

石墨炉原子吸收法测定雨水中痕量银

倪哲明 金龙珠 吴涤尘

(中国科学院环境化学研究所)

用碘化银作晶种进行人工降雨效率和机理的研究都需要作痕量银的分析。天然雨水中银的含量约 10^{-11} — 10^{-3} 克/毫升,而石墨炉原子吸收法直接测定银的检出限为 1×10^{-10} 克/毫升,因此需要预浓缩银。某些富集方法^[1-3]已有报道。我们采用吡咯烷二硫代甲酸铵(简称 APDC)—氯仿体系从稀硫酸的样品溶液中萃取银,继而以 1:1 氨水反萃取银,最后用石墨炉原子化器测定。经过萃取和反萃取富集,水样中银浓缩了 50 倍,可检出 4×10^{-12} 克/毫升水平的银。

一、试剂和容器

1. 试剂

银标准溶液:称取 99.99% 金属银 1.1186 克,溶于 3 毫升浓硝酸后蒸至近干,用 0.1N 硝酸稀释至 100 毫升,得 11.19 毫克/毫升银的标准溶液。用 0.1N 硝酸逐级稀释配制成 1.0 微克/毫升的银标准溶液,暗处贮存。0.1 微克/毫升和 0.04 微克/毫升的溶液在使用前用 0.01 N 硝酸稀释配成。

水的提纯:在进行各种条件试验前,先提纯去离子水。于 100 毫升水中加硫酸,使酸度为 0.5 N,然后加入 20 毫克/毫升的 APDC 水溶液 1 毫升,用 5 毫升氯仿萃取两次,弃去有机相以除去痕量银。提纯后的水含银量为 2×10^{-12} 克/毫升(本报告中未冠以“提纯”的水均为普通去离子水)。

20 毫克/毫升 APDC 水溶液:溶 2 克分析纯 APDC 于 100 毫升去离子水中,经定量滤纸过滤后,贮存于聚乙烯瓶中。

1:1 氨水反萃取液:在聚乙烯瓶中将等体积特纯氨水与去离子水混合配制成。

氯仿(分析纯)、浓硫酸(特纯)、浓硝酸(特纯)。

所用试剂全为北京化工厂产品。

2. 容器

自制聚乙烯移液管(1 毫升、5 毫升)、10 毫升石英磨口离心管、100 毫升玻璃分液漏斗、20 微升和 50 微升 Eppendorf 微量取样器。

因痕量银易被玻璃容器壁吸附,且不易清洗干净,故在操作中用聚乙烯和石英容器。100 毫升玻璃分液漏斗先用 1:1 硝酸浸泡过夜,然后用自来水、去离子水洗净,使实验空白值降到 2×10^{-12} 克银/毫升。

二、仪器及工作条件的选择

Perkin-Elmer 503 型原子吸收仪、HGA-72 型高温石墨炉原子化器、056 型记录仪、银空心阴极灯。

工作条件列于表 1。

表 1 仪器工作条件

波 长	3281 Å	不需要背景校正
灯 电 流	20mA	干燥温度 105°C
光谱通带	7 Å	(时间) 45 sec.
记录仪档	5mV	灰化温度 800°C
氩气流量	1.7 l/min	(时间) 30 sec.
进样体积	50 µl	原子化温度 2500°C
原子化阶段停气		(时间) 4 sec.

三、APDC 用量对萃取银的影响

在几个分液漏斗中各加 100 毫升提纯的去离子水、1.4 毫升浓硫酸和 20 微升 0.1 微克/毫升银标准溶液(水中银浓度为 2×10^{-11} 克/毫升), 然后分别加入不同体积的每毫升 20 毫克 APDC 水溶液, 其相应的 APDC 量为 1、5、10、15、20、40、60 及 80 毫克。摇 1 分钟后各加 3 毫升氯仿, 萃取 1 分钟, 静置分层后, 氯仿萃取液全部转入几个干的石英离心管中, 各加 2 毫升 1:1 氨水反萃取 2 分钟, 快速离心后按上述仪器工作条件进行原子吸收测定, 与相应的空白试验对照。结果示于图 1, 表明在 100 毫升水中加入 20 毫克以上的 APDC 时即可使银达到最高萃取率。实验中用量均为 20 毫克。

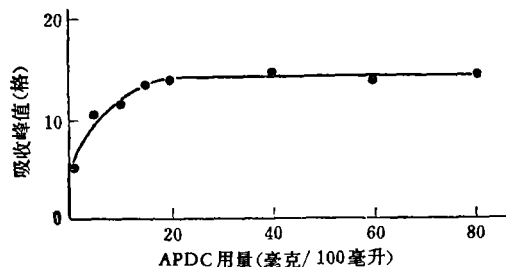


图 1 APDC 用量对萃取银的影响

四、水相不同硫酸酸度对萃取银的影响

在几份 100 毫升提纯的去离子水中分别加入不同体积的浓硫酸, 使酸度为 0.1、0.25、0.5、1.0、2.0 和 4.0 N。溶液冷至室温后, 各加 20 微升 0.1 微克/毫升银标准溶液及 1 毫升 20 毫克/毫升 APDC 水溶液。以后操作同上所述, 并作相应的空白试验。结果示于图 2。硫酸酸度 0.1—4.0 N 范围内不影响银的萃取。实验中采用 0.5 N。

五、不同氯仿用量对银回收率的影响

按前两节所选的最佳条件及实验步骤,

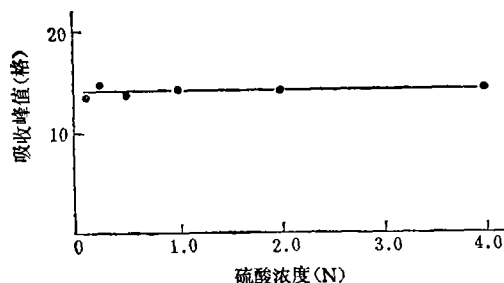


图 2 水相硫酸浓度对萃取的影响

用不同体积的氯仿萃取。实验表明随着氯仿体积的增大, 银的回收率逐渐下降, 当水相中银的浓度为 2×10^{-11} 克/毫升时, 用 3.0、4.0 和 5.0 毫升氯仿萃取, 其回收率分别为 81%、77% 和 69%。我们采用 3 毫升。

六、银的标准曲线和工作曲线

在几支干的石英离心管中各加 2.0 毫升 1:1 氨水, 然后用微量取样器分别加入一定体积 (0.04 微克/毫升和 0.1 微克/毫升) 银标准溶液, 摇匀, 使各溶液的浓度分别为 0、0.4、0.8、1.0、1.4 及 2.0×10^{-9} 克银/毫升。取 50 微升溶液进样测定, 测得原子化时的峰高值, 对其相应的银含量作图, 得标准曲线如图 3(I) 所示。

在六个分液漏斗中各加 100 毫升提纯的去离子水, 1.4 毫升浓硫酸, 再分别加入与标准曲线对应点相同量的银标准溶液, 此时水相银的浓度分别为 0、0.8、1.6、2.0、2.8 及 4.0×10^{-11} 克银/毫升。然后各加 1 毫升 APDC 水溶液按第三节操作。最后用 2 毫升 1:1 氨水反萃取。取 50 微升反萃取液进样测定, 将所得峰高值对其相应水相银的浓度作图得工作曲线, 示于图 3(II)。与标准曲线比较, 银的回收率为 80%。若将水相由原来 0.5 N 硫酸萃取体系改为 0.25 N 硝酸萃取体系, 其它步骤不变, 亦能得一条线性工作曲线, 但回收率只有 70%, 故采用硫酸体系萃取银。

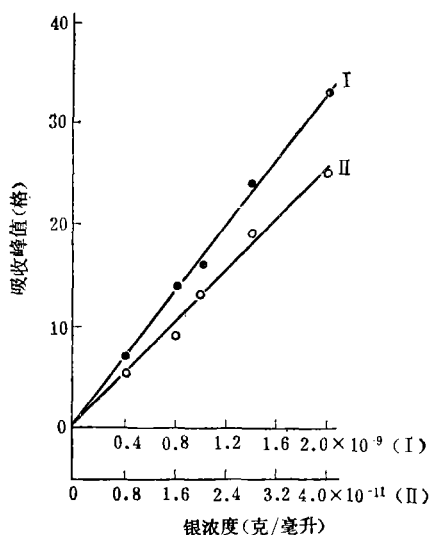


图3 银的标准曲线和工作曲线
I——标准曲线 II——工作曲线

七、共存离子的干扰

二十多种元素对 APDC—氯仿萃取及 1:1 氨水反萃取富集 2×10^{-11} 克/毫升银的干扰实验证明, 10^8 倍浓度的硫氰酸根、EDTA 铵盐和抗坏血酸, 10^7 倍的钾、钠、钙、镁、氯离子, 10^6 倍的铁、铝、锰、氟、硼酸根离子, 10^5 倍的铜、铅、锌、镍、镉、碘、磷酸根等离子以及万倍以上的钒、砷、钡等离子均无干扰。 10^6 倍的三价铁和 10^5 倍的六价铬萃取前用抗坏血酸还原后干扰可消除。镉和钼离子分别允许存在 10^{-8} 克/毫升和 10^{-9} 克/毫升。

八、天然雨水的分析

将雨水样品放置澄清或过滤, 取 100 毫升清液, 加 1.4 毫升浓硫酸(铁含量较大时加入 0.5 克抗坏血酸)、1 毫升 2% APDC 水溶液, 摇 1 分钟, 用 3 毫升氯仿萃取 1 分钟。有机相全部转入石英离心管中, 最后用 2 毫升 1:1 氨水反萃取 2 分钟, 快速离心后, 取水相 50 微升进样测定。测得的吸收峰值根据工作曲线计算出雨水中银含量。

由表 2 雨水分析结果可知, 我们所在地区雨水中银含量为 7.4×10^{-12} 至 2.4×10^{-11}

克/毫升。加入标准银溶液(0.1 微克/毫升) 20 微升到 100 毫升雨水中, 测得其回收率为 96—105%。取同一份含银量为 1.2×10^{-11} 克/毫升的样品平行测定八次的相对标准偏差为 5% ($1.2 \times 10^{-11} \pm 0.06 \times 10^{-11}$ 克/毫升)。

表 2 雨水分析结果

样 品	取样体积 (毫升)	100 毫升雨水中	
		加入标准银(克)	测得银(克)
雨水 1	100	—	1.3×10^{-9}
	100	0.8×10^{-9}	2.6×10^{-9}
雨水 2	100	—	2.4×10^{-9}
	100	2.0×10^{-9}	4.4×10^{-9}
雨水 3	100	—	2.0×10^{-9}
	100	2.0×10^{-9}	4.1×10^{-9}
雨水 4	100	—	8.8×10^{-10}
	100	2.0×10^{-9}	2.9×10^{-9}
雨水 5	100	—	7.4×10^{-10}
	100	—	—
雨水 6	100	—	1.5×10^{-9}
	100	2.0×10^{-9}	3.4×10^{-9}
雨水 7	100	—	9.0×10^{-10}
	100	2.0×10^{-9}	2.9×10^{-9}

参 考 文 献

- [1] Sheaffer, J. D. and Mulvey, G., *Anal. Chem.*, **50**, 1239(1978).
- [2] Warburton, J. A. and Young, L. G., *ibid.*, **44**, 2043(1972).
- [3] Bickford, M. E. *et al.*, *ibid.*, **50**, 469(1978).
- [4] Woodriff, R. *et al.*, *ibid.*, **45**, 230(1973).
- [5] Rattonetti, A., *ibid.*, **46**, 739(1974).

《农村科学实验》改名《农村科学》

科学出版社出版的《农村科学实验》杂志从 1981 年第 1 期起改名为《农村科学》。《农村科学》仍为面向全国农村的综合性科普月刊, 1981 年扩大订户, 全国各地邮局均可订阅。