

分,四种拟除虫菊酯标样过柱的回收率均接近 100%。

3. 色谱条件 两种气相色谱条件以后一种较好。它不仅柱温和检测室温度较低,而且保留时间亦较短,适于大量样本的分析。我们亦曾试图改变前一种色谱条件,降低柱温和检测室温度,但当柱温和检测室温度降低 10℃ 时,则不仅保留时间变长,而且色谱图也不很理想。

上述方法虽然只对四种拟除虫菊酯在苹果和土壤中的残留分析进行了试验,但对于其它作物,可根据其含水量和所含杂质的不同,采用相应的提取剂(如乙腈,正己烷,石油醚,苯,1:1 丙酮石油醚混合液等)。改变柱层析条件,例如改变弗罗里硅土的含水量(弗罗里硅土用 1—5% 水脱活)和淋洗液(用 2% 丙酮石油醚或 20% 正己烷苯淋洗)。对于种

类更多的拟除虫菊酯杀虫剂的多残留分析,则应改变固定液的涂量比例,增加色谱柱的长度以便达到预期的目的。

参 考 文 献

- [1] 戴正文等,农药, 5, 9(1983).
- [2] 江苏农药研究所,农药, 4, 16(1983).
- [3] Abd El-Salam M. Marei et al., *J. Agric. Food Chem.*, **30**(3), 558(1982).
- [4] Braun, H. E. and J. Stanek, *J. A. O. A. C.*, **65**(3), 685(1982).
- [5] Chapman, R. A. and C. R. Harris, *J. of Chromatography*, **166**(2), 513(1978).
- [6] Luke, M. A. et al., *J. A. O. A. C.* **64**(5), 1187(1981).
- [7] Chapman, R. A. and H. S. Simmons, *J. A. O. A. C.*, **60**(4), 977(1977).
- [8] Ambrus, A. et al., *ibid.*, **64**(3), 733(1981).
- [9] Chapman, R. A. et al., *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **26**(4), 513(1981).
- [10] Baker, P. G. and P. Bottmley, *Analyst (London)*, **107**(1271), 206 (1982).

离子缔合型离子选择电极的研究

VI. 丁基黄原酸根电极的研制*

丰 达 明

(广州有色金属研究院)

丁基黄原酸钾(丁基黄药)是一种用途广泛的浮选药剂。选矿浮选工艺中,需要了解黄药浓度的变化,同时要监测废水中的黄药,但目前采用的萃取紫外光度法手续较繁。Kowal 等^[1]用乙基黄原酸银制成液膜黄原酸根离子选择电极可测定水中 $8 \times 10^{-6} M$ 以上的黄原酸盐。俞永庆^[2]利用银与黄原酸根的反应,用硫化银电极间接测定了废水中微量黄原酸盐,但这两种方法中硫离子都有干扰,而在某些浮选工艺流程中需加入硫化钠以促进氧化性矿的浮选,因而硫离子的干扰是必需考虑的。

本文报道一种用四(十二烷基)碘化铵为

活性材料制成的 PVC 膜丁基黄原酸根电极,对丁基黄原酸根的 Nernst 响应下限为 $6 \times 10^{-7} M$,可快速测定水中 0.1ppm 以上的丁基黄原酸盐。

一、主要仪器和试剂

901 型微处理机离子计(美国 Orion)

丁基黄原酸钾,株洲冶炼厂提纯品。

四(十二烷基)碘化铵,上海有机化学研究所提供。

* 本文前五报依次发表于:化学学报,**41**,371(1983);化学通报,(6),22(1983);分析化学,**11**,822(1983);分析化学,**12**,251(1984);化学通报,(3),15(1984)。

PVC 粉,上海天原化工厂产品,经热水浸提,真空干燥。

二、活性膜的制备与电极的组装

称取一定量季铵盐,按常规方法制成约 0.2 毫米厚的膜。内参比体系采用离子缔合型电极通用的内参比体系 $\text{Ag}-\text{AgCl}-\text{NaCl}$ (0.1M)^[3]。电极使用前在 10^{-2}M 丁基黄原酸钾溶液(含 0.01M 氢氧化钠)中浸泡 24 小时。测量时通过含 0.01M 氢氧化钠的 3% 琼脂盐桥与饱和甘汞电极相连。测定溶液中皆含 0.01M 氢氧化钠。

三、结果与讨论

1. 活性膜组成的研究

(1) 四种季铵盐的比较

由于丁基黄原酸盐不稳定并有恶臭,为了使电极用于其他黄原酸盐时更为方便,我们不采用将季铵盐萃取转型的通常做法,而用季铵盐的原型(碘化物)制成电极,使用前在丁基黄原酸盐溶液中浸泡活化。用四(十二烷基)碘化铵为活性材料的电极,在 10^{-2}M 丁基黄原酸盐溶液中浸泡 17 小时后,可得很好的响应曲线, Nernst 响应范围 $6 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}\text{M}$ (未试验更高浓度),斜率 60mV (图 1 中曲线 1),响应时间也较短。为了比较,将此季铵盐通过萃取转型为丁基黄原酸盐并制备电极,其性能并不优于上述采取浸泡活化的电极。

以三庚基十二烷基碘化铵、三辛基十二烷基碘化铵和三辛基十六烷基碘化铵按同样比例制成的电极,虽经 40 小时以上的浸泡活化,响应时间仍很长,其响应曲线除在丁基黄原酸根浓度大于 10^{-4}M 时与四(十二烷基)碘化铵的曲线接近重合外,在 $10^{-7} - 10^{-4}\text{M}$ 浓度区间均呈非 Nernst 响应(图 1 中曲线 2、3),可能是由于离子交换未达平衡。下述试验的电极皆以未经转型的四(十二烷基)碘化铵为活性材料,并皆采用浸泡活化的方法。

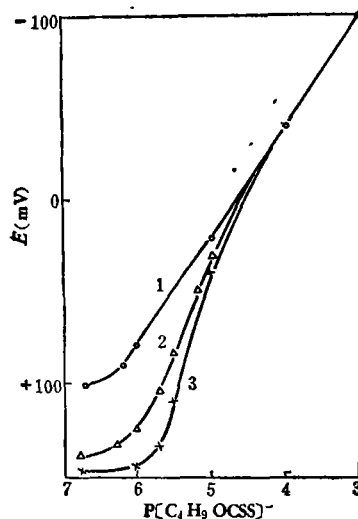


图 1 浸泡活化后的响应曲线

1. 四(十二烷基)碘化铵
2. 三庚基十二烷基碘化铵
3. 三辛基十二烷基碘化铵、三辛基十六烷基碘化铵

(2) 四(十二烷基)碘化铵含量的影响

改变四(十二烷基)碘化铵在活性膜中的含量,结果见表 1。最后选定的膜成分为:四(十二烷基)碘化铵 1%, 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 74%, PVC 25%。

表 1 四(十二烷基)碘化铵含量对电极性能的影响

含量(%)	线性下限(M)	检出限(M)	斜率(mV)	内阻(MΩ)
0.2	5×10^{-5}	5.6×10^{-6}	50	10.6
0.4	6×10^{-6}	1.3×10^{-6}	53	5.3
0.6	5×10^{-6}	1.1×10^{-6}	57	3.5
1.0	6×10^{-7}	2.4×10^{-7}	60	1.6
2.0	2×10^{-6}	4.4×10^{-7}	61	0.72

(3) 增塑剂的选择

以邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二壬酯、癸二酸二辛酯为增塑剂进行比较,结果以邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯最理想。在膜中添加 20—30% 的氯苯、硝苯十二烷醚或硝基苯,电极性能未见改善。

2. 电极性能的测试

(1) 选择性

用固定干扰法测定了在选矿废水中一些常见阴离子的选择系数,测定体系为 0.01 M 氢氧化钠。结果见表 2。

表 2 一些阴离子的选择系数

离 子	浓度 (M)	K_{ij}^{pot}
SO_4^{2-}	0.5	1.1×10^{-6}
PO_4^{3-}	0.5	3.0×10^{-6}
Cl^-	0.1	1.5×10^{-3}
SiO_3^{2-}	0.1	1.6×10^{-3}
S^{2-}	0.1	3.7×10^{-4}
NO_3^-	5×10^{-3}	1.1×10^{-3}

丁基黄原酸根浓度为 $10^{-6}M$ 时, 50 毫升溶液中 1 毫克 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 未见干扰。由于选矿废水中离子组成复杂, 测定实际试样时添加 EDTA。

(2) 电极的处理和记忆效应的消除

电极在测定浓度较大的试液后, 若只用水或氢氧化钠洗涤, 则当测定低浓度试液时有记忆效应。提高洗涤液酸度可消除记忆效应, 但酸度太高时, 电位发生漂移。经反复试验, 每测定一个试液后, 在 0.1N 硫酸中搅拌 2 分钟, 用水冲洗后, 再在 0.01M 氢氧化钠中搅拌。而后在 10^{-6} 和 $10^{-4}M$ 丁基黄原酸根溶液中反复测量 10 次, 单次测定的标准偏差分别为 1.1 mV 及 0.63 mV, 说明记忆效应已得到消除。

电极暂不用时, 应干保存, 使用前在 $10^{-2}M$ 丁基黄原酸盐中浸泡过夜。连续使用时, 可浸于 $10^{-4}M$ 丁基黄原酸根溶液中保存。测定前电极均需顺序在 0.1N 硫酸、水及 0.01M 氢氧化钠中清洗。

(3) 响应时间

电极经充分活化并在空白液中平衡后, 在 $1 \times 10^{-6}M$ 以下平衡时间 3—4 分钟, $1 \times$

$10^{-6}M$ 以上平衡时间 1—2 分钟。

3. 废水中黄药浓度的测定

用本电极对某选矿浮选工艺流程液及未经处理待排放废水中黄药浓度进行了测定。取水样 40 毫升, 加 0.1M 氢氧化钠 5 毫升, 0.25M EDTA 5 毫升。插入电极, 用格氏作图法测定其黄药浓度, 部份结果见表 3。

表 3 黄药浓度测定结果

试样	测得黄药浓度 (mg/l)			平均回收率 (%)
1	0.13	0.17	0.11	95
2	0.38	0.36	0.32	102
3	0.10	0.18	0.13	104

四、结 语

以四(十二烷基)碘化铵为活性材料, 邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯为增塑剂, 制成 PVC 膜丁基黄原酸根电极。在 0.01M 氢氧化钠介质中, 对丁基黄原酸钾(丁基黄药)的 Nernst 响应范围为 6×10^{-7} — $1 \times 10^{-3}M$, 斜率 60mV (25℃), 检出限 $2.4 \times 10^{-7}M$, 内阻约 2 兆欧。用此电极对选矿浮选工艺废水中的丁基黄药浓度进行了测定, 测定下限 0.1 ppm, 回收率 93—105%, 手续简便快速。此电极在相应的溶液中浸泡活化后, 也可用于测定其他黄原酸盐(如乙基黄原酸盐)。

致谢 本工作得到江西武山铜矿俞永庆, 上海有机化学研究所刘成樑及本院许世恭、陈诚之等同志的帮助, 谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Kowal, A., et al., *Chem. Anal.*, **26**, 441 (1981).
- [2] 俞永庆, 化学通报, (3)148(1982).
- [3] 丰达明, 分析化学, **12** 251(1984).