件(离子强度、总铬浓度 $C$ ,  $\text{pH}$ )下,铬(VI)物种丰度数据,对于研究 $\text{Cr(VI)}$ 的分析化学及环境行为是十分必要的。文献5对 $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ 平衡作了简短讨论,并

强调其重要性。Tandon等<sup>[6]</sup>计算了铬物种的丰度,不幸数据处理错误,Tong Shenyang等<sup>[7]</sup>作了修订及扩充,可惜所用平衡常数太陈旧,计算结果与实际不符。本文引用最新的、权威性的化学常数(表1),用微机计算了在五种离子强度, $\text{pH} 2 \sim 8$ ,总铬浓度 $C$ 为 $10^{-2} \sim 10^{-6}\text{M}$ 时,铬(VI)物种 $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ 及 $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 的丰度值。

表1. 引用的平衡常数\*(25℃)

离子强度, M	平衡常数		
	$K_1$	$K_2$	$K_3$
a 0	1.6	$3.1 \times 10^{-7}$	34
b 0.1	4.0(20℃)	$8.1 \times 10^{-7}$	55
c 0.5	5.0(20℃)	$1.5 \times 10^{-6}$	69
d 1.0	6.3	$1.8 \times 10^{-6}$	100
e 3.0	4.0	$1.3 \times 10^{-6}$	148

\* 数据来源于文献[8,9]。

溶液中铬(VI)原子的物料平衡如下,

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C \quad (4)$$

式中,  $C$ 为总铬(VI)浓度。

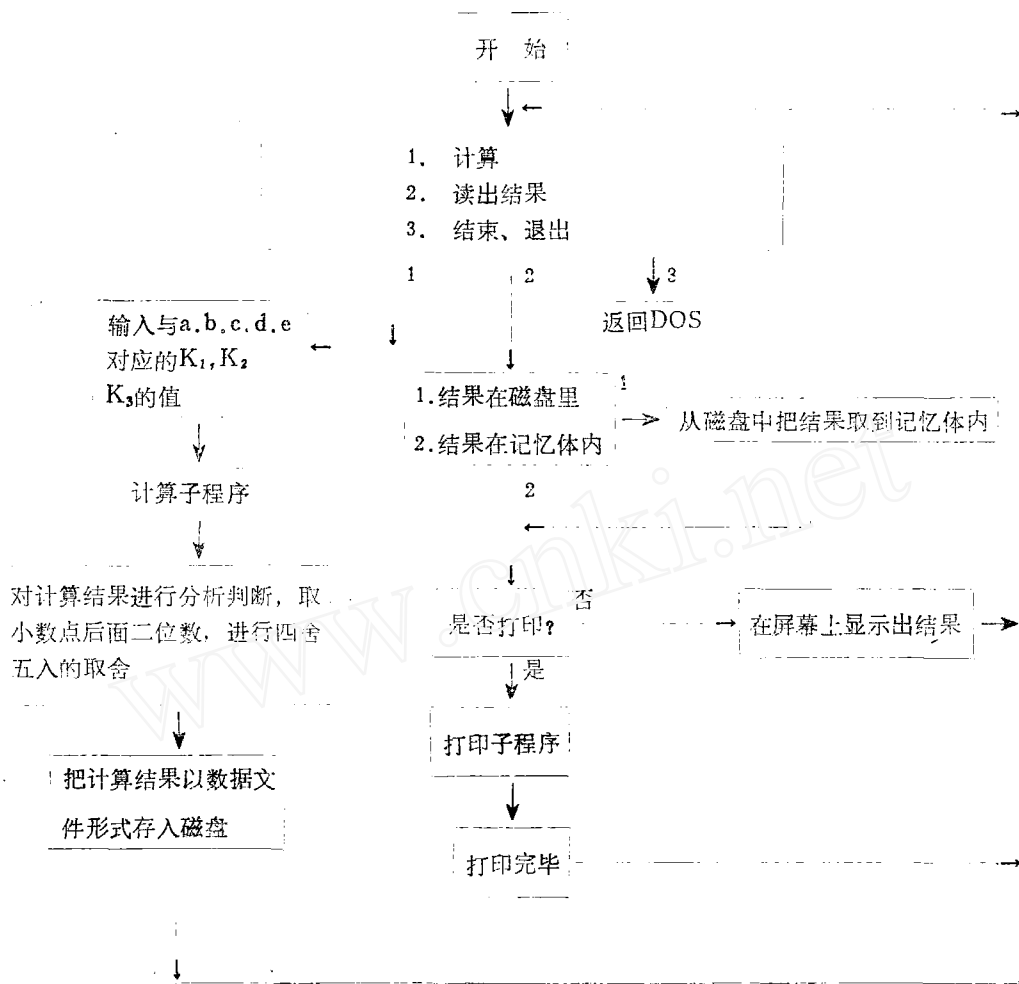
设 $[\text{HCrO}_4^-] = x$ ,  $[\text{H}^+] = p$ , (4)转写成,

$$px/K_1 + x + K_2x/p + 2K_3x^2 = c \quad (5)$$

$$\text{或 } 2K_1K_3px^2 + (p^2 + K_1p + K_1K_2)x - K_1pc = 0 \quad (6)$$

用自编的BASIC程序(若需程序,来函即寄),在Apple-II计算机上求解方程式(6),得到 $x$ 即 $[\text{HCrO}_4^-]$ ,其余铬(VI)物种浓度可

(附：溶液中铬(VI)物种丰度计算BASIC程序的框图及主要的计算公式)



计算公式:

$$2K_1K_3px^2 + (p^2 + K_1p + K_1K_2)x - K_1pC = 0$$

$[\text{HCrO}_4^-] = x$	相应丰度为: $\text{HCrO}_4^-$ , $[\text{HCrO}_4^-]/C$	其中: $x$ 为左边一元二次方程的正根
$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_2x/p$	$\text{CrO}_4^{2-}$ , $[\text{CrO}_4^{2-}]/C$	(实际上求出的 $x$ 均大于或等于零)
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2K_3x^2$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/C$	$C$ —总铬(VI)浓度
$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = px/K_1$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$ , $[\text{H}_2\text{CrO}_4]/C$	$K_1, K_2, K_3$ 见表1
		$p = [\text{H}^+]$

从下列式子获得,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = K_2x/p$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2K_3x^2$$

$$[\text{H}_2\text{CrO}_4] = px/K_1$$

### 结果与讨论

计算机处理打印的结果见表2。溶液的

离子强度, pH值, 总铬(VI)浓度对铬(VI)物种的丰度均有影响。pH1~5, 溶液中铬主要以 $\text{HCrO}_4^-$ 的形式存在, 特别是当总铬浓度 $<10^{-2}M$ 时,  $\text{HCrO}_4^-$ 丰度大于90%; pH6~7,  $\text{CrO}_4^{2-}$ 及 $\text{HCrO}_4^-$ 并存; pH $\geq 8$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ 丰度大于95%;  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 丰度强烈地依赖于溶液的pH及总铬浓度, 总铬浓度越高,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 丰度越高, 总铬浓度小于 $10^{-3}M$

表 2 铬(VI)物种的丰度(原子%), pH1~8, 总浓度范围 $10^{-2} \sim 10^{-6} M$

pH	C, M	1					2					3					4								
		a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e				
1	$10^{-2}$	29.74	38.98	43.04	49.47	55.53	66.13	59.53	55.84	49.74	43.33	4.13	1.49	1.12	0.97	1.08									
	$10^{-3}$	5.39	8.72	10.60	14.25	18.65	39.04	39.05	37.65	24.41	19.37	5.57	2.23	1.75	1.34	1.98									
	$10^{-4}$	0.60	1.03	1.29	1.87	2.67	33.58	36.56	36.77	26.60	19.96	5.85	2.41	1.94	1.53	2.37									
	$10^{-5}$	0.06	0.10	0.13	0.19	0.28	54.06	57.46	57.91	48.25	37.29	5.38	2.44	1.96	1.56	2.43									
	$10^{-6}$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	94.11	97.55	98.02	88.42	77.53	5.88	2.44	1.96	1.56	2.44									
	$10^{-2}$						31.51	39.74	43.64	49.94	56.28	68.07	60.11	56.24	49.97	43.60	0.43	0.15	0.11	0.08	0.11				
2	$10^{-3}$	5.94	9.05	10.91	14.55	19.22	33.47	33.71	33.90	25.30	18.57	0.58	0.23	0.16	0.14	0.20									
	$10^{-4}$	0.66	1.07	1.34	1.92	2.28	33.72	36.67	36.45	27.91	19.96	0.62	0.25	0.23	0.16	0.24									
	$10^{-5}$	0.07	0.11	0.14	0.20	0.29	39.31	39.63	39.65	31.63	23.45	0.62	0.25	0.20	0.16	0.25									
	$10^{-6}$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	39.37	39.73	39.77	31.63	23.45	0.62	0.25	0.20	0.16	0.25									
	$10^{-2}$						31.63	39.79	43.66	49.93	56.31	68.26	60.14	56.25	49.97	43.62	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01				
	$10^{-3}$						6.00	9.07	10.91	14.55	19.24	33.91	30.83	28.93	25.29	18.63	0.06	0.02	0.02	0.01	0.02				
3	$10^{-4}$	0.67	1.07	1.34	1.92	2.79	39.24	38.82	38.49	27.89	19.06	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02									
	$10^{-5}$	0.07	0.11	0.14	0.20	0.29	39.84	39.78	39.69	31.61	23.45	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02									
	$10^{-6}$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	39.90	39.88	39.82	31.61	23.45	0.06	0.02	0.02	0.02	0.02									
	$10^{-2}$						31.61	39.55	43.21	49.40	55.96	68.18	59.96	55.95	49.70	43.48									
	$10^{-3}$						5.97	8.97	10.69	14.21	18.95	33.73	30.30	27.99	24.38	18.01	0.01								
	$10^{-4}$						0.67	1.06	1.30	1.86	2.73	39.02	38.14	37.23	26.40	18.02	0.01								
4	$10^{-5}$	0.07	0.11	0.13	0.19	0.29	39.62	39.09	38.39	31.61	23.45	0.01													
	$10^{-6}$	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	39.68	39.13	38.51	31.61	23.45	0.01													
	$10^{-2}$						31.61	39.55	43.21	49.40	55.96	68.18	59.96	55.95	49.70	43.48									
	$10^{-3}$						5.97	8.97	10.69	14.21	18.95	33.73	30.30	27.99	24.38	18.01	0.01								
	$10^{-4}$						0.67	1.06	1.30	1.86	2.73	39.02	38.14	37.23	26.40	18.02	0.01								
	$10^{-5}$						0.07	0.11	0.13	0.19	0.29	39.62	39.09	38.39	31.61	23.45	0.01								
$10^{-6}$						0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	39.68	39.13	38.51	31.61	23.45	0.01									

10 <sup>-2</sup>	2.08	4.71	7.97	8.48	5.47	30.61	39.55	43.21	49.40	55.96	67.20	58.13	53.11	47.12	42.09
10 <sup>-3</sup>	2.84	6.90	11.91	13.53	9.63	5.97	8.97	10.69	14.21	18.95	91.47	85.13	79.39	75.17	74.11
5 10 <sup>-4</sup>	2.90	7.42	12.91	15.04	11.25	0.67	1.06	1.30	1.86	2.73	96.38	91.65	86.07	83.56	86.53
10 <sup>-5</sup>	3.00	7.49	13.03	15.23	11.48	0.07	0.11	0.13	0.19	0.29	99.93	92.42	86.87	84.62	88.29
10 <sup>-6</sup>	3.01	7.49	13.04	15.25	11.50	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	96.99	92.50	86.95	84.73	88.47
10 <sup>-1</sup>	18.15	35.37	50.58	53.10	40.38	23.31	20.97	15.69	17.40	28.56	53.54	43.66	33.72	29.50	31.06
10 <sup>-2</sup>	22.79	43.34	58.73	62.72	53.67	3.68	3.15	2.12	2.43	5.05	73.53	53.51	39.15	34.85	41.28
6 10 <sup>-3</sup>	23.57	44.60	59.87	64.12	56.21	0.39	0.33	0.22	0.25	0.55	76.04	55.06	39.91	35.62	43.24
10 <sup>-4</sup>	23.65	44.74	59.99	64.27	56.49	0.04	0.03	0.02	0.03	0.06	76.51	55.23	39.99	35.71	43.45
10 <sup>-5</sup>	23.66	44.75	60.00	64.28	56.52					0.01	76.33	55.25	40.00	35.71	43.48
10 <sup>-6</sup>	72.78	87.86	93.25	94.22	91.50	3.75	1.29	0.53	0.55	1.47	23.48	10.35	6.22	5.23	7.04
7 10 <sup>-1</sup>	75.31	88.89	93.70	94.68	92.72	0.40	0.13	0.05	0.06	0.15	24.29	10.97	6.25	5.26	7.13
10 <sup>-2</sup>	75.58	89.00	93.74	94.73	92.84	0.04	0.01	0.01	0.01	0.02	24.38	10.99	6.25	5.26	7.14
10 <sup>-3</sup>	75.61	89.01	93.74	94.73	92.85						24.39	10.99	6.25	5.26	7.14
10 <sup>-4</sup>	75.60	88.98	93.69	94.67	92.84						24.39	10.99	6.25	5.26	7.14
10 <sup>-5</sup>	96.81	98.76	99.33	99.44	99.22	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	3.12	1.22	0.66	0.55	0.76
8 10 <sup>-6</sup>	96.87	98.78	99.33	99.44	99.23	0.01					3.12	1.22	0.66	0.55	0.76
10 <sup>-1</sup>	96.87	98.75	99.30	99.38	99.21						3.12	1.22	0.66	0.55	0.76
10 <sup>-2</sup>	96.84	98.53	98.71	98.79	99.05						3.12	1.22	0.66	0.55	0.76
10 <sup>-3</sup>	96.33	96.60	93.15	94.04	97.31						3.11	1.19	0.62	0.52	0.75

(下转第40页)

内,研究经济、高效的 $\text{NO}_x$ 控制技术,乃是环境保护工作的一个重要课题。

2. 近年来,随着我国工业的迅速发展,城市大气环境质量有日益恶化的趋势。我国能源结构长期以煤炭为主,设备陈旧,热效率低,管理不善,所用燃料多为劣质燃料,致使我国 $\text{NO}_x$ 排放量也有逐年增加的趋势。目前,我国南北方城市 $\text{NO}_x$ 年日均值虽未超过环境标准,但很多城市已接近标准,一些工业污染严重的地区,有的 $\text{NO}_x$ 的排放量已超过标准。因而,开展 $\text{NO}_x$ 控制基本理论的研究,改造工业锅炉、燃烧炉等燃烧装置,研制高效 $\text{NO}_x$ 控制装置,是我国环境保护工作的一项紧迫课题。

3. 只要能满足 $\text{NO}_x$ 的排放标准,通常首先应用改进燃烧技术的方法来减少 $\text{NO}_x$ 的生成,以便经济有效地控制 $\text{NO}_x$ 的排放量。由于环境法规日趋严格,或对于 $\text{NO}_x$ 的脱除效率要求很高时,联合使用改进燃烧方法是很有前途的。但是,仅此还不能满足排放标准的要求时,就需要借助于排烟脱硝的方法来控制 $\text{NO}_x$ 对大气的污染。

4. 改进燃烧技术 $\text{NO}_x$ 的脱除效率一般为30—50%,这显然比排烟脱硝的效率低得多。但是,由于经济、技术简单和便于工

业上应用,改进燃烧技术控制 $\text{NO}_x$ 的生成,仍不失为一种好方法。

### 参 考 文 献

1. 张慧明,《环境污染治理译文集》, [3], 70-78(1982).
2. Arthur C. Stern, Air Pollution, Volume IV, Engineering Control of Air Pollution, Third Edition, Academic press INC., New York, 1977.
3. T. Schneider, L. Grant, Air Pollution by Nitrogen Oxides, Elsevier Science Publishing Company, New York, 1982.
4. Kenneth Waik, Cecil F. Warner, Air Pollution, its Origin and Control, IEP A Dun-Donzelley Publisher, New York, 1975.
5. A. A. Siddiqi, J. W. Tenini, Hydrocarbon Processing, 60[10], 115—124(1981).
6. Howard E. Hesketh, Air pollution Control, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 1979.
7. Seymour Calvert, Harold M. Englund, Handbook of Air Pollution Technology, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

(上接第33页)

或 $\text{pH}>7$ ,几乎没有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在; $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 丰度主要取决于溶液 $\text{pH}$ ,  $\text{pH}>2$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 几乎不存在。

### 参 考 文 献

- [1] 赵忠良,《国外医学·卫生学分册》12, 296 (1985)
- [2] M. Simonoff著,李高钰译,《国外医学·卫生学分册》, 13, 83 (1986)
- [3] 野村茂著,蔡世雄译,《国外医学·卫生学分册》, 13, 191(1986)
- [4] F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", pp. 841—842, Wiley, New York, 1972

- [5] M. S. Cresser, R. Hargitt, Talanta, 23, 153 (1976)
- [6] R. K. Tandon, P. T. Crisp, J. Ellis, R. S. Baker, Talanta, 31, 227(1984)
- [7] Tong Shen-yang, Li Ke-an, Talanta, 33, 775(1986)
- [8] R. M. Smith, A. E. Martell. "Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes", p. 17, Plenum Press, New York, 1976
- [9] C. F. Baes, Jr. R. E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", pp. 215—217, Wiley, New York, 1976