间接原子吸收法测定水中微量阴离子合成洗涤剂

徐通敏 徐伯兴 仝 威 方禹之
(华东师范大学化学系)

目前,阴离子合成洗涤剂(主要成份是十二烷基苯磺酸钠,简称 DBS) 用量正在不断增长,它不易被生物降解,从而将造成环境污染,烷基苯磺酸钠对人体的皮肤、血液、肝脏、电解质代谢都有一定危害,严重时对遗传也有不良影响. 此外对河川中的鱼类危害也很大. 所以对水中阴离子合成洗涤剂含量的分析正在引起重视.

目前,测定阴离子合成洗涤剂的推荐方法是亚甲基蓝比色法[1],该法干扰多,能与亚甲基蓝反应的物质均可使结果偏高,而且测定下限也较高. 近年,有人试用放射化学分析法[2]、高效液相色谱法[3]、离子选择性电极[4]、间接火焰及石墨炉原子吸收法[5-10]测定水中阴离子合成洗涤剂,但分离步骤繁琐、精密度较差、检出限高,所用仪器复杂、昂贵.本文用 DBS-$\alpha\alpha'$-联吡啶-Cu^{2+} 离子缔合物和甲基异丁基酮 (MIBK) 的萃取体系,用火焰原子吸收法进行测定,具有灵敏度高,干扰少,噪音低、方法简便等特点.

一、实 验 部 分

1. 试剂

DBS 贮备液 准确称取含量 90.0% 的 DBS (进口分装) 0.5556 g, 溶于少量水中,移入 500ml 容量瓶,用水稀释至刻度,配成 1mg/ml 的贮备液.

0.05 mol/l Cu^{2+} 溶液 由 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (A. R.) 溶于水直接配制成.

35.6×10^{-3} mol/l α、α'-联吡啶乙醇溶液 取分析纯 α、α'-联吡啶直接溶于无水乙醇 (A. R.) 配成.

23% NaCl 溶液 由 NaCl(A. R.) 溶于水配成.

甲基异丁基酮 (A. R.)

2. 仪器及仪器工作条件

310 型双光束原子吸收分光光度计 (上海分析仪器厂)

KY-1 型铜空心阴极灯 (上海电光器件厂)

pHS-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂)

仪器工作条件 波长 3248 Å; 狭缝 0.2 mm; 量程×I; 灯电流 8mA; 乙炔流量 1.0 l/min; 空气流量 5.0 l/min.

3. 定量操作步骤

取水样 150ml 于 250ml 分液漏斗中(其中 DBS 含量小于 0.6 ppm, 否则, 取样体积适当减少,并用水稀释至 150ml), 用 NaOH 调 pH 为 10.5, 加 23% NaCl 溶液 0.75ml, 5×10^{-3} mol/l Cu^{2+} 溶液 1.0 ml, 35.6×10^{-3} mol/l α、α'-联吡啶乙醇溶液 0.75 ml, 再加 5 ml MIBK, 振摇 1min, 静置 40min, 分去水相,小心地将毛细导管插入有机相,严格防止水相混入,将有机相直接喷入火焰,测定铜的含量,间接测定阴离子合成洗涤剂的含量.

二、结果和讨论

1. 萃取条件选择

(1) NaCl 用量的影响

所加入的 NaCl 主要是用作盐析剂和去乳化剂,提高萃取效率,使两相分层清楚. 对 25μg DBS 依上述定量操作步骤进行了 NaCl 用量的试验,结果见图 1. 由图 1 可见,NaCl 用量在 150—600 mg 之间萃取效果几乎相

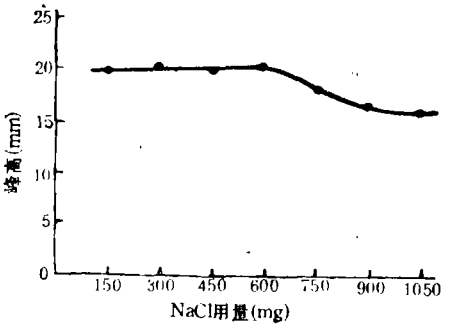

图 1　NaCl 用量的影响

同，这里选 NaCl 用量为 225 mg，即 23% NaCl 溶液 0.75ml.

(2) pH 的影响

对 25μg DBS 依上述步骤，在不同 pH 条件下进行了试验，结果(图 2) 表明，溶液 pH 为 10.5 时萃取效果最好.

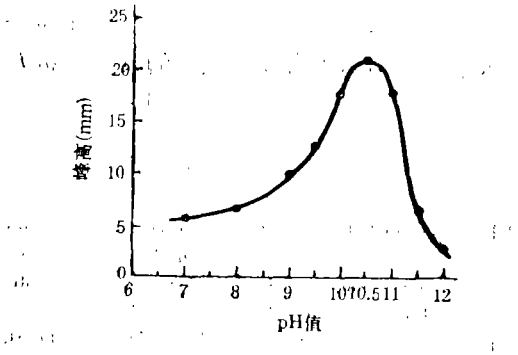

图 2　pH 的影响

(3) 振摇时间和静置时间的影响

被测液和有机溶剂在分液漏斗内被振摇的时间与萃取效果有关. 振摇 50s 以上，萃取效果几乎不变，这里取振摇 1min. 静置时间太短，不利于分层；太长，萃取效果有所降低，根据实验结果，静置时间取 40min.

2. 试剂加入量的影响

(1) Cu^{2+} 浓度的影响

对 25μg DBS 依上述定量操作步骤进行了 Cu^{2+} 浓度影响试验，结果(图 3)表明：整个水相中 Cu^{2+} 大于 3.3×10^{-5} mol/l 后，所得信号峰高几乎不变，因此在实际操作时，对 150ml 水样应加入 5×10^{-3} mol/l Cu^{2+} 溶液 1.0ml.

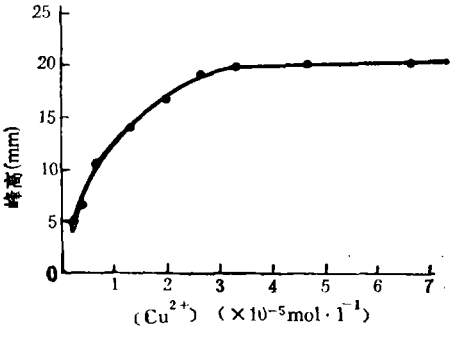

图 3　Cu^{2+} 浓度的影响

(2) α、α′-联吡啶浓度的影响

对25μg DBS 同样进行了 α、α′-联吡啶浓度的影响试验，整个水相中，联吡啶浓度大于 14.3×10^{-5}mol/l 以后，信号峰高几乎不变，因此，对 150ml 水样，可加入 35.6×10^{-3} mol/l α、α′-联吡啶乙醇溶液 0.75ml.

3. 标准曲线及线性范围

在 pH 10.5 时，用 150 ml 去离子水代替水样，加入不同量 DBS，依前述定量操作步骤，进行了线性试验，将测得信号峰高与DBS 浓度作标准曲线(图 4). 结果表明：线性范围为 0.01—0.6ppm.

4. 精密度及检出限

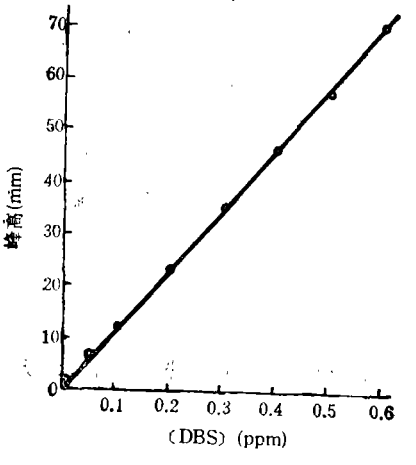

图 4　标准曲线

在 150ml 去离子水中，加入 45μg DBS，调 pH 10.5，按前述定量操作步骤，平行测定 10 次．结果见表 1.

表 1 精密度测定

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
测得 DBS (μg)	44.7	44.7	43.6	46.2	46.2	45.4	45.4	43.6	45.4	46.2

表 2 干扰离子试验

离子	干扰离子加入量 (μg)	DBS 发现量 (μg)	回收率(%)
Ca^{2+}	45000	47	104.4
Mg^{2+}	45000	43	95.6
Zn^{2+}	45000	46	102.2
Cd^{2+}	45000	51	113.3
Cr^{3+}	1575	44	97.8
Fe^{3+}	1125	44	97.8
I^-	4500	46	102.2
NO_3^-	450	50	111.1
HPO_4^{2-}	4500	49	108.9
SCN^-	450	48	106.7
CN^-	135	41	91.1
NO_2^-	4500	50	111.1
酚	450	51	113.3

标准偏差 $s=\sqrt{\frac{\sum_i (x_i-\bar{x})^2}{n-1}}=0.98$，变异系数为 2.2%，检出限为 0.004ppm.

5. 干扰离子的影响

在 150ml 水中加入 45μg DBS，按前述定量操作步骤，在水中分别加入不同量的各种干扰离子，进行干扰试验．由结果（表 2）可见，水中常见离子对本法干扰不大．

6. 水样实测及回收率

对不同水样中 DBS 进行实测，并用加入法进行了回收率试验，结果列于表 3 中．

表 3 水样测定及回收率

水样名称	DBS 加入 (ppm)	测得 DBS(ppm) 个别值	测得 DBS(ppm) 平均值	回收率(%)
淀山湖水	0.00	0.01 0.01 0.02	0.01	—
	0.20	0.22 0.21 0.21	0.21	100.0
校河水	0.00	0.03 0.02 0.03	0.03	—
	0.20	0.24 0.23 0.24	0.24	104.3
黄埔江水	0.00	0.12 0.13 0.14	0.13	—
	0.20	0.32 0.34 0.35	0.34	103.0

三、小 结

用本法测定水中微量阴离子合成洗涤剂，操作简便，结果令人满意．因此可作为一种水中微量阴离子合成洗涤剂的日常分析方法．

参 考 文 献

[1] American Public Health Association, et al., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, p. 600, p. 603, 14th Edn, American Public Health Association, Washington, 1976.

[2] Taylor, C. G. and Waters, J. *Analyst*. 97(1156), 533(1972).

[3] 姚守仁等，分析化学，**11**(11)，830(1983).

[4] 胡振元等，分析化学，**11**(10)，746(1983).

[5] 松枝隆彦等，分析化学(日)，**29**(11)，769(1980).

[6] 张焕明等，分析化学，**12**(2)，159(1984).

[7] Crisp, P. T., et al., *Anal. Chim. Acta*. **78**(2), 391 (1975).

[8] Kiyoshi Sawade, et al., *Talanta*, **30**(3), 155 (1983).

[9] Le Bihan, A., et al., *Anal. Lett.*, **10**(10), 759 (1977).

[10] Crisp, P. T., et al., *Anal. Chim. Acta*, **87**(1), 97 (1976).