

用燃烧法测定植物叶片中的氯、氟、硫*

郁梦德 余清发 颜其玉

(中国科学院华南植物研究所)

测定植物叶片内氯、氟、硫的含量,是指示环境污染程度和确定植物净化能力大小的主要手段之一。通常测定氯、氟、硫的方法操作都较烦琐,所需试样量也较多,一般都需干叶 10 克以上,而在人工熏气模拟试验和工厂盆栽试验中,由于供试的苗木小而少,采样就受到了很大限制,因此选择一种试样量少,操作简便、结果准确、又适应于大批样品分析的方法,为当前试验研究工作急需解决的问题之一。为此,我们参考了用燃烧法测定有机化合物中的卤素、硫的有关资料^[1,2,3,4,5,7],用于植物叶片中氯、氟、硫的测定,并用通常的测定方法进行了对比试验,分析结果较为满意,此法除了操作简便,样品用量少的优点外,不需烟柜设备,比一般测定方法可提高工效 2—3 倍。

设备:除了称量及滴定设备外,只需氧气钢瓶及 500 毫升的碘量瓶或具磨口塞的硬质三角瓶,瓶塞下端焊接 0.5—0.8 厘米的白金丝(亦可用 6% H_2O_2 淬火 3—4 次的镍铬丝或电热丝代替),下端弯成螺旋状或作成圈兰状,长短一般伸到瓶的中央位置(图 1)即可。

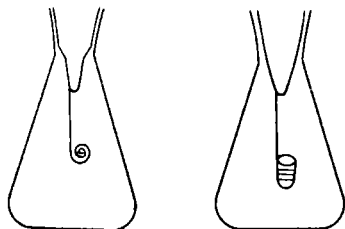


图 1

* 供试样品由孔国辉、敦惠修同志协助采集。

操作程序:将定量滤纸剪成约 2.5×3 厘米的小块,先按 1、2、3、4 顺序虚线折好(图 2),称取通过 60—80 目的试样,置于滤纸中央包折后紧夹在预先用酒精灯烧过的白金丝上,滤纸尾部要斜方向朝下,待测。

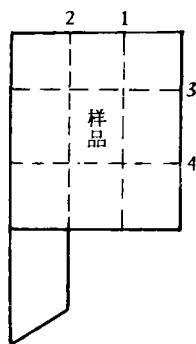


图 2

氯 的 测 定

一、原理

将试样放在充满氧气的三角瓶中燃烧分解,用 2% 氢氧化钠吸收液吸收分解出来的氯离子,用硝酸汞进行滴定,以二苯基卡巴腓为指示剂,测定其中氯的含量。

由于 $\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 \downarrow$ 生成难分解的氯化汞,当达到终点时,过量的 Hg 与指示剂二苯基卡巴腓生成紫红色的络合物。

二、试剂配制

1. 0.01N 硝酸汞:准确称取硝酸汞(GR) 1.75 克,溶于 25 毫升蒸馏水中,加 2 毫升硝酸,稀至 1000 毫升。如有沉淀应过滤,贮于棕色瓶中。如无硝酸汞,可用氧化汞(AR)

代替,称取(在105℃—110℃烘箱中干燥2—3小时)氧化汞1.5克,加1:1硝酸5毫升及少量水,溶解后移入1000毫升容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,贮于棕色瓶中。

硝酸汞浓度标定:吸取5毫升0.01N氯化钠标准液于100毫升三角瓶,加入1滴溴酚兰,用0.2N硝酸调到黄色,继续加入1毫升,再加10滴二苯基卡巴腴,用待标定的硝酸汞液滴定,从黄色变为淡紫红色即为终点。

2. 标准0.01N氯化钠液:取氯化钠(AR)于105℃烘箱烘2—3小时,冷却后,准确称取0.5845克,溶于1000毫升容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

3. 2%氢氧化钠(AR)

4. 0.2N硝酸:2毫升硝酸加200毫升无卤水。

5. 0.2%溴酚兰乙醇溶液:称取21.72毫克,加无水乙醇11.3毫升。

6. 无卤水:一般蒸馏水加少量氢氧化钠或硝酸银重蒸而得。

三、操作步骤

称取试样100毫克左右用滤纸(见图2)包好后紧夹在白金丝上,三角瓶中加入吸收液2%氢氧化钠6毫升和无卤水4毫升*,通

氧2分钟,点燃样品,使样品在三角瓶中燃烧,燃烧完毕后不断振摇三角瓶,并放置30—40分钟,打开瓶塞,用10毫升无卤水冲洗瓶塞、瓶壁及铂丝,加入1滴溴酚兰作指示剂,以1滴浓硝酸中和溶液呈浅兰色,用0.2N硝酸调到黄色,再加1毫升0.2N硝酸,加10滴二苯基卡巴腴指示剂,用标准硝酸汞滴定,溶液颜色由黄变为淡紫红色即为终点。

按同样方法进行空白分析。

四、计算

$$\text{氯(毫克/克)} = \frac{N(V_1 - V_2)35.5}{W}$$

式中N——硝酸汞的当量浓度;

V_1 ——滴定用去硝酸汞的体积(毫升);

V_2 ——空白滴定用去硝酸汞的体积(毫升);

W——植物样品的重量(克);

35.5——氯的毫克当量值。

五、燃烧法和水提法两种方法的比较

表1中所示方法的数据,比较一致,误差一般在0.2至2.21%之间,最大亦不超过5%,燃烧法的结果比水提法高,这说明水提法提取的氯没有燃烧法完全(有部分的氯残留于滤渣中)。所以用燃烧法测定植物叶片中的

表1 燃烧法和水提法的分析结果(单位:毫克/克)

植物名称	样品编号	燃烧法	水提法	绝对误差	相对误差(%)
印度榕	402	12.44	12.18	0.26	2.11
蝴蝶果(HCl车间南)	404	4.79	4.73	0.06	1.26
蝴蝶果(HCl车间北)	405	9.54	9.42	0.12	1.27
扁桃	407	8.19	8.04	0.15	1.85
牛乳树	409	14.64	13.98	0.66	4.61
海南红豆	412	8.07	8.06	0.01	0.12
高山榕	414	12.82	12.54	0.28	2.21
菩提榕	417	10.31	10.16	0.15	1.47
红背桂	420	9.99	9.51	0.48	4.92

表中数据均为三次重复的平均值,误差不超过5%

氯是可行的。

氟的测定^[6]

一、原理

样品燃烧后,分解出来的氟,被氢氧化钠吸收,生成氟化钠,用氟离子选择电极测定其

* 可预先按此比例混合好,一次加入10毫升。

电位值,根据标准曲线求出样品的含氟量。

二、试剂配制

1. 离子强度缓冲剂 [0.68M 硝酸钠(AR) —0.03% 柠檬酸钠(AR)溶液]: 称取 57.8 克硝酸钠和 0.3 克柠檬酸钠,溶于加有 57 毫升冰醋酸的 500 毫升的重蒸水中,用 5M 氢氧化钠溶液调节 pH 值至 5.25 最后加重蒸水至 1 升,贮于聚乙烯的瓶中。

2. 0.2% 氢氧化钠溶液: 称取 2.0 克氢氧化钠(AR)溶于 1 升重蒸水中。

3. 5M 氢氧化钠溶液: 称取 200 克氢氧化钠(AR),溶于 1 升重蒸水中。

4. 氟化钠标准溶液: 准确称取 2.2100 克氟化钠 (AR) (120℃ 烘干 2 小时),溶于重蒸水中,移入 1000 毫升容量瓶中,定容至刻度。此溶液 1 毫升相当于 1 毫克的氟的标准

溶液,另再准确吸取此溶液 10 毫升于 100 毫升容量瓶中,稀至刻度,即得 1 毫升为 0.1 毫克氟的标准溶液。两种溶液均贮于聚乙烯瓶中。

三、操作步骤

1. 标准曲线的制备: 用 pH S-2 型酸度计,将氟离子选择电极*和 232 型甘汞电极连接好,根据表 2 分别依次将不同浓度的氟标准液,重蒸水和离子强度缓冲剂注入于 60 毫升的烧杯中,放一粒磁性搅拌棒**,将烧杯放在磁力加热搅拌器上,将电极插入被测溶液中,搅拌 10 分钟,于静止状态读取电位值(毫伏),如待测样品含氟量大于表 2,可根据需要另行配制。

用半对数坐标纸(又称单对数计算纸),以其普通格度为纵坐标,表示电位值(毫伏)。

表 2 不同浓度的氟标准液的配制

编号	溶液中总氟量 (毫克)	标准溶液(毫升)		重蒸水(毫升)	离子强度缓冲剂 (毫升)	总体积(毫升)
1	0.01	0.1 毫克/毫升	0.1	9.9	10.0	20.0
2	0.02		0.2	9.8	10.0	20.0
3	0.05		0.5	9.5	10.0	20.0
4	0.1		1.0	9.0	10.0	20.0
5	0.2	1.0 毫克/毫升	0.2	9.8	10.0	20.0
6	0.5		0.5	9.5	10.0	20.0
7	1.0		1.0	9.0	10.0	20.0

对数格度为横坐标,表示浓度,绘制标准曲线。

2. 样品的测定: 称取样品 0.1 克左右于定量滤纸中,包好后夹于白金丝上。吸取 15 毫升 0.2% NaOH 溶液于三角瓶中,通氧 2 分钟点燃样品烧毕后,不断振摇瓶子,放置 30—40 分钟,至瓶内无烟雾时,打开瓶塞,吸取 10.0 毫升吸收液,置于 50 毫升的烧杯中,加入 10.0 毫升离子强度缓冲剂,与制备标准曲线的步骤一样测定其电位值毫伏。

四、结果计算

从标准曲线上查出 10.0 毫升的含氟量后,按下式进行计算。

$$\text{氟(毫克/克)} = \frac{C \times \frac{V_1}{V_2}}{W}$$

式中 C——待测液的含氟量(毫克)

V_1 ——样品制备成溶液的总体积(毫升)

V_2 ——待测溶液的体积(毫升)

W——样品的重量(克)

五、燃烧法与干灰化法两种分析方法的比较

从表 3 中数据看出,两种分析方法的结果基本一致,其误差不超过 5%。燃烧法的分析结果稍高于干灰化法,干灰化法结果偏低可能是由于干灰化时的温度过高,引起部分氟的损失所致。我们认为用氧瓶燃烧法提取

* 上海电真空研究所生产

** 将 2 厘米长的 10 号铁丝套上聚乙烯管,两端用烙铁热熔密封。

氟,再以选择性氟电极测定氟,可适用于大批样品分析。

表 3 两种分析方法的比较 (单位: 毫克/克)

编号	植物名称	燃烧法	干灰化法
103	狗 牙 根	1.28	1.09
113	蒲 葵	0.88	0.58
116	蒲 葵	0.23	0.20
121	蟋 蟀 草	2.81	2.36
138	马 尾 松	0.12	0.11

表中数据均为三次重复的平均值,误差不超过 5%

硫 的 测 定

一、原理

样品燃烧后,分解出来的硫被过氧化氢氧化生成硫酸根,用氯化钡或过氯酸钡滴定生成硫酸钡, $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ 多余的钡与钍指示剂作用生成纁红色络合物。

二、试剂的配制

1. 0.01N 氯化钡: 称取氯化钡 (AR) 约 1.05 克,溶于 1000 毫升重蒸水中。

2. 0.01N 硫酸镁标准液: 准确称取硫酸镁 (AR) 1.2325 克溶解后,移入 1000 毫升容量瓶,加重蒸水至刻度。

3. 1:4 过氧化氢: 1 份 30% 过氧化氢溶于 4 份重蒸水中。

4. 钍指示剂水溶液 (0.2%): 称钍试剂 [2-苯肼酸钠-(1-偶氮-1)-2-羟基萘-3,6-二磺酸钠] 40 毫克,溶于 20 毫升重蒸水中。

5. 0.01% 次甲基兰指示剂: 称该指示剂 10 毫克溶于 100 毫升重蒸水中。

6. 氯化钡浓度标定: 用吸管吸取 5 毫升 0.01N 硫酸镁标准液,加 95% 乙醇 20 毫升,2 滴钍指示剂,1 滴过氯酸,1 滴 0.01% 次甲基兰,以 0.01N 氯化钡溶液滴定,至溶液呈纁红色即为终点。根据公式 $NV = N'V'$ 计算出氯化钡的当量浓度。

三、操作步骤

称取 0.1 克植物样品于滤纸中,包好后紧夹于白金丝上,三角瓶中加入重蒸水 5 毫升,

过氧化氢(1:4)0.5 毫升,通氧 2 分钟后,点燃滤纸包尾部,立即插入三角瓶中燃烧,烧毕振摇瓶子,放置 30—40 分钟,至瓶内无烟雾时,打开瓶塞,用 95% 乙醇 20 毫升冲洗瓶塞,瓶壁及白金丝,加入 1 毫升 0.01N 硫酸镁标准液*,加 2 滴钍指示剂,1 滴过氯酸,1 滴 0.01% 次甲基兰,使 pH 调至 2.5—4,用 0.01N 氯化钡滴定,溶液颜色由浅黄色变为浅纁红色即为终点。

按同样方法进行空白测定。

四、计算

$$\text{硫(毫克/克)} = \frac{N(V_1 - V_2)16.03}{W}$$

式中 N ——氯化钡的当量浓度。

V_1 ——测定样品时用去氯化钡的体积 (毫升数)。

V_2 ——空白测定时用去氯化钡的体积 (毫升数)。

W ——植物样品的重量(克)

五、燃烧法与湿灰化法两种方法比较

表 4 两种测定方法的比较 (单位: 毫克/克)

植物名称	采样时间	燃烧法 (76年9月分析)	湿灰化法 (77年9月分析)
油 茶	进厂前	2.32	2.61
	进厂半个月	3.14	3.96
	进厂两个月	6.85	7.56
牛乳树	进厂前	2.78	3.37
	进厂半个月	3.36	4.50
	进厂两个月	7.52	8.74
高山榕	进厂前	0.69	1.10
	进厂半个月	1.85	2.55
	进厂两个月	5.05	5.68
散尾葵	进厂前	2.91	3.59
	进厂半个月	4.31	4.39
	进厂两个月	5.28	5.86
鸡蛋花	进厂半个月	4.86	4.80
	进厂两个月	10.39	9.58

表中数据为三次重复的平均值,误差不超过5%。

根据表 4 中的分析数据,燃烧法的结果

* 因为空白测定时滴定终点不明显,故统一加入 1 毫升过氯酸标准液。

玻璃碳汞膜电极阳极溶出法测定 头发中的铜、铅和镉

李 建 人 王 曙

(兰州大学化学系)

玻璃碳汞膜电极阳极溶出法是一种测定痕量金属简便和高灵敏度的方法,在环境科学中广泛应用^[1-3]。测定生物样品和自然环境中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 。目前多以 KNO_3 (0.1N)^[2]、 KCl (0.1N) 和 HCl (0.02N)^[3]、 NH_4Cl (0.1N)^[3] 等作为底液。本文试验了以邻苯二甲酸氢钾为底液测定 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , 峰形良好,并具有空白及残余电流小,溶液酸度易控制 (pH 维持在 4 左右)^[4] 等优点。头发样品常常用 HNO_3 - HClO_4 分解,但蒸发到冒 HClO_4 白烟时,滴加几滴 30% H_2O_2 ,则样品分解速度大大加快。

一、仪器和试剂

用国产 883 型笔录式极谱仪,扫描速度均为 0.33 伏/分,自行改装搅拌器,转速 1200 转/分。自制玻璃碳电极,以 Ag/AgCl 电极

为参考电极,用 KCl 饱和溶液作盐桥。电极处理方法见前文。

邻苯二甲酸氢钾饱和溶液,用分析纯试剂配制; Hg^{2+} 溶液, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 及 Cd^{2+} 标准溶液,均用纯金属配制; KCl 饱和溶液,用棕色玻璃器皿提纯^[5]; HCl 、 HNO_3 、 HClO_4 均用特纯试剂; H_2O_2 (30%)、 HBr 用分析纯试剂。全部实验过程使用二次蒸馏水。

氮气通过装有铜屑的管式炉除氧,温度约 500℃,并经过 KMnO_4 、浓 H_2SO_4 和水洗涤后使用。

二、条件试验

1. 电极的重现性

电极的重现性见表 1,表中数据均系第二次溶出峰高,下同。

2. 峰高与底液浓度、汞离子浓度和电解

参 考 文 献

- [1] 陈耀祖编,半微量有机分析,275—278 页高等教育出版社 1965 年。
- [2] 胡振元,化学通报,7, 31 (1959)。
- [3] 余仲建,谢粤忠,化学通报,5, 43 (1964)。
- [4] 王玫馨,化学世界,2, 82 (1959)。
- [5] 中国医学科学院药物研究所编,中草药有效成份的研究 (第一分册),134—144 页人民卫生出版社,1972 年。
- [6] 上海市劳动卫生职业病防治院,分析化学,5, 367 (1975)。
- [7] Chris, C. Y. Chan, Anal. Letters, 8 (9), 655 (1975)。

偏低,但从不同时期采集的样品来看,两者的规律性一致,其含硫量均随进厂时间的增加而增高。另外我们用含硫量为 14.02% 的有机化合物(蜈蚣畏)进行了测定比较,燃烧法所得结果为 14.4%,湿灰化法为 13.24%,因此,我们认为用燃烧法测定植物叶片中的含硫量是可行的。至于植物叶片中的含硫量比湿灰化法低的原因,有待进一步研究。