

品中含有光敏或猝灭物时,测定误差会更大。为了获得可靠的结果,不仅要把 PAH 从复杂样品中分离出来,而且把它们尽可能分成单一成分。质量色谱法,可以直接分析样品,如分析大气飘尘中某种化合物,无需预分离,可以得到重复性的结果。唯一的限制是 GC 的分辨能力,它在分离物化性质非常近似的化合物,如异构体等方面,常常得不到满意的结果。文献[11]比较了两种方法测定结果,见表 2。结果表明,两种方法测得的结果是相近的,MS 法的标准偏差 3—8%,萤光法 2—6%。

结 论

MS 的定量方法,特别是 SIM 的定量方法,对于测定复杂的环境样品中的痕量组分是卓有成效的。这种方法具有很高的灵敏度、选择性和精度。对于 PAH 的定量测定,其灵敏度与对这类化合物最为灵敏的萤光检测器的灵敏度相同或相近,并且 SIM 法本身对于 GC 未完全分开的弱峰的测定,也不易受干扰。在高分辨测定条件下,无需对样品进行预处理与预分离,即可排除化学干扰,进行选择性的测定,特别是选择性地检测样品中的某些化合物,如强致癌物,苯并(a)芘,亚硝胺,黄曲霉毒素等,这种方法更为方便而有效。

然而,对于环境样品中的痕量组分的测定,重要的是所测的结果能真实地反应出环境污染的实际情况,因此,仅仅追求仪器测定的灵敏度和准确度是不够的,而关键在于对样品进行十分严格的化学预处理与有效的预分离,在应用高效毛细管柱 GC-MS 对于复杂样品的痕量组分进行全面测定时,对样品进行有效的化学处理更为重要。

参 考 文 献

- [1] Coleman W. E., et al *Environmental Science and Technology* **14**, 576 (1980).
- [2] Millard B. J., *Quantitative Mass Spectrometry*, 116 Heyden and Son Ltd., London 1978.
- [3] Osadchuk M., et al., *J Assoc. off. Anal. Chem.*, **60**, 1324 (1977).
- [4] Hoffman D. et al., *Trace Organic Analysis, NBS Special. 519*, 131—141 (1979). U. S. Government Printing Office, Washington D. C.
- [5] 孙思恩, 环境科学, **4**(2), 22(1983).
- [6] 孙思恩, 龙耀庭, 环境化学 **1**, 443(1982).
- [7] H. Borwitzky and H. Schomburg. *J. Chromatogr.* **170**, 99(1979).
- [8] Spiteller-Friedmann M. et al., *Monatsh Chem.* **95** 1740 (1964).
- [9] A. Garland W., *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 392 (1981).
- [10] Bortoli, M. DE., in *Application of MS to trace Analysis*, P203, Elsevier, Amsterdam. 1982.
- [11] Broddi, G. and K. V. Canwenberghe, *Comparison between the Fluorimetric and MS Determination of PAH of Organic Particulate matter*, P 125, Editors, A. P. de, Ieueheer, R. R. Roncucci, Elsevier, Amsterdam, 1977.

介绍新型的螯合吸着剂——巯基棉

俞 穆 清 刘 桂 琴

(中国科学院长春地理研究所)

作为一种较新的富集分离手段——螯合离子交换技术,现被人们认为在分析化学中有广泛的发展前途。近年来,已研制出近百

种不同类型的螯合离子交换树脂^[1-3],而其中巯基型螯合吸着剂可能具有更大的实用价值和意义^[4-6]。日本、美国、捷克、法国等国相继

开展了巯基吸着剂的研究工作^[7-13]。值得注意的是 1971 年西末雄等人曾采用的自制的含巯基的棉定量富集水中痕量的甲基汞^[12,13],但后来因故中断了实验研究,至今十多年来,未见国外再有巯基棉的研究报道。

我们受西末雄工作的启发,从 1976 年起,对巯基棉的性能与规律进行了较全面的研究,建立了巯基棉富集分离新技术,成功的解决了目前痕量分析中一些技术难题,特别是在环境分析化学中得到了较广泛的应用。

为进一步扩大该技术在多方面的应用范围,本文仅对巯基棉的制备、稳定性、吸附性能与机理及应用作概要介绍。

一、巯基棉的制备与稳定性

巯基棉是通过纤维素(如棉花)的羟基和巯基乙酸的羧基之间的多相酯化反应,将巯基接在纤维素分子上。实际上巯基棉是一种酯化度较低的巯基乙酸纤维素和乙酸纤维素和混合酯。

1. 巯基棉的制备条件

我们选择在保证巯基棉强度完好的前提下,尽量提高巯基含量,并降低成本的原则,推荐如下的制备条件

于磨口广口瓶中,依次加入分析纯的巯基乙酸 100ml,乙醇 60ml,(36%)乙酸 40ml,浓硫酸 0.3ml,充分混匀,冷却至室温后,加入 30g 脱脂棉,浸泡完全,待反应热散去后(必要时可用水冷却),加盖,放于 40℃ 烘箱中,2—4 天后,抽滤,蒸馏水充分洗后,摊开,于 30℃ 下烘干(最好减压干燥)。成品放密闭、避光、较低温度下保存。

此法制备的巯基棉,其纤维强度完好,巯基含量在 $1.0 \pm 0.1\%$ 左右,对诸多元素的吸附与解吸性能均良好。

2. 性能及稳定性

巯基含量是巯基棉的主要性能指标,它决定巯基棉的吸附容量。但作为痕量元素的吸着剂,并非要求巯基含量越多越好,而且过

多的巯基反而使所吸附的元素难以解吸。另外机械强度也是巯基棉的一项性能指标,因为破碎的巯基棉,装管困难,易流失,流速不宜控制,又难于解脱。实验表明,巯基棉的强度与巯基含量受配方比例,制备温度与时间及巯基乙酸质量等多种因素的综合影响和控制,而且又相互制约。

巯基棉在空气和水溶液中的稳定性是人们所关心的另一项重要性能指标,这直接关系到巯基棉的实际实用价值。

巯基属还原性基团,可被空气缓慢氧化。但实验表明,巯基棉比其制备原料——巯基乙酸对紫外光的稳定性要好,其光氧化分解速度较慢,在避光、密闭、室温下,巯基棉可有效保存一年之久。它的吸附性能不变,巯基含量未见明显降低。

巯基棉对水溶液中的强氧化剂稳定性欠佳。它会不同程度的使巯基氧化成双硫键,而使它的吸附量明显降低。这虽然并不影响小体积水溶液中多种痕量元素的定量富集,但却使大体积水样中某些吸附能力较弱元素的吸附率明显偏低。所以巯基棉不适于较大体积的氧化性水溶液的直接富集,而必须预先将其还原。

巯基棉作为一种巯基乙酸纤维素酯,在一定条件下,会不同程度的水解成巯基乙酸和纤维素。静态与动态的水解实验表明^[14],它的水解作用与溶液的 pH 值和温度密切相关,其主要规律是:

(1) 巯基棉在中性溶液中,几乎无水解现象。但在碱性或酸性溶液中可发生水解作用,并随温度升高而明显加快。

(2) 巯基棉的水解作用,并不是与水接触后立刻发生,而是有一段稳定时间,一般是在数小时以至几十小时后,才开始水解。

由此可知,在采用柱式富集的实际工作条件下(包括富集酸度、体积和时间),巯基棉并不存在水解现象,而且实验还表明,即使发生了水解,所释放出痕量的游离巯基对绝大

多数元素的定量吸附也无影响,这是巯基棉富集分离技术得以推广应用的前提。

二、巯基棉对多种元素的吸附性能

用巯基棉富集水溶液中的微量元素,通常采用柱式法,即将一定体积、酸度的微量元素水溶液,以适宜的流速通过巯基棉管。实验表明,只要控制适当的条件,巯基棉至少可定量吸附水溶液中 Pb^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Au^{3+} 、 Se^{4+} 、 Te^{4+} 、 As^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 In^{3+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Tl^{+} 等近二十种微量重金属元素和非金属元素离子^[16],详见表 1。

一般说来,巯基对元素的亲合能力越强,巯基棉定量吸附该元素所允许的酸度越高。需要指出,巯基棉对元素的吸附性能,不仅取决于元素的种类,而且还与它们的存在价态、形态密切相关。如巯基棉只能直接定量吸附 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Se^{4+} 、 Te^{4+} ,而不能吸附其高价态;又如巯基棉对无机汞的吸附能力很强,而对有机汞的吸附能力却较弱,由此可实现这些元素价态与形态的分离富集。

巯基棉对绝大多数元素的吸附速度比较快,这主要是由于纤维素良好的亲水性,较大的表面积以及巯基与重金属之间较快的动力学反应速度决定的。对 0.1 g 左右的巯基棉而言,除富集 Se^{4+} 、 As^{3+} 时的流速需控制在 4ml/min 和 2ml/min 以下外,其余元素皆可控制在 10—20ml/min,有的元素如 Tl^{+} 、 Hg^{2+} 可允许高达 40—50ml/min,仍可定量吸附。

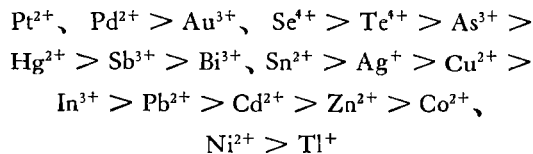
巯基棉对各元素的饱和吸附量,主要取决于巯基含量,还因其吸附条件不同而有所差异。含巯基 1% 的巯基棉对 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 In^{3+} 等金属离子的饱和吸附量在 0.30—0.40 meq/g 巯基棉。对 Ag^{+} 、 Hg^{2+} 、 Au^{3+} 则可达 0.60meq/g 巯基棉以上。巯基棉的工作吸附量(即巯基棉尚未饱和,但已有流穿现象发生时的吸附量),一般为饱和吸附量的 1/3~1/2 左右,这一性能指标在分

析化学中更有实际意义。

巯基棉所吸附的各种元素,皆可用不同浓度的各种酸洗脱或热消解而定量解吸下来。热消解法原则上适用于所有元素,但大部份吸附能力较弱的元素,用洗脱法更为方便。具体解吸方法和条件的选择取决于巯基棉对各元素吸附能力的强弱和测试方法的要求,其解吸剂用量一般仅为 2—4ml 即可。

巯基棉对各元素的吸附选择性较强。根据它对各元素吸附与解吸性能的差异,我们参考硫化氢系统对常见阳离子的分组方法,将巯基棉可定量吸附的十九种元素分成四组,并通过实验确定了各组元素能同时定量吸附或解吸的而与其它组元素相分离的组吸附酸度和组解吸剂^[17]。

实验还表明,巯基棉不仅可使各元素分组吸附,而且已被巯基棉吸附的元素还能被亲合力更强的元素所置换下来。我们根据巯基棉对各元素的吸附与解吸条件及相互竞争和置换吸附实验,确定了在盐酸介质中巯基棉对各元素的吸附强弱顺序如下:



三、巯基棉吸附机理的初步探讨

1. 巯基棉的吸附反应

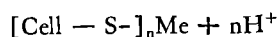
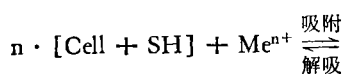
巯基棉对水中多种重金属和某些非金属离子的定量吸附作用是发生在固液两相间选择性较强的化学吸附反应。它主要借助于巯基官能团对这些离子较强的亲合能力,但溶液中共存的其它配位基会影响巯基对金属离子的结合方式和程度。另外巯基本身的还原性较强,可将某些高价离子还原成低价态,而且巯基棉上还存在有羟基及少量的醛基和羧基,所以巯基棉的吸附反应是比较复杂的,它包括有氧化、还原、络合、螯合及离子交换等多种化学反应,并随元素种类、形态、吸附介

表 1 巯基棉对多种元素的吸附与解吸性能

组 别		元素种类	定量吸附酸度 (HCl 介质)	定量解吸最低酸度	饱和吸附量 (mg/g)
I		Pt ²⁺	12N~0.5N (0.1% SnCl ₂)	HCl、HNO ₃ 混酸消解	36—50
		Pd ²⁺	12N~pH ₅	同 上	28—42
		Au ³⁺	9N~pH ₃	同 上	50—68
		Se ⁴⁺	10N~pH ₂	同 上	14—18
		Te ⁴⁺	10N~pH ₈	HCl 消解	16—22
		As ³⁺	8N~0.5N	热浓 HCl	8—10
II		Hg ²⁺	2.5N~pH ₈	NaCl 饱和的 5NHCl	60—70
		Sb ³⁺	2N~pH ₈	5NHCl	10—14
III		Bi ³⁺	0.3N~0.1N	2NHCl	24—30
		Sn ²⁺	0.3N~0.1N	2NHCl	16—20
		Ag ⁺	pH1~8	2NHCl	54—70
		Cu ²⁺	pH2.5~8	2NHCl	6—8
IV	1	In ³⁺	pH3.5~4.5	0.05N HCl	8—10
		Pb ²⁺	pH4.5~8	0.03N HCl	24—30
		Cd ²⁺	pH5.0~8	0.02N HCl	14—20
		Zn ²⁺	pH5.5~8	0.01N HCl	8—10
	2	Co ²⁺	pH7~9	0.01N HCl	6—8
		Ni ²⁺	pH7~9	0.01N HCl	6—8
	3	Tl ⁺	pH10~12.5	0.01N HCl	44—60

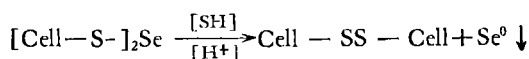
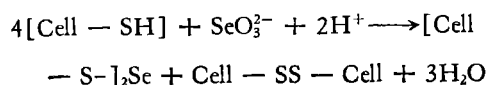
质而异。

(1) 对于简单体系中无氧化性且价态比较稳定的多种重金属离子来说,其吸附反应按下式进行。



这是巯基棉与重金属离子间的基本络合反应,同时释放出等当量的氢离子。从上式可以看出,氢离子有利于解吸而不利于吸附。

(2) 巯基棉对 As³⁺、Se⁴⁺、Te⁴⁺ 三种离子的吸附反应与重金属不同,解离这三种元素与氧之间的结合,并使之还原为相应的低价态,才能被巯基棉吸附,这需要有足够的氢离子参与吸附反应。以 Se⁴⁺ 为例:



2. 巯基棉的吸附规律

可被巯基棉定量吸附的元素在周期表中的位置具有一定的规律性。即它们皆集中在周期表的右下部。且吸附能力强的元素分别集中在两个部位,一是五、六周期过渡元素后部的 Pt、Pd、Au、Hg、Ag,二是 V、VI 主族后部的 As、Sb、Se、Te。吸附能力稍弱的元素位于上述两部份中间。而无吸附能力或吸附能力弱的元素则分布在周期表的左部和右上部。

巯基棉对诸多元素的吸附规律,可用软硬酸碱原理予以较好的解释。巯基属典型的软碱,根据“软亲软,硬亲硬”的原则,它与软酸类金属离子的结合最稳定,交界酸次之,而与硬酸类的结合则不稳定。实验表明,巯基

表 2 巯基棉富集分离技术在环境分析化学中的应用

应 用 方 面	应用举例
环境水样中多种痕量、超痕量元素的分析	巯基棉现场富集——原子吸收法、等离体发射光谱测定各类环境水样中痕量的 Co、Ni、Zn、Cd、Pb、Cu、Ag、Bi^[20]。 巯基棉现场富集——冷原子吸收法测定水样中痕量、超痕量的 Hg^[20]。 巯基棉现场富集——原子吸收法测定水样中痕量、超痕量的 Hg^[20]。 巯基棉现场富集——气相色谱法测定水样中痕量、超痕量的甲基汞^[21]。
固体样品中多种痕量、超痕量元素的分析	利用巯基棉分离技术将铝、钛、锰、铁、铬、镁、钴、镍、铅、锌、钼等金属合金中夹杂的 Se、Te、As、Hg、Sb、Bi、Sn、Ag 等痕量组分有效分离。 利用巯基棉富集分离技术分离矿石中的 Pt、Pd、Au、Ag、Se、Te、Bi、Sb 等稀有元素或贵金属。
某些痕量元素的价态、形态分析	巯基棉富集分离——氢化物原子吸收法分别测定环境水样中痕量 As(III) 与 As(V)、Sb(III) 与 Sb(V)、Se(IV) 与 Se(VI)、Te(IV) 与 Te(VI)^[22]。 巯基棉富集分离——冷原子吸收法测定环境水样中痕量的有机汞和无机汞^[23]。
多种元素相互间的分离	可被巯基棉吸附的 19 种元素与吸附能力很弱或无吸附作用的 Li、Na、K、Ca、Mg、Sr、Fe、Mn、Ti、V、Cr、Mo、Al、Ga 等元素相互定量分离^[17]。 可被巯基棉吸附的 19 种元素间的分离(包括组内分离和组间分离)。^[17] 同元素不同价态、形态间的分离^[22,23]。
化学试剂提纯	巯基棉定量去除蒸馏水及稀 H₂SO₄、稀 HCl 等无氧化性酸中的痕量重金属杂质。 巯基棉定量去除 NaCl、NaAc、EDTA-Na₂、KI、CuSO₄ 等 24 种盐溶液中的 Hg、Ag、Cu、Pb、Cd、Zn 六种常见痕量杂质元素,其标加净化率多在 90% 以上 巯基棉定量去除乙醇、丙酮、乙醚、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基异丁酮、酒石酸、柠檬酸等某些有机试剂中的痕量重金属杂质、其标加净化率在 90% 以上。
与各种测试手段的联用	巯基棉富集分离技术可与分光光度、极谱、气相色谱、等离体发射光谱等多种仪器联用,较好的解决了这些仪器分析上的有关技术难题。如: 巯基棉与分光光度法联用,可使灵敏度提高 1—2 个数量级,同时将多种共存干扰元素有效分离。 巯基棉与极谱法联用,可将生成互化物和峰电位重叠的多种元素定量或接近定量分开,有效消除其相互的严重干扰^[24]。 巯基棉与火焰原子吸收法联用,可将低浓度的待测元素预先富集 10²—10³ 倍,即可达到石墨炉的检测水平^[16]。 巯基棉与等离体发射光谱联用,不仅提高了灵敏度,而且可使巯基棉的多元素现场富集与该仪器的多元素同时测定结合起来^[20]。
环境化学、生物无机化学、水文地球化学等	巯基棉对于深入研究汞与巯基(—SH)、氢硒基(—SeH)之间的水溶液化学有可能解释它们在生物体内的行为,从而为揭开硒汞拮抗之谜提供有力的佐证^[25]。 巯基棉对环境水样中不同形态的重金属元素的吸附作用似乎模拟了生物体内重金属与蛋白质的结合,在一定程度上能反映和评价它们的毒性、生物适应性、生物富集和迁移规律,在环境毒理学、生物无机化学研究中有一定的价值。 利用巯基棉富集地表水中的某些痕量、超痕量的贵金属元素,为水文地球化学找矿提供一个有价值的途径。

棉对各元素吸附能力的强弱,恰好符合这一原则。在 Pearson, Perrin 等人^[18,19]的软硬酸硷分类中所列出的 9 种软酸类金属离子,巯基棉皆可定量吸附。除 Cd^{2+} 、 Tl^{+} 外,对其它离子的吸附能力均很强。分类中所列出的 13 种交界酸类金属离子,除 Ru^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Os^{2+} 、 Ir^{3+} 尚未研究外,其余 9 种也都被巯基棉吸附,但吸附能力普遍弱于前者(其中 Fe^{2+} 难以定量吸附)。对于硷金属、硷土金属及绝大部份硬酸类金属离子,巯基棉均不吸附或吸附能力极弱。

需要说明的是,软硬酸硷原理只是人们根据大量化学事实而概括出来的经验规律。目前在各方面的应用还只是定性的,也有一些例外和矛盾。用这一原理来解释巯基棉的吸附规律也同样是如此。如巯基棉对硬酸类 As^{3+} 的吸附能力在某些软酸之上,而对软酸类的 Tl^{+} 的吸附能力在大多数交界酸之下都属反常之列。

四、巯基棉富集分离技术在环境分析化学中的应用

见表 2。

简 要 结 论

与目前在分析化学中使用较广的螯合树脂(Chelex-100)^[1-3]以及国外近年来在实验室研制出的几种巯基型螯合吸着剂,如巯基乙酸已基树脂 (HTG-4)^[7]、巯基乙酸甲氧基树脂 (TGM-4)^[8]、巯基甲基丙烯酸乙二醇凝胶 (ST)^[10]、二巯基苯并噻唑硅胶 (MBT-SG)^[11]和巯基乙酰胺树脂 (PAMMA)^[9] 相比,巯基棉在性能上的突出特点可概括为:

1. 制备简单、原料易得、成本较低、各实验室均可自行制备。且富集、分离操作简便、不需复杂设备,因此该技术易于普及推广。

2. 纤维素基体的亲水性甚好,吸附速度快,解吸剂用量少,可实现大体积水样的高倍数富集,且空白值低,所以适用于痕量和超痕

量分析。

3. 吸附元素多,选择性较强,可实现多种元素间及某些元素的不同价态、形态间的有效分离。

巯基棉如同其他巯基吸着剂一样,在性能上的局限性是在强氧化性水溶液中的稳定性欠佳以及在浓酸和硷性溶液中的水解作用,这在一定程度上限制了它的使用范围。

综合上述各点可以看出,巯基棉不失为一种多种性能良好的较为理想的吸着剂。在分析化学中有其广泛的实用价值,但这一富集分离新技术还只是刚刚建立,从理论到实践都尚需进一步系统和完善。

参 考 文 献

- [1] 周锦帆,环境科学,1,57(1980).
- [2] 钱廷宝、何炳林,化学试剂,4(3),149(1982).
- [3] 张孙玮、汤福隆,化学试剂,2(3),24(1980).
- [4] 山根清弘著,贺振东译,环境污染与毒性,1-8页,四川人民出版社,1981年.
- [5] Florencl, T. M., *Talanta* **29** (5), 345 (1982).
- [6] 俞穆清、刘桂琴,环境化学,1(1),12(1982).
- [7] Mogers, E. M. et al., *Anal. Chem.*, **48** (8), 1117(1976).
- [8] Phillips, R. J. et al., *ibid*, **50**(11),1504(1978).
- [9] Deratani, A. et al., *ibid*, **53** (12), 1742(1981).
- [10] Slovak, Z. et al., *Anal. Chim. Acta*, **111**, 243 (1979).
- [11] Terada, K. et al., *Bull. Chem. SOC Jpn.*, **53**, 1605 (1980).
- [12] Nishi, S. et al., *Symp. On Identification and Measurement of Environmental Pollutants P* 202, NRCC, Ottawa, 1971.
- [13] 小林力夫等,(日)化学工业,23(7),93(1972).
- [14] 刘桂琴等,环境科学丛刊,5(6),47(1984).
- [15] 俞穆清等,环境科学丛刊,6(2),13(1985).
- [16] 俞穆清、刘桂琴,环境科学学报,1(2),180(1981).
- [17] 俞穆清、刘桂琴,第二松花江环境科学论文集,178页,吉林人民出版社,1982年.
- [18] D. D. 培林著,邓新鉴译,化学反应的隐蔽与解蔽,11页,科学出版社,1976年.
- [19] Pearson, R., "*Hard and Soft Acids and Bases*" Dowden, Hutchinson & Ross Pa., USA,(1973).
- [20] 俞穆清等,环境化学 **4**(2),58(1985).
- [21] 王书海,环境科学,4,36(1979).
- [22] Yu M.Q. et al., *Talanta*, **4**, 265 (1983).
- [23] 俞穆清等,环境科学 **5**,46(1979).
- [24] 吴敦虎、鞠翠香,分析化学,9(1),59(1981).
- [25] 俞穆清等,环境化学,1(1),12(1982).