

高温石墨炉原子吸收法测定钼

——用 N-苯甲酰-N-苯基羟胺萃取预富集

倪哲明 金龙珠 吴漆尘

(中国科学院环境化学研究所)

火焰原子吸收法测定钼的灵敏度较差,低含量的钼需用无火焰原子吸收法。目前有关的报导尚不多。已见于文献的有海水、植物、岩石中钼的测定^[1-3]。海水中钼预先用对氨基纤维素富集,但淋洗较费时,需三小时以上。植物样品用灼烧法驱除有机基体,灼烧时间需五小时。本工作报告用 N-苯甲酰-N-苯基羟胺的氯仿溶液从酸性溶液中萃取钼,继用氨水反萃取后,用 HGA-72 型高温石墨炉原子化器测定。经萃取后钛、铁、铜和镍等金属离子均已分离;加入氟离子后,可消除浓度为上百倍以上的钨的干扰。方法简便,可测定每升水中 10^{-6} — 10^{-7} 克钼。粮食和土壤样品经湿法酸分解后,分别测得每克中含钼 10^{-7} 至 10^{-8} 克和 10^{-6} 至 10^{-7} 克。

1. 仪器 Perkin-Elmer 503 型双光束原子吸收分光光度计,附 72 型高温石墨炉原子化器及 056 型记录仪。

钼空心阴极灯

不锈钢针注射器: 100 微升

2. 试剂

(1) 钼标准溶液: 准确称取 0.184 克钼酸铵 $\text{NH}_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 溶于温热的去离子水中,稀释至 100 毫升,即得每毫升含有 1000 微克钼的标准溶液。由此溶液逐级稀释至 5 微克/毫升和 0.5 微克/毫升钼。

(2) N-苯甲酰-N-苯基羟胺—氯仿萃取液:

0.5 克 N-苯甲酰-N-苯基羟胺 (以下简

称 BPHA) 溶于 100 毫升氯仿中,得到 5 毫克/毫升的 BPHA-氯仿萃取液。

(3) 1:1 氨水反萃取液: 由等体积的浓氨水 (比重 0.86) 与去离子水混合配制成。

所用试剂均为分析纯。

3. 工作条件的选择

波长——3133 埃;光谱通带——7 埃;灯电流——15 毫安;干燥温度——105℃;干燥时间——45 秒;灰化温度——1350℃;灰化时间——30 秒;原子化温度——2660℃;原子化时间——7 秒;空烧温度——2660℃;空烧温度——7 秒;进样体积——50 微升;记录仪档——5 毫伏;氩气流量(原子化阶段通气)——1.7 升/分,不用氩灯扣背景。

钼是难挥发元素,灰化温度高至 1900℃ 灼烧 30 秒仍无损失。考虑到过高温度影响石墨管的使用寿命,我们选用 1350℃。钼的原子化温度随电源电压的升高而增高。我们以 HGA-72 型石墨炉电源所能达到的最高温度 2660℃ 作为原子化温度,电源电压控制在 390 伏。每次测定后,空烧以消除钼的“记忆”效应。

4 标准曲线

于数个 10 毫升容量瓶中分别加入 0.25—2.0 微克不同量的钼,并用去离子水稀释至刻度。得到 0.025—0.20 微克/毫升的标准系列。按照上列条件进行测定,所得结果示于图 1 (a、b)。我们在实验中找出当溶液的 pH 值小于 5 时,不锈钢针管对钼有吸附

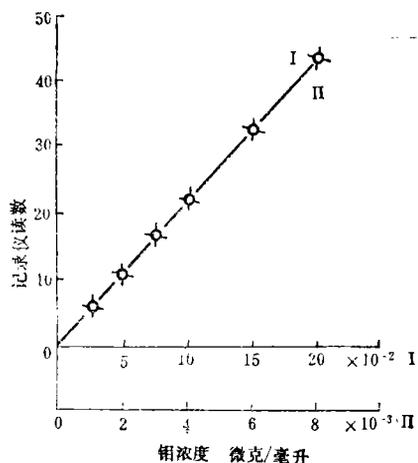


图 1a 标准曲线及工作曲线

I(-o-): 直接测定的标准曲线

II(-x-): 经 BPHA 萃取和氨水反萃取后之工作曲线

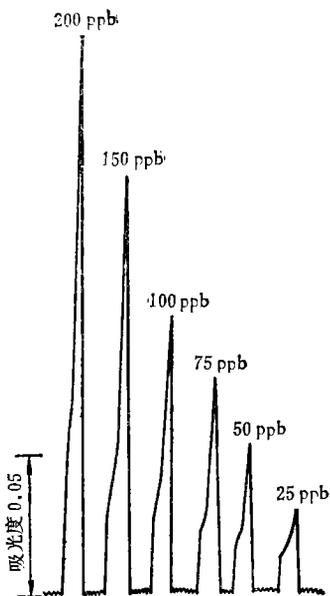


图 1b 铅标准曲线的原子吸收峰

作用,稀氨水(pH 10)能把铅转化成铅酸盐形式,使被吸附的铅解脱。为避免铅的吸附,在每 10 毫升标准溶液中加入 0.1 毫升 1:1 氨水。

5 用 BPHA 萃取铅:

从图 1 可见,无焰法原子吸收可直接测定每升水中 10^{-5} — 10^{-4} 克铅。但当水样中铅含量低于此量时,需要预先富集。我们用

BPHA- CHCl_3 溶液萃取酸性溶液中的铅,由于氯仿表面张力小,当直接进样时易在石墨管中流向两端,致使吸收值减低,故用氨水(1:1)反萃取有机层中的铅,然后进样。实验证明用 1:1 氨水能定量反萃取铅。

6 水相酸度对萃取铅的影响:

于数个 100 毫升分液漏斗中加入 50 毫升去离子水,0.10 微克铅与不同量的盐酸或硫酸,混合后加入 5 毫克/毫升 BPHA- CHCl_3 溶液 5 毫升,剧烈振荡 2 分钟,静置分层,将氯仿层转入经干燥的 10 毫升离心管内,加入 2 毫升 1:1 氨水反萃取 2 分钟。离心使两相分层,用注射器取上层水溶液 50 微升注入石墨管中进行测定。铅的吸光度与盐酸及硫酸浓度的关系示于图 2。盐酸浓度为 0.25—6.0N,硫酸浓度为 1.0—8.0N 时萃取完全,更高的酸浓度试验未做。测定水样中铅时可用 0.5N 盐酸介质;分析粮食样品时,需用硝酸、硫酸分解样品,故取 6N 硫酸介质。

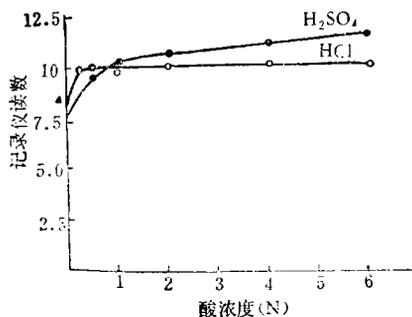


图 2 铅吸光度与酸浓度的关系

7. BPHA 用量对萃取铅的影响:

在 50 毫升 0.5N 盐酸或 6N 硫酸介质中加入 0.10 微克铅,用 5 毫升含有不同浓度的 BPHA-氯仿溶液按上述萃取后测定。每毫升氯仿中含 1—20 毫克 BPHA,即能从 0.5 N 盐酸中将铅盐萃取完全;2.5—15 毫克 BPHA 能从 6N 硫酸中完全萃取铅。实验中取 5 毫克/毫升的 BPHA 氯仿溶液作为萃取液。

8 工作曲线:

在 50 毫升水中加入 0.05—0.40 微克铅

表 1 共存离子的干扰 (加入钼量 0.05 微克/毫升)

元 素	化 合 物	加入量(倍)	测得钼(微克/毫升)	备 注
Al ³⁺	AlCl ₃ · 6H ₂ O	1000	0.050	预先用 500 毫克抗坏血酸还原, 经 BPHA 萃取分离后允许 25000 倍铁存在.
Si ⁴⁺	Na ₂ SiO ₃	1000	0.048	
Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃	1000	0.050	
K ⁺	KCl	1000	0.052	经 BPHA 萃取分离后干扰消除.
Na ⁺	NaCl	1000	0.050	
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000	0.050	
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	1000	0.052	
Mn ²⁺	MnCl ₂	1000	0.050	
Ti ⁴⁺	TiCl ₄	400	0.037	
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	400	0.050	
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	400	0.050	
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂	400	0.050	
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	400	0.055	
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	400	0.050	经 BPHA 萃取分离后干扰消除.
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	400	0.057	经 BPHA 萃取分离后干扰消除.
V ⁵⁺	Na ₂ VO ₄ · 10H ₂ O	400	0.057	经 BPHA 萃取分离后干扰消除.
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	300	0.049	50 毫升水相中加入 120 毫克氟离子不影响 BPHA 萃取钼
PO ₄ ³⁻	Na ₂ HPO ₄	300	0.049	
F ⁻	NH ₄ F	40	0.050	
W ⁶⁺	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	100	0.033	预先用 120 毫克氟离子掩蔽, 经 BPHA 萃取分离后, 干扰消除.

(即水中含有 1—8ppb 钼), 按上述操作得到工作曲线示于图 1 (a), 与直接测定的曲线相比较, 萃取富集后钼的测定灵敏度提高 25 倍, 若取水相体积为 250 毫升时, 灵敏度可提高二个数量级.

9 共存离子的干扰:

表 1 列出了 20 种元素对直接测定钼的干扰影响, 1000 倍量的钠、钾、硅、铝、钙、镁与锰以及 400 倍的镉、铅、锌和铬等均不干扰. 镍、钒和铜使结果偏高约 10%, 钛有抑制作用, 经 BPHA 萃取分离后, 以上元素的干扰可消除. 萃取前加抗坏血酸还原铁, 可允许 25,000 倍铁存在.

钨的干扰较严重, 其含量为钼量的 100 倍时即对钼有抑制效应, 使结果偏低 30%, 可能是由于钼与钨形成了难挥发的合金^[4]. 钨难以挥发, 一旦留在石墨管中将继续对钼产生抑制作用^[5], 使测定无法进行. 氟离子

能络合钨^[6], 在萃取前于 50 毫升水相中加入 120 毫克氟离子可掩蔽 10 微克钨, 而 0.1 微克钼仍萃取完全.

10. 水样中钼的测定结果

取 50 毫升水样于 100 毫升分液漏斗中, 加入 1:1 盐酸 4 毫升 (取水样 250 毫升时加入 1:1 盐酸 21 毫升), 操作步骤如上述, 测得钼的结果列于表 2. 水样中钼有可能以有机化合物或不溶性的形式存在, 故取另一份相同水样用酸处理. 按钼含量大小取 50 至 250 毫升水样于烧杯中, 加入 8 毫升浓硫酸, 在电热板上加热蒸发至小体积后加几滴硝酸, 继续热至硫酸冒烟, 冷却, 用少量去离子水洗烧杯壁, 重新加热至硫酸冒烟, 冷却后, 用去离子水洗烧杯壁多次, 水相并入分液漏斗内, 最后总体积为 50 毫升, 以 5 毫升 BPHA-氯仿溶液萃取, 操作如上. 从表 2 可见所取的水样经酸处理后与直接萃取的结果相符, 方法

表 2 水样分析结果

样 品	取样体积(毫升)	测得钼量(微克/升)			钼的回收率(%)	
		本方法		极谱法		
035号水样	50	1.3	1.1*	1.5	95	100*
自来水	50	1.5	1.8*	1.5	95	112*
湖水	250	0.4	0.5*	—	—	—
海水 ₁	10	10	9.4	9.8	110	107
海水 ₂	10	9.7	10.3	9.0	113	110*

* 经酸预处理

表 3 粮食分析结果

样 品 号	粮食种类	称样重(克)	测得钼量(微克/克)			钼的回收率(%)	
			本方法		极谱法		
1	玉米	0.200	0.43	0.48	0.42	119	90
2	地瓜干	1.00	0.06	0.06	0.06	95	95
3	小麦	0.100	0.62	0.57	0.42	97	106
4	小麦	0.100	0.42	0.37	0.39	93	95
5	早稻	0.100	0.87	0.89	0.91	101	96
6	高粱	0.500	0.06	0.06	0.06	87	102
7	早稻	0.100	0.72	0.69	0.72	92	93

表 4 土壤分析结果

样 品	称样重(克)	测得钼量 微克/克			钼回收率%	
		本方法		极谱法		
1	0.050	2.0	2.0	1.8	120	125
2	0.100	0.77	0.80	0.95	109	110
3	0.250	0.36	0.38	0.35	92	—
4	0.500	0.40	0.32	—	90	110
5	0.050	1.0	0.94	1.2	105	95
6	0.100	0.55	0.54	0.64	108	115
7	0.100	0.47	0.46	0.54	100	—
8	0.050	1.1	1.2	0.99	120	92

可测每升水样中 10^{-7} — 10^{-6} 克钼。对同一份含钼量为 2.44ppb 的水样平行测定 10 次的相对标准偏差为 4.9% (2.44 ± 0.12 ppb)。

11 粮食中钼的测定

按粮食中不同钼的含量,准确称取 0.100—1.00 克已研细的样品于 50 毫升锥形瓶中,用少量去离子水润湿样品后,加入 3—5 毫升硝酸,电炉上低温加热并保持微沸状态,待反应缓和后,再添加 1 毫升高氯酸及 3

毫升硫酸,摇匀,加热至硫酸冒烟。冷却,此时样品已分解完全。用去离子水冲洗锥形瓶内壁,重新加热至硫酸冒烟,再加入去离子水重复操作一次将溶液中硝酸赶尽。冷却后,往锥形瓶中依次加入约 20 毫升去离子水与 10 毫升 1:1 硫酸,转入分液漏斗中,用 10 至 20 毫升水冲洗锥形瓶内壁,然后并入分液漏斗。按上述操作步骤进行萃取分离和测定。样品分析结果列于表 3。数据与极谱法测得

的相符。钼的回收率为 87—110%。

12. 土壤中钼的测定

根据土壤中钼的含量,准确称取 0.050 至 0.500 克已研细的样品于 50 毫升锥形瓶中,用少许去离子水润湿样品,再用硝酸—高氯酸—硫酸处理(操作步骤同粮食样品),待硫酸冒烟、硝酸赶尽后冷却,往锥形瓶内加去离子水约 10 毫升,摇匀,样品溶液经定量滤纸过滤以除去白色硅酸沉淀,滤液接于已盛有 10 毫升 1:1 硫酸的 50 毫升分液漏斗中,用水洗锥形瓶内壁及沉淀,洗液并入分液漏斗内,最后水相总体积为 50 毫升,硫酸浓度为 6 N。继而以 BPHA-氯仿溶液进行萃取,操作如上述。分析结果示于表 4,与极谱法测定结果相符。钼的回收率为 90—

125%。

注:水,土壤和粮食中钼的极谱法结果由陆毅仑同志提供,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Muzzarell, R. A. A. and Rochatti, R., *Analyt. Chimica Acta*, **64**, 371 (1973).
- [2] Henning, S. and Jackson, T. L., *At. Absorption Newslett.*, **12**(4), 100 (1973).
- [3] Schweizer, V. B., *At. Absorption Newslett.*, **11**(6), 137 (1975).
- [4] Sturgeon, R. E. et al., *Anal. Chem.*, **18**(12), 1792 (1976).
- [5] Johnson, D. J. and West, T. S., *Anal. Chim. Acta*, **66**, 171 (1973).
- [6] 倪哲明,朱仲芬,梁树权, *化学学报*, **29**(4), 249 (1967).

水中苯胺类化合物的分光光度测定法

慈 云 祥

(北京大学化学系)

低含量苯胺类化合物的比色测定常采用重氮偶合比色法。苯胺类化合物在酸性介质加亚硝酸钠重氮化后,可以用酚类为偶合剂,偶合显色反应常在碱性介质进行^[1];以苯胺类为偶合剂,偶合显色反应在酸性介质进行^[2-4]。芳胺类偶合剂中以 N-(1-萘基)-乙二胺和 N-(1-萘基)-N-二乙基丙基二胺等灵敏性更好^[5]。我们选用 N-(1-萘基)-乙二胺为偶合剂,以苯胺为代表进行条件试验。

一、试剂及仪器

1. 苯胺标准溶液:用苯胺配成 0.10 毫克/毫升和 10.0 微克/毫升标准溶液 (0.1 N HCl 溶液)。

2. KHSO₄ 固体粉末: 100 克 KHSO₄ 加 1 克 KBr 研成粉末。

3. Na₂CO₃ 固体粉末。

4. 亚硝酸钠: 5% 的水溶液。2.5% 的 NaNO₂-NaCl 粉末 (2.5 克 NaNO₂ + 97.5 克 NaCl 研成粉末)。

5. 氨基磺酸铵: 2.5% 水溶液。25% 的 NaCl 粉末 (25 克氨基磺酸铵 + 75 克 NaCl 研成粉末)。

以上试剂皆为二级。

6. N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐 (简称 NEDA): 2% 的水溶液。10% NEDA-NaCl 粉末 (10 克 NEDA + 90 克 NaCl 研成粉末)。

7. 聚己内酰胺粉末: 100 克聚己内酰胺纤维(剪短)溶于 600 毫升冰醋酸中 (60°C)。冷却、过滤,用蒸馏水洗至中性,晾干后在 60°C 烘 2 小时,研成粉末。

8. 聚己内酰胺纤维脱色管: 直接装入玻