

监测分析

无火焰原子吸收光谱法测定废水中痕量的黄原酸盐

徐小清 夏祥明*

(中国科学院水生生物研究所)

丁基黄原酸钠是有色冶金工业选矿生产中常用的一种浮选捕集剂。它对水生生物和哺乳动物具有较大的毒性,特别是对鱼类胚胎发育能产生致畸作用^[4]。含这种药剂的选矿废水会严重污染水环境。因此,评价选矿废水对环境的影响时,必须监测废水中黄原酸盐的残留水平。

废水中黄原酸盐的测定方法报道不多。印度学者提出用极谱法测定黄原酸盐^[5], Klinger 利用安培法测定废水中 0.1—14mg/L 的丁基黄原酸盐^[6]。俞永庆^[7]曾用选择性离子电极测定水和废水中的黄原酸盐。此外常采用萃取分光光度法测定废水中的黄原酸盐^[2,7],但是,这些方法的灵敏度低,重现性较差。虽然已报道萃取火焰原子吸收光谱法测定微量的黄原酸盐^[8],但还不能测定低至地面水允许浓度的水平(5 μ g/L)。

本文提出用铜(II)离子与黄原酸根生成络合物,经有机溶剂萃取分离后,用石墨炉原子吸收光谱法间接测定废水中痕量黄原酸盐的方法。方法的检出限可低至 1 μ g/L,平均回收率为 98.5%,相对标准偏差为 6.5%。方法满意地用于测定铜矿选矿废水中痕量的黄原酸盐。

一、实验部分

1. 仪器

实验用的仪器为 Perkin-Elmer 503 型原子吸收分光光度计, HGA400 型石墨炉原子化器和 AS-1 型自动进样品和玻璃小样品

杯。

2. 试剂

乙基黄原酸钾、丁基黄原酸钾(分析纯、北京化学试剂厂);¹⁴C 标记的乙基、异丁基、己基黄原酸盐系联邦德国环境与辐射研究中心(GSF)生态化学研究所合成;酒石酸(分析纯、上海试剂厂)硫酸铜(分析纯、北京化学试剂厂)。

其它试剂均为分析纯、所有测定均用一次蒸馏水。

3. 原子吸收分光光度计工作条件(表 1)。

表 1 原子吸收光谱仪工作条件

元素		程序	参 数		
铜			温度(℃)	斜坡升温时间 (s)	保持时间 (s)
波长	324.7nm	干燥	120	5	30
狭缝	0.7nm	灰化	300	5	30
灯电流	15mA	原子化	2500	1	5
进样量	20μl				

4. 黄原酸盐溶液的标定

黄原酸盐在空气或水溶液中较不稳定,新配制的溶液必须标定。其标定方法如下:

准确移取 5.00ml 浓度约为 1mg/ml 的黄原酸盐甲醇溶液于 50ml 烧杯中,用适量水稀释后,以选择性银离子电极为指示电极,饱和甘汞电极为辅助电极,用硝酸银标准溶液滴定。此法标定的结果与碘量法^[3]基本一

* 现在中国科学院武汉病毒研究所工作。

致。

5. 测定步骤

(1) 标准曲线绘制 于若干150ml分液漏斗中分别加入100ml蒸馏水、2ml酒石酸钠缓冲溶液(pH=6)和2ml 5%的硫酸铜溶液,再分别加入不同量的丁基(或乙基)黄原酸盐,摇匀后,加入10ml甲苯,萃取2分钟,静置分层,取有机相进行无火焰原子吸收测定铜。并用同样的步骤作空白测定。以铜的吸收峰高对黄原酸盐的量作标准曲线图。

(2) 样品测定 取100ml废水于分液漏斗中,按上述步骤测定有机相中铜的吸收峰高。并通过其峰高计算废水中黄原酸盐的浓度。

二、结果与讨论

1. 标准曲线

图1表明,丁基黄原酸盐在0—15 μ g范围内,其含量与消光值呈线性相关,相关系数 $r = 0.999$ 。直接用甲苯溶液测定铜具有满意的重现性。同一样品十四次进样的测定结果表明(图2),相对标准偏差为2.5%,空白值极低且稳定。

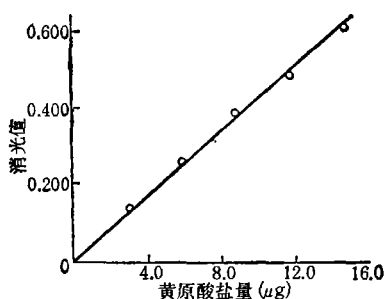


图1 丁基黄原酸钾标准曲线

由于黄原酸盐标准溶液不稳定,同一标准溶液在不同时间测定绘制的标准曲线的斜率逐渐下降,重现性较差。因此,必须用新鲜配制并标定过的黄原酸盐溶液作为绘制标准曲线的基准。由不同时间配制的四个标准溶液测定绘制的标准曲线的斜率的相对标准偏

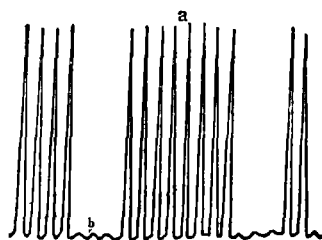


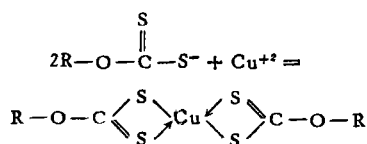
图2 十四次进样测定吸收峰的重现性

a. 丁基黄原酸钾: 5.0 μ g, 消光值 0.244 ± 0.006
b. 空白

差为7.9%。

2. 甲苯的萃取率

黄原酸盐极性较强,易溶于水,它不能被有极溶剂直接从水中提出。但有铜离子存在时能很好地被甲苯萃取。由甲苯分别萃取含有 14 C标记的乙基、异丁基和己基黄原酸盐与铜离子的混合溶液的试验表明,萃取率分别为96%、92.2%和91.1%。这是因为黄原酸根与铜离子按下列反应生成黄原酸铜(II)络合物:



这种络合物的甲苯溶液在波长为430nm和310nm处具有相同特征的吸收峰。这种特征光谱反映出不同烷氧基的黄原酸根与铜(II)离子生成结构相同的络合物。实验测得络合

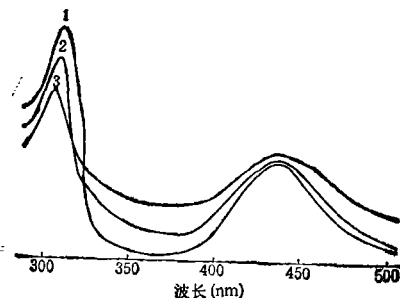


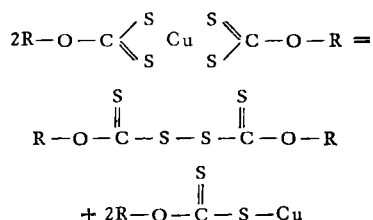
图3 黄原酸铜(II)络合物的吸收光谱

1. 乙基黄原酸铜(II) 2. 异丁基黄原酸铜(II)
3. 己基黄原酸铜(II)

物中黄原酸根与铜(II)离子的克分子比值为 2.3 ± 0.2 。这个结果与 Pahlandl 等^[9]人的结论一致,黄原酸根与铜(II)离子生成 2:1 的黄原酸铜(II)络合物。

3. 萃取时间与放置时间对萃取效率的影响

萃取时间大于 1 分钟能得到满意的萃取效率。萃取的有机相在放置过程中,溶液的黄色逐渐退去,但在 6 小时内对测定铜无明显变化,这是因为黄原酸根为弱还原剂,当反应生成黄原酸铜(II)络合物后,这种络合物按下列反应逐渐还原生成黄原酸铜(I)络合物:



4. pH 对萃取效率的影响

图 4 表明,溶液的 pH 值增大,萃取效率则增加。溶液的 pH 值在 5—9 范围内,甲苯对黄原酸盐萃取是完全的。当溶液 pH 值降低时,黄原酸盐容易按下列反应分解成相应的醇和二硫化碳:

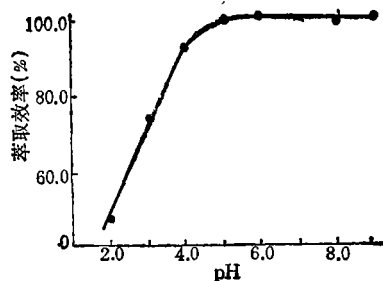
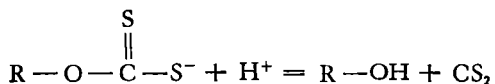


图 4 pH 对萃取效率的影响

5. 缓冲溶液及硫酸铜溶液的用量对萃取率的影响

两种溶液的用量在 0.5—4.0ml 范围内,对萃取率无明显影响。故实际用量均为 2.0 ml。

6. 干扰离子的影响

实验结果表明,1mg 的 SO_3^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 F^- 、 SiO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- , 以及 $50\mu g$ 镍对测定无影响。但 $50\mu g$ 的铁(III)离子对测定有增感效应。按同样浓度的混合干扰试验表明,由于生成难溶的硅酸铁及磷酸铁,降低了铁(III)离子的浓度,对测定不产生影响。

7. 回收试验

用东湖的湖水和太冶有色冶金公司铜绿山选矿场的选矿废水作回收试验。表 2 表明回收率为 86—104% 之间,平均为 98.5%, 相对标准偏差为 6.5。方法的检出限按三倍

表 2 黄原酸盐的回收试验 (μg)

水 样	样品含量	加 入 量	实 测 量	回 收 量	回收率%
东湖水样	0	1.00	0.86	0.86	86
东湖水样	0	1.00	0.98	0.98	98
东湖水样	0	2.00	1.86	1.86	93
东湖水样	0	2.00	2.06	2.06	103
铜绿山选矿废水	0.48	4.00	4.40	3.92	98
铜绿山选矿废水	0.48	4.00	4.64	4.16	104
铜绿山选矿废水	0.48	4.00	4.56	4.08	102
铜绿山选矿废水	0.48	4.00	4.65	4.17	104
平均回收率%	98.5				

空白值的标准差计算为 $0.9 \mu\text{g/L}$ 。若增加甲苯的进样量,检出限还可以进一步得到改善。

参 考 文 献

- [1] 俞永庆,化学通报,10(3),148,(1982).
[2] 建筑工程部建筑科学研究院市政工程研究所编,给排水水质物理化学分析法,276—279页,中国工业出版社,1962.
[3] 兰州大学化学系 中国科学院上海药物研究所编著,有机微量定量分析,442—443页,科学出版社,

1978.
[4] Babayan F. A., *Biol. Zh. Arm.*, **31** (4), 425 (1978).
[5] Roa A. L., *J. Electrochem. Soc. India*, **27** (3), 169 (1978).
[6] Siegfried Klinger, *Chem. Abstr.*, **64**, 6296c (1966).
[7] Zarubina, Z. S., *Zavad. Lab.*, **47**(8), 17 (1981).
[8] Summary Garcia-Vargas, Miguel Milla, *Analyst* (London), **108**, 1417 (1983).
[9] Pohlandt, C. et al., *Talanta*, **16**(8), 1129 (1969).

(收稿日期: 1987 年 11 月 13 日)

二茂铁硫冠醚 PVC 膜汞 (II) 离子选择电极的研制

成昌梅 汪玉庭 黄载福

(武汉大学环境科学系)

汞及其化合物用途广泛,其污染危害也为人们所熟知,日本的水俣病是汞中毒事件中最引人注目的例子。因此,汞及其化合物是环境监测中的重要目标物之一。

分析汞的方法很多。1964 年以前,双硫腙比色法是国际上测量汞的标准方法。70 年代以来,冷原子吸收法已成为国际上通用的测汞方法。此外,还有中子活化法,气相色谱法, X 射线荧光光谱法等。由于离子选择电极具有设备简单,操作方便,易于普及推广等优点,因此,引起了人们浓厚的研究兴趣。已报道的汞(II)离子选择电极有:液态电极^[1], 固态膜电极^[2-4], 以及对 HgX_2 产生响应的 PVC 膜或液膜电极^[5-7]等,但这些电极或者是灵敏度达不到要求^[7];或者是重现性差,难以掌握^[8],都未能成功地运用于实际测汞工作。

近年来,人们对以冠醚为活性物质的 PVC 膜离子选择电极进行了广泛的研究,并取得了成功^[9]。不过,所用冠醚多为全氧单(或双)冠醚,测定的离子多限于碱金属和碱土金属。根据软硬酸碱理论,我们设计并合成了以硫原子部分代替冠醚环上的氧原子所

形成的氧硫冠醚,预期可提高其对重金属离子的配合能力和选择性,以便制作 PVC 膜离子选择电极,用于分析监测环境中的有毒重金属离子。

基于上述设想,我们先研究了两种二茂铁硫冠醚(I 和 II)对 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等离子的配合性能。结果表明,冠醚 I 和 II 均对 Hg^{2+} 显示较好的配合性能和选择性,可作为 Hg^{2+} 的离子选择电极的活性载体。在此实验的基础上,我们用冠醚 I 和冠醚 II 制作了 PVC 膜汞 (II) 离子选择电极 I 和 II。

本文报告电极 I 和电极 II 的制作及主要性能。其中电极 I 的响应速度、稳定性、重现性和可靠性都比较好。

一、实 验

1. 仪器和试剂

PXJ-1B 型数字式离子计; 801 型双液接饱和甘汞电极;日立公司 180-80 型偏光塞曼分光光度计。

四氢呋喃经过 LiAcH 回流干燥处理后