

研究报告

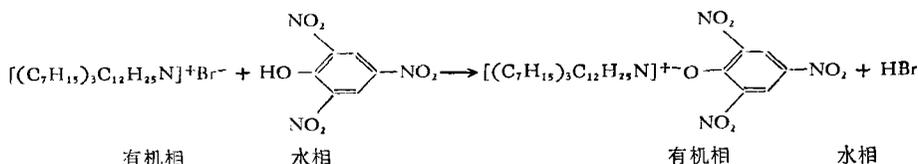
水中痕量苦味酸的萃取分光光度法测定

胡振元 钱锡兴 陈菊珍

(中国科学院上海有机化学研究所)

用萃取分光光度法测定水中苦味酸的含量已有一些报道^[1-3], 但对于 0.1 毫克/升含量的测定到目前为止尚未见有适当的方法。我们利用三庚基十二烷基溴化铵与苦味酸生

成离子对缔合物的性质, 以有机溶剂 1, 2-二氯乙烷萃取, 用分光光度法测定水中痕量的苦味酸:



三庚基十二烷基苦味酸铵在 1, 2-二氯乙烷中于 380 nm 波长处呈现苦味酸根离子的特征最大吸收, 此吸收光谱可作为苦味酸的定性根据, 在最大吸收处之吸光值在水相苦味酸浓度为 0.05—0.80 毫克/升范围内服从比耳定律。水相的 pH 在 2—12 范围内时对萃取没有影响, 水相中一些可能共存的无机离子如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等, 在一般情况下, 对苦味酸萃取测定没有干扰。此方法可以作为测定地面水中痕量苦味酸的一种常规分析方法, 如生产苦味酸或以苦味酸为原料的工厂周围的地面水、井水以及工厂的饮用水, 它可作为污染情况的监测手段。本法的标准偏差 ± 0.01 毫克/升, 回收率在 90% 以上。

实 验 部 分

一、仪器

紫外及可见分光光度计

二、试剂

三庚基十二烷基溴化铵、三庚基十二烷基碘化铵(含量 95% 以上)由我所二室袁群

同志提供。

苦味酸 在乙醇中两次重结晶的精制品

2, 4-二硝基苯酚、2, 6-二硝基苯酚、对-硝基苯酚 化学纯试剂。

1, 2-二氯乙烷 分析纯试剂。

三、实验操作

在 60 毫升的分液漏斗中加入蒸馏水和浓度为 2.0 毫克/升苦味酸标准溶液, 使总体积为 20 毫升, 苦味酸浓度为 0.05—0.80 毫克/升, 然后加入 5 毫升浓度为 $5 \times 10^{-4}M$ 的三庚基十二烷基溴化铵的 1, 2-二氯乙烷有机溶液, 振摇一分钟, 静置分层后把有机相转移到一厘米石英比色槽中, 用空白试验的有机相作参比, 在 380nm 波长处测定吸光值。

结 果 和 讨 论

一、吸收光谱

三庚基十二烷基苦味酸铵在 1, 2-二氯乙烷中的吸收光谱见图 1。1, 2-二氯乙烷中三庚基十二烷基溴化铵的浓度是 $5 \times 10^{-4}M$, 曲线 I 是三庚基十二烷基溴化铵在 1, 2-二氯乙烷中的吸收光谱, 曲线 II 是水相中含 0.8

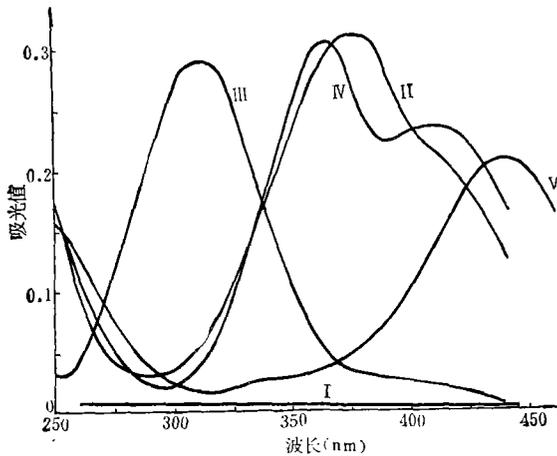


图 1 硝基苯酚离子(铵盐)的吸收光谱
(溶剂: 1, 2-二氯乙烷)

I. $[(C_7H_{15}), C_{12}H_{25}, N]^+ Br^-$ (浓度 $5 \times 10^{-4} M$):



II. $[(C_7H_{15}), C_{12}H_{25}, N]^+ - O -$ Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1

(苦味酸水溶液 0.80 毫克/升);

III. $[(C_7H_{15}), C_{12}H_{25}, N]^+ - O -$ Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1



IV. $[(C_7H_{15}), C_{12}H_{25}, N]^+ - O -$ Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1



V. $[(C_7H_{15}), C_{12}H_{25}, N]^+ - O -$ Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1



毫克/升苦味酸时有机萃取相的吸收光谱, 在 380nm 波长处有最大吸收峰, 与 G. Cunningham^[6] 报道的苦味铵在乙醇中的最大吸收峰一致。这是苦味酸铵离子对络合物中苦味酸根离子的特征吸收。曲线 I 表明浓度为 $5 \times 10^{-4} M$ 的三庚基十二烷基溴化铵在此波长处吸收很小。

二、三庚基十二烷基溴化铵的浓度对萃

取的影响。

1,2-二氯乙烷中三庚基十二烷基溴化铵的浓度控制着水相中苦味酸生成可萃取的离子对缔合物。以含 0.50 毫克/升苦味酸的水溶液, 用不同浓度的三庚基十二烷基溴化铵的 1,2-二氯乙烷有机溶液进行萃取, 测定相应的吸光值, 结果列于表 1。

从表 1 可知, 三庚基十二烷基溴化铵浓度为零时, 1, 2-二氯乙烷对苦味酸没有萃取, 随着三庚基十二烷基溴化铵浓度的增加, 吸光值逐渐上升, 浓度达到或大于 $5 \times 10^{-3} M$ 时, 吸光值就为恒值。根据化学结构可知此季铵和苦味酸是生成分子比为 1 比 1 的离子对缔合物, 由于考虑到三庚基十二烷基溴化铵中尚有少量杂质以及反应的平衡和相间分配, 所以其实际消耗的分子比要大些, 才可以保证苦味酸的完全萃取。在我们的实验里三庚基十二烷基溴化铵的浓度一般选为 $5 \times 10^{-4} M$ 。有机萃取相在 24 小时内吸光值未见变化。

三、萃取效率

在试验中, 萃取振摇时间为 5 分钟, 但实际上振摇一分钟就可达到萃取平衡。此外在一次萃取以后, 萃余水相再用 5 毫升上述有机溶液进行第二次萃取, 测得有机相的吸光值为零。因此在所述萃取条件下, 只需一次萃取即可。

以不同 pH、浓度为 0.50 毫克/升的苦味酸水溶液, 研究了 pH 对萃取测定苦味酸的影响, 见表 2。

实验结果表明, 水相的 pH 在 2—12 范围内, 吸光值基本上恒定, pH 对萃取没有影响。通常地面水的 pH 值都近于 7, 所以分析

表 1 三庚基十二烷基溴化铵的浓度对萃取苦味酸的影响*

| 三庚基十二烷基溴化铵 浓度 (M) | 0 | 1×10^{-6} | 5×10^{-6} | 1×10^{-5} | 5×10^{-5} | 1×10^{-4} | 5×10^{-4} | 1×10^{-3} |
|----------------------|-------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 吸光值 | 0.000 | 0.015 | 0.097 | 0.155 | 0.201 | 0.201 | 0.201 | 0.201 |

* 水相中苦味酸浓度为 0.50 毫克/升。

表 2 水相 pH 对萃取测定苦味酸的影响*

| 水相 pH 值 | 2 | 4 | 7 | 9 | 12 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 吸 光 值 | 0.208 | 0.208 | 0.203 | 0.201 | 0.208 |

* 水相中苦味酸浓度为 0.50 毫克/升.

时不必调节水样的 pH 值,可以直接进行测定.

四、绘制标准曲线

在 60 毫升分液漏斗中加入一定量的蒸馏水和标准苦味酸溶液,使水相总体积为 20 毫升,苦味酸浓度为 0.00、0.05、0.10、0.20、0.40、0.60 及 0.80 毫克/升,按上述操作测定相应吸光值.标准曲线见图 2.苦味酸浓度在 0.05—0.80 毫克/升时服从比耳定律.当用三庚基十二烷基碘化铵时,所得标准曲线与溴化铵相重叠,由于在有机溶液中,碘离子见光易氧化,实验中以采用溴化铵较好.

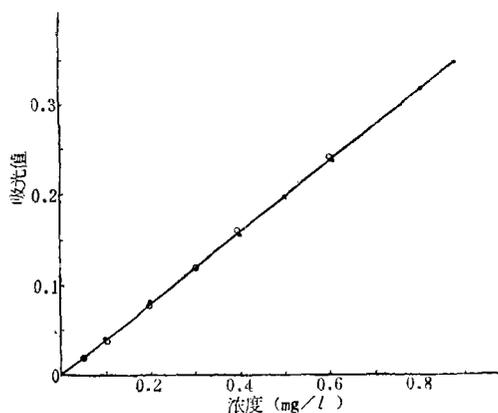


图 2 标准曲线

有机相: 5 毫升 1,2-二氯乙烷 (● 为含 $5 \times 10^{-4} M$ 三庚基十二烷基溴化铵, ○ 为含 $5 \times 10^{-4} M$ 三庚基十二烷基碘化铵);

水相: 20 毫升含不同浓度苦味酸溶液 (pH7)

五、共存离子的影响

天然水中一般都有无机离子共存,为此研究了数种共存离子对苦味酸萃取测定的影响.在 20 毫升水相中,固定苦味酸浓度为 0.30 毫克/升,分别加入一定量的 Na^+ 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 进行萃取测定水相

表 3 一些共存离子对萃取测定苦味酸的影响

| 水相中含苦味酸浓度 (mg/l) | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
|------------------|------|--------|----------|-----------|-----------|-------------|--------|
| 共存离子 | -- | Na^+ | NO_3^- | Ca^{2+} | Mg^{2+} | SO_4^{2-} | Cl^- |
| 共存离子浓度 (mg/l) | -- | 40 | 100 | 100 | 100 | 45 | 71 |
| 实测苦味酸浓度 (mg/l) | 0.31 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.30 | 0.31 | 0.29 |

中苦味酸的浓度,见表 3.

结果表明共存离子浓度比苦味酸大 100 倍以上时,对苦味酸的萃取测定基本上没有干扰.

此外,我们还研究了对-硝基苯酚、2,4-二硝基苯酚和 2,6-二硝基苯酚对苦味酸测定的影响.对-硝基苯酚、2,4-和 2,6-二硝基苯酚同样能被三庚基十二烷基溴化铵的 1,2-二氯乙烷溶液萃取,它们也是生成离子对缔合物,有机萃取相的吸收光谱也示于图 1.对硝基苯酚与三庚基十二烷基铵的离子对缔合物的吸收光谱(曲线 III)在 310nm 波长有最大吸收峰,2,6-二硝基苯酚与三庚基十二烷基铵的离子对缔合物的吸收光谱(曲线 V)在 440nm 波长有最大吸收峰,它们与苦味酸铵的 380nm 吸收峰没有重叠,所以对苦味酸的测定影响较小.2,4-二硝基苯酚与三庚基十二烷基铵的离子对缔合物的吸收光谱(曲线 IV)在 365nm 波长有最大吸收峰,它与苦味酸铵的 380nm 吸收峰相互重叠,所以对苦味酸的萃取测定产生正误差干扰.从这些吸收光谱可知,用三庚基十二烷基溴化铵的 1,2-二氯乙烷溶液作萃取剂,也可测定水中与苦味酸共存时的痕量对-硝基苯酚和 2,6-二硝基苯酚.

六、地面水中苦味酸的测定

水样 1. 上海日晖电影院旁居民用水; 2. 河南某化工厂的饮用水; 3. 离该化工厂一里左右的 9 号井水; 4. 淮北某厂的饮用水. 操作同前. 当苦味酸浓度小于 0.1 毫克/升时,可适当增加水样体积,用 5 毫升萃取剂

表 4 水样测定结果

| 水样来源 | 取样 体积 (ml) | 吸光值 (D) | 实 测 苦 味 酸 浓 度 (mg/l) | 备 注 |
|----------------------------|------------------|------------|---|------------------|
| 日晖电影院旁井水 | 60 | 0.000 | 0.00 | |
| 9 号井水 (1979.4)* | 60 | 0.111 | 0.09 | $\bar{x} = 0.09$ |
| | 60 | 0.112 | 0.09 | |
| 9 号井水 (1979.6.20) | 40 | 0.120 | 0.15 | $\bar{x} = 0.14$ |
| | 40 | 0.110 | 0.14 | |
| | 40 | 0.110 | 0.14 | |
| | 40 | 0.115 | 0.14 | |
| | 40 | 0.111 | 0.14 | |
| | 40 | 0.112 | 0.14 | |
| | 40 | 0.112 | 0.14 | |
| | 40 | 0.113 | 0.14 | |
| 9 号井水样中加 0.05 毫克/升苦味酸 | 40 | 0.148 | 0.188 | 回收率 96% |
| | 40 | 0.142 | 0.185 | 90% |
| 河南××化工厂饮 用水 (1979.6.20) | 40 | 0.047 | 0.06 | $\bar{x} = 0.06$ |
| | 40 | 0.043 | 0.06 | |
| | 40 | 0.050 | 0.06 | |
| | 40 | 0.052 | 0.07 | |
| | 40 | 0.050 | 0.06 | |
| | 40 | 0.050 | 0.06 | |
| 河南××化工厂饮 用水 (1979.9.10) | 20 | 0.067 | 0.16 | $\bar{x} = 0.15$ |
| | 20 | 0.063 | 0.15 | |
| | 20 | 0.058 | 0.15 | |
| 淮北××化工厂 饮用水 | 20 | 0.055 | 0.14 | $\bar{x} = 0.14$ |
| | 50 | 0.126 | 0.13 | |

* 括弧内所注年月系采样时间。

串联萃取二次。水样的测定结果见表 4。对各水样分别测定吸收光谱。它们在 380nm 波长有苦味酸根离子的特征吸收峰，表明河南某化工厂饮用水、9 号井水和淮北某厂饮用水都存在痕量苦味酸的污染，其含量在

0.06—0.15 毫克/升。

此外，研究了萃取分光光度法测定水中痕量苦味酸的标准偏差，见表 5。水样中苦味酸的浓度为 0.14—0.30 毫克/升时的标准偏差为 ±0.01 毫克/升，回收率在 90% 以上。

表 5 萃取分光光度法测定水中苦味酸的标准偏差

| 水 样 | 测定次数 | 算术平均值 (mg/l) | 标准偏差 (mg/l) |
|-------------------------|------|-----------------|----------------|
| 9 号井水 (取样 1979.6.20) | 9 | 0.14 | ±0.005 |
| 含 0.30 毫克/升苦 味酸的模拟水样 | 12 | 0.298 | ±0.011 |

结 论

用三庚基十二烷基溴化铵的 1,2-二氯乙烷溶液作萃取剂的分光光度法可定性和定量测定水中痕量苦味酸，测定浓度范围在 0.05—0.80 毫克/升，测定的标准偏差为 ±0.01 毫克/升，回收率在 90% 以上，它可作为地面水、井水以及工厂饮用水中痕量苦味酸污染情况的一种常规监测方法。

参 考 文 献

- [1] Hayashi, S., et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1494, (1965).
- [2] Ганчев, Н., и др., *Ж. Аналит. Химии*, **21**, 219 (1966).
- [3] Коренмань И. М., и др., *Зав. Лаб.*, **34**, 1300, (1968).
- [4] Tarasiewicz, M., et al., *Talanta*, **21**, 425, (1974).
- [5] Tarasiewicz, M., *Chemia Analit.*, **19**, 169, (1974); *Anal. Abstr.*, **21**, 2636, (1974).
- [6] Cunningham, K. G., et al., *J. Chem. Soc.*, 2305, (1951).