

## CTMAB 为萃取剂石墨炉原子吸收法测定水中痕量铋

李 军 孙 敏 赵 曦 白

(安阳师范专科学校) (兰 州 大 学)

原子吸收法测定水样中痕量铋国外已有报道<sup>[1-3]</sup>。因实际水样中铋的含量极低,直接测定相当困难,故常需要预富集处理。已使用的方法有共沉淀富集<sup>[4]</sup>、离子交换富集<sup>[5]</sup>、浮选分离富集<sup>[6]</sup>、萃取后蒸发浓缩<sup>[3]</sup>等多种方法。但这些方法操作费时,有的选择性较差。本工作表明,以水溶性季胺盐溴代十六烷基三甲基胺(CTMAB)作为萃取剂,能一次定量萃取水样中的痕量铋,并能与大量共存离子分离,进而用高灵敏度无焰原子吸收法测定。该方法简单、快速,适用于水样品中 ppb 级痕量铋的测定。以含铋 4.5 ppb 的水样测定,方法的变异系数为 8.5%。对 ppb 级的样品进行标准加入试验,回收率为 95%—105%。

### 一、仪器与试剂

日立 180-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计;日立公司产铋空心阴极灯。

铋标准储存液 1.000mg/ml,准确称取 0.1000g 高纯金属铋(99.99%),溶解于 5ml 1:1 的硝酸中,后转入 100ml 容量瓶中,以去离子水稀至刻度,使用时按需要均由此液以去离子水临时稀释而成。

CTMAB 溶液 2% (A·R); KI 水溶液 5 molL<sup>-1</sup>(A·R); 其它试剂均为 A·R 级以上试剂。

### 二、实验方法(见工作曲线的绘制)

### 三、条件试验

#### 1. 原子吸收测定的最佳工作条件

原子吸收分光光度计的基本工作条件见

表 1。

表 1 仪器基本工作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝宽度 (mm)	进样体积 ( $\mu$ l)	载气流量 (Ar)(L/min)
223.1	12.5	0.4	20	2.0

本试验原子化装置选用热解涂层石墨杯。

石墨炉工作条件的选择 对铋的灰化时间、原子化时间,灰化温度、原子化温度都进

表 2 石墨炉工作程序一览表

干 燥		灰 化		原 子 化		除 残	
温度 ( $^{\circ}$ C)	时间 (S)						
50—100	20.0	200—400	20.0	2200	7.0	2400	3.0
100	10.0	400	10.0				

行了选择试验。其结果见表 2。

经选择确定干燥-灰化-原子化阶段的最佳工作程序为：干燥、灰化阶段使用斜坡升温技术并在最高温度下稳定一段时间。试验表明，如此操作，效果最好。

2. 痕量铋的萃取条件试验

(1) 萃取介质及酸度 试验结果表明，在  $\frac{1}{3}-\frac{5}{3}$  mol L<sup>-1</sup>磷酸介质中(即 1—5N)，铋与碘离子、CTMAB 形成的三元络合物能被定量萃取。而在盐酸介质中不被萃取，在硝酸介质中部分被萃取。故本法选用  $\frac{2}{3}$  mol L<sup>-1</sup>的磷酸(即 2N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

(2) 有机溶剂 经选用甲基异丁基酮、苯、二甲苯、乙酸戊酯及乙酸乙酯为萃取溶剂，效果均不好，只有三氯甲烷能一次定量萃取之，且分层良好。选用三氯甲烷为其萃取溶剂。

(3) CTMAB 用量 2% CTMAB 溶液 1—5ml，可定量萃取 ppb 级的铋，在此选用 2ml。

(4) KI 的加入量 5mol L<sup>-1</sup> 的 KI 溶液 1—3ml 萃取结果良好本法选用 1ml。

(5) 相比的影响 固定有机相的体积为 5ml，水相体积 30—100ml 均能获得满意效果。本试验选用 60ml。

(6) 萃取振荡时间 0.5—2min 均能一次定量萃取；静止分层后，放置 24h，经测定并未发现反萃现象。本法选用振荡 1min，静止 30min

(7) 共存离子的干扰试验 在上述选定的最佳工作条件下，本实验考察了 25 种常见元素离子的干扰情况。结果表明，5mg Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Zn<sup>2+</sup>；2mg Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>；1mg Ni<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Sn(II, IV)、As(III, V)、Cr<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup>；0.5mg Pb<sup>2+</sup>、Se(IV)；0.2mg Cr(VI) 均无干扰。5 mg Fe<sup>3+</sup>；1 mg Cu<sup>2+</sup>；0.5mg Cd<sup>2+</sup>、In<sup>3+</sup>；0.2mg Sb(III, V)、Hg<sup>2+</sup>

存在时有不同程度的干扰。加入 2ml 10% 的柠檬酸可消除干扰，且不影响铋的测定。

四、样品分析

1. 工作曲线

以铋的标准储备液，用去离子水逐级稀释，配制成 0.1ppm 的铋标准液。准确吸取 0.1ppm 的铋标准液 0.00、2.00、4.00、6.00、8.00ml 于 60ml 刻度分液漏斗中，用水稀释至

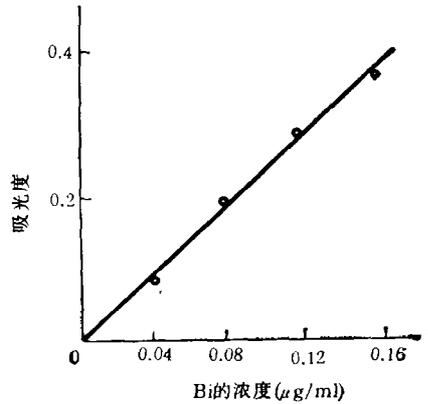


图 1 铋的工作曲线  
A——吸光度； C——浓度(μg/ml)

50ml。然后依次加入 10% 的柠檬酸 2ml， $\frac{20}{3}$  mol L<sup>-1</sup> 的磷酸(即 20N)5ml，5mol L<sup>-1</sup> 的 KI 1ml，2% 的 CTMAB 2ml，摇匀。后加入 5.00ml CHCl<sub>3</sub>，振荡 1min，静止 30min 后，将有机相转入 10ml 干燥带塞试管中，按选定的工作条件进行测定。以吸光度对有机相铋浓度作图，绘制工作曲线(见图 1)。

2. 样品分析

于 60ml 刻度分液漏斗中，准确移入 50.00ml 待测水样，以下操作同工作曲线的绘制。最后由测得的吸光度值，通过工作曲线求出样品中铋的含量。表 3 给出了五个水样的分析结果。

同时对五个水样作了回收试验。结果表明，在不同水样中加入 4.0ppb 的铋，其回收率均在 95%—105% 之间。同见表 3。

3. 测定精度

表 3 水样分析结果及其回收率

水样号	取样体积 (ml)	样品含铋量 (ppb)	加入铋量 (ppb)	测得总铋量 (ppb)	回收率 (%)
1	50.00	6.0	4.0	9.8	95
2	50.00	9.8	4.0	14.0	105
3	50.00	5.8	4.0	10.0	105
4	50.00	13.2	4.0	17.3	103
5	50.00	7.3	4.0	11.2	98

以含铋 4.5ppb 的水样, 平行测定九次, 结果其变异系数为 8.5%

## 参 考 文 献

- [1] Lee, D. S., *Anal. Chem.*, 54(10), 1682 (1982).  
 [2] Jin, L. et al., *Can. J. Spectrosc.*, 26(2), 219

- (1981).  
 [3] 清水得夫等, 分析化学(日), 31(6), 299 (1982).  
 [4] 佐藤彰等, 分析化学(日), 26(11), 747 (1977).  
 [5] Jan, T. K., Young, D. R., *Anal. Chem.*, 50(9), 1250 (1978).  
 [6] Nakashima, Susuma, *Fresenius'z. Anal. Chem.*, 303(1), 10(1980).

## 天然水中溶解态磷化物的化学形态分析

蒙 飞 袁 秀 顺

(中国科学院长春应用化学研究所)

进行天然水中磷化物的化学形态分析, 对评价水质、预防与治理水的富营养化是一项有意义的工作。天然水中磷化物的化学形态分析包括正磷酸盐、聚合磷酸盐和有机磷三种主要的化学形态分析<sup>[1]</sup>。

天然水中一般聚合磷酸盐的聚合度都在 6 以下。除特殊情况外, 水中有机磷由农药和污水等引入, 它们的含量都较无机磷为低。因此, 应用差减法测有机磷受总磷和无机磷的影响较大, 同时适用范围也受到限制。光度法测定有机磷农药<sup>[2]</sup>, 也仅对一种或几种农药有选择性反应, 不适合水体中复杂成分的分析。文献中还未见分离富集后光度法测定有机磷的方法。

本文基于我们前一部分工作, 乙基紫磷钼杂多酸离子缔合物分光光度法测定正磷酸

盐的方法的建立(文章待发表), 对天然水中溶解态磷的光度分析条件作了研究, 确定了溶解态磷的不同化学形态的测定方法。特别对有机磷的测定, 经提取、分离、浓缩和高压煮解, 可单独进行测定, 克服了差减法的不足。提取剂选择适合提取有机磷化合物的二氯甲烷, 它的沸点(39—41℃)低, 便于浓缩, 且减小了热稳定性差的有机磷化合物在浓缩时损失的可能。本方法灵敏度高, 可用于有机磷低至 0.1ppb (以 P 计) 水平的水样分析。

## 实 验 部 分

## 一、仪器与试剂

## 1. 仪器

高压釜(不锈钢外套, 配 20ml 聚四氟乙烯坩埚), 自制。