

用铜试剂—甲基异丁基甲酮萃取原子 吸收法测定水中痕量铜、锌和镉

本所三室 倪平英 胡丰 张元柱 王瑞陵 刘群柱

摘 要

研究了用铜试剂—甲基异丁基甲酮萃取, 原子吸收测定水中痕量铜、锌和镉的方法。研究得出了萃取程序和最佳的测量条件。萃取前向标准和试样溶液加入氯化钠, 可减小共存离子干扰, 使测定误差降到 $\pm 5\%$ 以内。当样品溶液经萃取被浓缩10倍时, 测定铜、锌和镉的灵敏度可分别提高到10、1和1 PPb/1%吸收。萃取时水相和有机相体积为300:10时, 它的萃取度均可达99%。

众所周知, 铜、锌、镉是对水生生物和人体有害的元素。在饮水标准中它们的限量分别为1、5、0.01 ppm。原子吸收法测定水中痕量的这些元素, 具有干扰小、快速和高灵敏度的优点。尽管石墨炉原子化器的方法, 具有最佳的检出限量^[1-3]; 然而配合予浓缩的火焰法, 亦能满足水分析的要求。

比较起来, 溶剂萃取是最适于作原子吸收的予浓缩法。用得最广的是二硫代氨甲酸吡啶铵—甲基异丁基甲酮(APDC—MIBK)^[4,5]。本文采用铜试剂—甲基异丁基甲酮(Na—DDTC—NIBK)萃取, 原子吸收测定法^[6,7], 可测定卤水及天然水中这些元素。

实验部份

一、仪器和试剂溶液制备

用 Unicam SP90 原子吸收分光光度计, 以该公司生产的铜、锌和镉空心阴极灯为光源, 配合 SP93 空气压缩机与钢瓶装乙炔, 以及 SP 22 记录器完成原子吸收测量。为抗有机溶剂侵蚀, 采用自制玻璃雾室。

铜标准溶液(Cu 1.000 毫克/毫升): 用最小量优级纯盐酸, 溶解光谱纯 CuO 1.252 克, 用重蒸馏水定容到 1.000 升。

镉标准溶液(Cd 1.000 毫克/毫升): 用最小量优级纯盐酸, 溶解光谱纯 CdO 1.142 克, 用重蒸馏水定容到 1.000 升。

锌标准溶液(Zn 1.000 毫克/毫升): 用最小量优级纯盐酸, 溶解光谱纯 ZnO 1.245 克, 用重蒸馏水定容到 1.000 升。

铜试剂溶液(1%): 分析纯试剂水溶液。

氢氧化铵: 将盛分析纯试剂的烧杯与盛重蒸馏水的烧杯共置一密闭器皿中, 待平衡后使用—烧杯中溶液。

盐酸(0.05N): 用优质纯试剂配制。

百里酚蓝(0.04%), 用含 0.01N NaOH 21.5 毫升的 250 毫升水溶液, 溶解 0.1 克百里酚蓝指示剂。其复色区为: pH 1.2—

2.8(红—黄), pH0.8—9.6(黄—蓝)。水(以下简称水)配成。

甲基异丁基甲 酮(MIBK): 分析 纯 试 剂, 可用蒸馏法纯制及回收。

由于本法灵敏度高, 试剂中常含不可忽略量的被测金属, 故应选用优质试剂, 否则应预先纯制。试验所需水溶液, 均由重蒸馏

研究获得的较佳测量条件列于表 1。均需贫燃料的火焰。但乙炔流速过低时, 火焰

二、测量条件

表 1 测量铜、锌和镉的工作参数

测 量 参 数	铜	锌	镉
波 长 毫微米	324.8	213.9	228.8
狭 缝 毫米	0.40	0.10	0.10
空 气 流 速 升/分	4	4	4
乙 炔 流 速 毫升/分	500	500	500
灯 电 流 毫安	3	5	3
燃烧器高度 毫米	10	9	10—16

不稳定, 甚至被吹灭。测定铜、锌和镉的灵敏度, 在 MIBK 相比起在水相中分别 提 高 3.6、3.8 和 3.8 倍。

三、萃取条件的选择

研究了MIBK分别在水及不同浓度的氯化钠、氯化钾和硫酸镁各为 100 毫升溶液中

的溶失情况。16℃时在100毫升水中溶失2.3 毫升。随盐溶液的比重增加, MIBK 溶失减少。似乎可利用控制试样溶液比重的办法来控制 MIBK 的溶失量(图 1)。

图 2 列出 pH 对测量这些金属元素的影响。选用在 pH8 萃取, 可同时测量这 三 种 元素。

图 3 列出了振荡时间的影响, 剧烈振荡

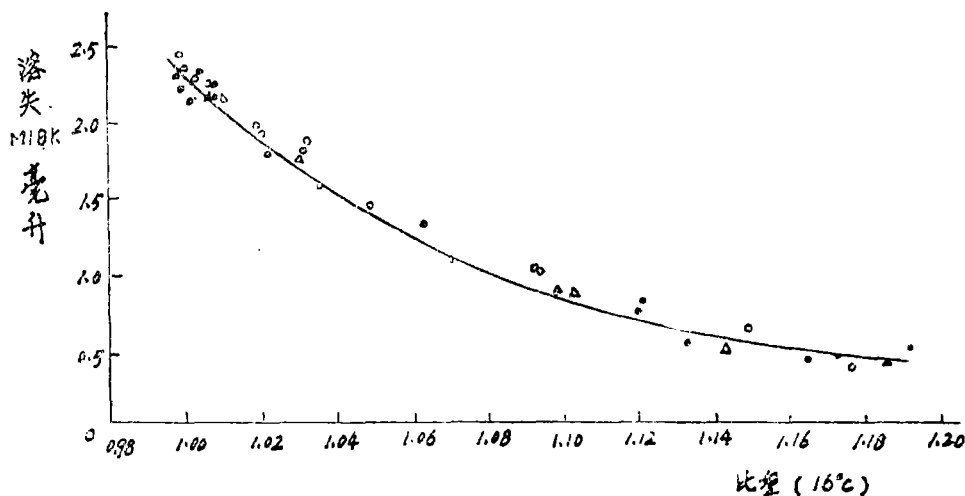


图 1 MIBK 在水溶液中的溶失 • NaCl ○ KCl △ MgSO₄

10 分钟，均可定量萃取这三种元素。

也研究了图 4 所示的铜试剂用量的效应。可以看出 50 倍(按克分子比 100 倍)量的铜试剂，足以定量萃取。

图 5 列出了水相体积的影响。萃取后将有机相定容到 25 毫升，水相小于 300 毫升(以 15 毫升 MIBK 萃取)时，测量值能保持不变。不难推论出：当水相体积增加时，MIBK 的溶失量相应增加，但溶失的 MIBK 并不把这些金属与铜试剂生成的螯合物带入水相。但水相体积超过 300 毫升时，测量值稍下降，似可归因于萃取度的下降。

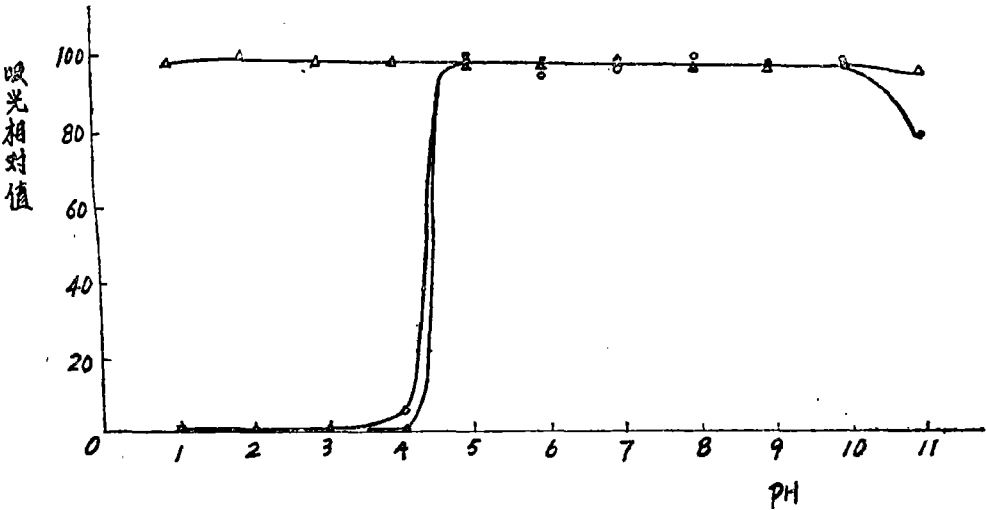


图 2 pH的影响 • 锌 15微克 ◦ 镉 10微克 Δ 铜 40微克

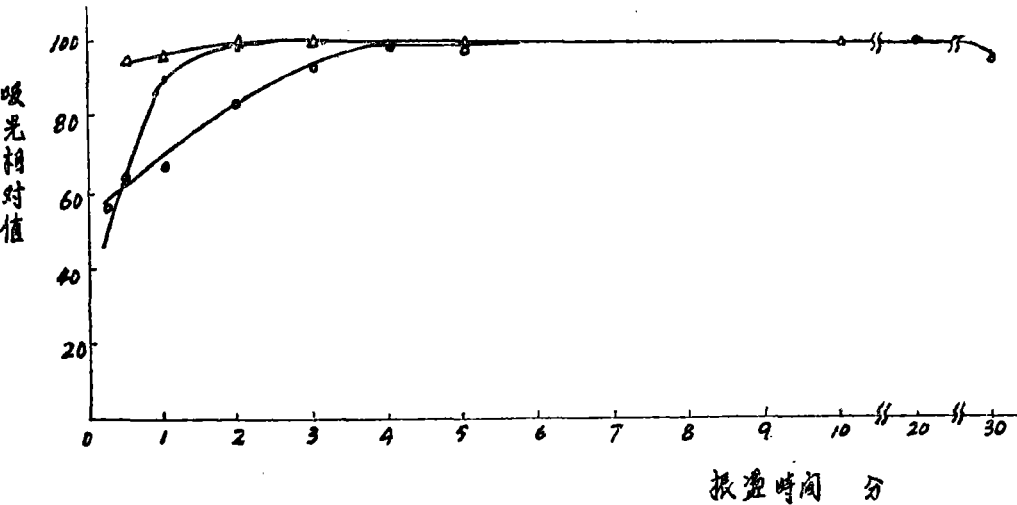


图 3 振荡时间的影响 • 锌 10微克 ◦ 镉 10微克 Δ 铜 40微克

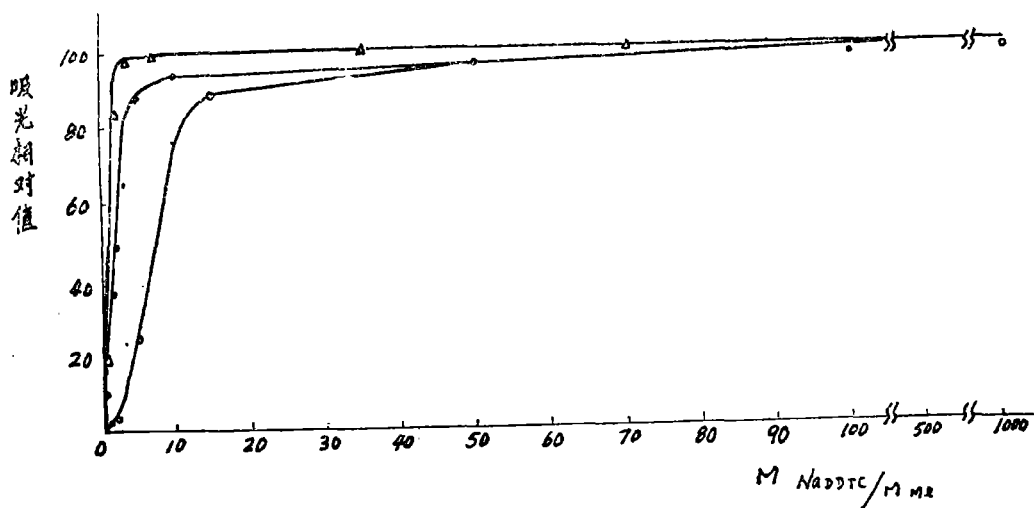


图4 铜试剂用量的影响 • 锌 10微克 ○ 镉 10微克 △ 铜 40微克

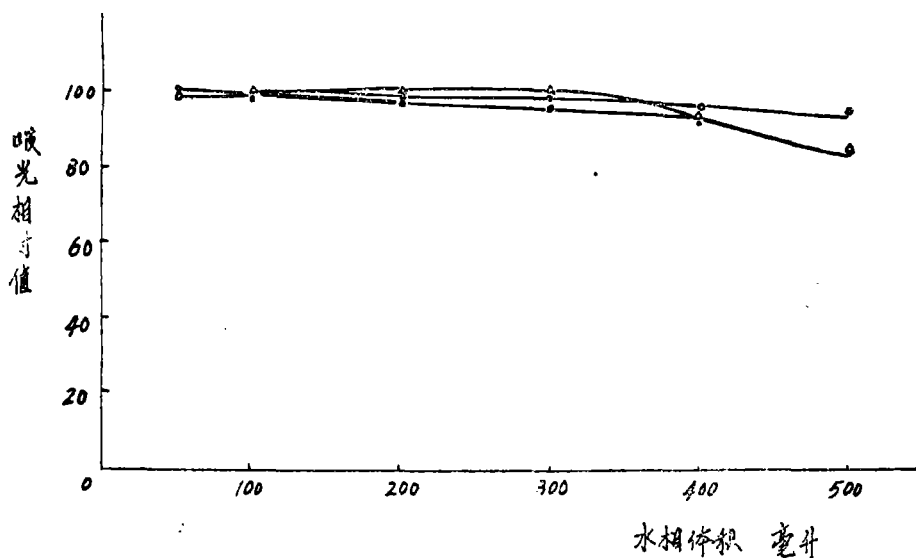


图5 水相体积的影响 • 锌 20微克 ○ 镉 20微克 △ 铜 100微克

比较起来铜的螯合物最易被 MIBK 萃取。

四、萃取度的测定

Berger^[3] 用原子吸收光谱法, 对金属螯合物溶剂萃取的分配系数进行了测定。该

法基于用同水相及有机相组成相类似的两套标准, 以工作曲线法分别测得萃取后水相及有机相中金属元素浓度。由浓度比值获得该萃取的分配系数 D 值。

但制备与试样相类似的标准有一定的困难。我们根据下述原理, 采用相应确定萃取度 X 的方法:

体积为 V_w 的水相中待萃取金属元素总量为 M ，按程序螯合后，用体积均为 V_0 的 MIBK 作两次萃取，第一次萃取出该金属量 M_1 ，第二次萃取出 M_2 ，可得：

$$X = \frac{M_1}{M}$$

$$X = \frac{M_2}{M - M_1}$$

消去 M 则萃取度：

$$X = \frac{M_1 - M_2}{M_1}$$

在工作曲线直线区域，吸光 A 正比于金属浓度 C ：

$$A = KC = K'M$$

故
$$X = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \tag{1}$$

其中 A_1 、 A_2 分别为第一、第二次萃取液测得的该种金属的吸光值。

按下式可由萃取度换算得分配系数 D ：

$$D = \frac{V_w}{V_0} \cdot \frac{X}{1 - X} \tag{2}$$

测定萃取度的方法如下：首先将水相饱和以 MIBK，然后将水相转入另一分液漏斗里，加入体积各为 2.00 毫升的标准金属溶液和铜试剂后，按程序萃取，分出水相后再用同体积 MIBK 萃取一次。两次的萃取液过滤后，在表 1 的工作参数操作下，测量吸光值 A_1 及 A_2 。结果列于表 2。

由于第二次萃取液的测量读数太低，计算分配系数时误差太大，故未列出相应的分配系数值。

表 2 铜、锌和镉的萃取度

元 素	加入量 微 克	水相体积 毫 升	MIBK 体积 毫 升	吸 光*		萃 取 度 $X = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \%$
				A_1	A_2	
铜	40	100	10.00	48.6	0.2	99.6
	40	200	10.00	48.6	0.3	99.4
	40	300	10.00	48.3	0.3	99.4
锌	10	100	10.00	0.307	0.003	99.0
	10	200	10.00	0.310	0.002	99.4
	20	300	10.00	0.566	0.008	98.6
镉	25	100	10.00	51.1	0.1	99.8
	25	200	10.00	50.1	0.6	98.8
	25	300	10.00	51.1	0.7	98.6

* 锌的吸光在读出计上读得；铜与镉的吸光在对数型工作的记录器上读得。

五、分析程序

1. 淡水分析

将样品及标准溶液，置分液漏斗里，各加入 2 克氯化钠，补充水使各分液漏斗里水

相体积相等(300 毫升以下)。加入 2.00 毫升 1 % 的铜试剂和一滴百里酚 蓝 指示剂，先用稀氨水调到蓝色，再用 0.05 N 盐酸调 pH 到刚变为黄色。加入 15.00 毫升 MIBK，剧烈振荡 10 分钟，静置待相分层后弃去水相，把半张 7 厘米定性滤纸做成的纸卷塞入分液漏斗的排液管里，滤出有机相，按表 1

测量铜、锌和镉的吸收值。由标准系列的数据，绘制工作曲线(图 6)，查得各试样中金属含量M(微克)，分析结果由下式算出：

$$C_M(\text{微克/毫升}) = \frac{M(\text{微克})}{V_s(\text{毫升})}$$

式中：V_s为取水样的体积。

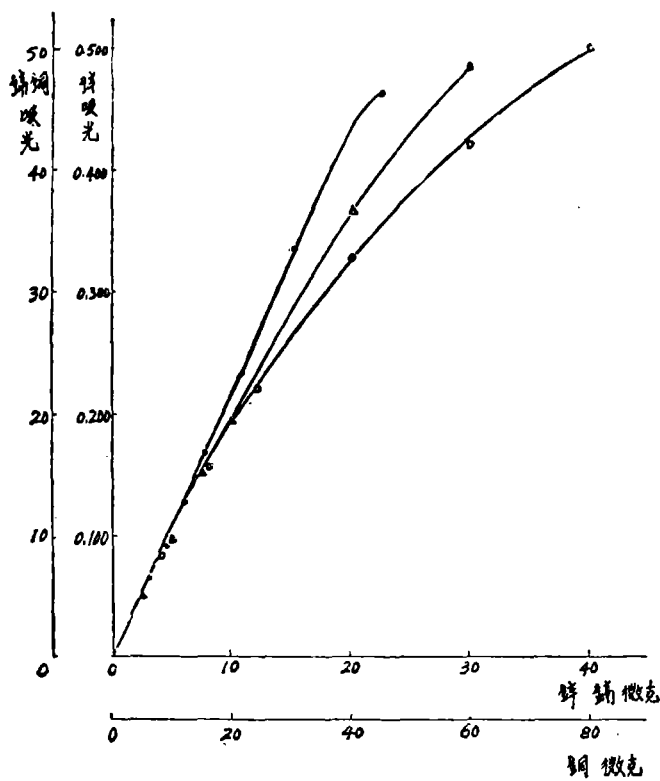


图 6 标准工作曲线 • 锌 ◯ 镉 △ 铜

2. 卤水分析

应解决萃取的有机相定容的问题。分析锌、镉时，在加入铜试剂之前，预先饱和以MIBK 分出水相，再按上述程序完成测定。分析铜时，按上述程序萃取后，用MIBK定容静置分出有机相。

用上述程序对标准溶液作萃取测量，变动系数：10 微克锌时为±0.7%；10 微克镉时为±1.4%；40 微克铜时为±0.7%。

六、共存物的影响

按上述程序研究了金属离子共存时，对

铜、锌和镉测定的影响。结果列于表 3。

测定锌时，水中常量阳离子不引起显著影响，水中微量金属元素大都不引起干扰，但共存大量Fe⁺⁺⁺(比如0.5毫克)时，测量值显著下降(-56%)；水中微量元素不影响测定铜，但常量元素钠引起正干扰；测镉时的干扰情况类似测铜，常量的钠、钾、镁引起严重的正干扰。

七、合成卤水分析

用化学试剂配成主成份与天然卤水类似的合成卤水，按本程序对加入的铜、锌和镉进行分析。结果列于表 4。测定的相对误

差一般不超过± 5 %。

结论和讨论

八、天然水分析

按本文的程序分析了表5所列的天然水。从增量检查的情况可看出：铜、镉的分析误差在±5%以内，锌分析的变动系数大都在±5%以内。但由于盐量大的天然样品中含铜、镉量接近于测量下限，故分析结果反映的重现性较差。

本法可应用于测定天然水中痕量铜、锌和镉。样品和标准中各加入2克氯化钠，可排除共存金属的干扰，获得定量的萃取。MIBK在水相中溶解度，随水相比重增加而减小。控制MIBK的溶失量是准确测定的关键之一。若直接能在萃取器皿里解决有机相定容，可使操作程序大大简化。本法能用于饮用水的分析。

表 3 共存物的影响

共存离子	加入形	铜*		锌**		镉***	
		共存离子量	改变铜吸光 %	共存离子量	改变锌吸光 %	共存离子量	改变镉吸光 %
Zn*	ZnCl ₂	1000微克	-0.3	—	—	50微克	+5.2
Cd*	CdCl ₂	10000微克	+0.9	50微克	+1.3	—	—
Cu*	CuCl ₂	—	—	50微克	-0.9	100微克	-6.2
Mo ⁺⁶	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	—	—	—	—	100微克	+5
Ni*	NiCl ₂	1000微克	+1.7	50微克	-1.4	300微克	+4.4
Mn*	MnCl ₂	—	—	55微克	+1.9	30微克	+3.6
Bi*	Bi(NO ₃) ₃	1000微克	+2.7	50微克	+4.0	1000微克	+2.7
Pb*	Pb(NO ₃) ₂	1000微克	+4.6	50微克	-0.5	1000微克	+2.4
Co*	CoCl ₂	1000微克	+0.2	50微克	+1.3	500微克	+3.2
Fe*	FeCl ₃	2000微克	+4.1	30微克	+1.1	1000微克	+3.4
Cr ⁺⁶	K ₂ Cr ₂ O ₇	1000微克	-2.5	—	—	1000微克	+3.2
Ag ⁺	AgNO ₃	100微克	-0.5	50微克	+1.3	100微克	-1.7
In*	InCl ₃	1000微克	+1.1	—	—	300微克	-1.6
Te ⁺⁶	H ₂ TeO ₄	1000微克	+3.8	—	—	300微克	-1.3
W ⁺⁶	Na ₂ WO ₄	1000微克	0	—	—	300微克	+5.4
Ga ⁺³	GaCl ₃	50微克	0	—	—	100微克	-3.1
Al*	AlCl ₃	—	—	—	—	1000微克	+0.4
Na ⁺	NaCl	10克	+8.5	20克	0	0.3克	+18.5
K ⁺	KCl	10克	+4.6	20克	+4.5	10克	+15.4
Li ⁺	LiCl	5克	+3.0	10克	-0.9	1克	+4.4
Mg ²⁺	MgSO ₄	0.5克	+5.9	20克	+0.7	3克	+16.9
Ca*	CaCl ₂	1克	+3.4	10克	-4.5	10克	+2.5
Sr*	SrCl ₂	10克	0	1克	+1.1	10克	+7.5
Ba*	BaCl ₂	10克	+2.0	5克	+2.2	10克	+4.8

* Cu 20 微克； ** Zn 15 微克； *** Cd 10 微克。

表 4

合 成 卤 水 分 析

卤水类型	铜				锌				镉			
	取样 毫升	加入 Cu 微克	测得 Cu 微克	相对 误差 %	取样 毫升	加入 Zn 微克	测得 Zn 微克	相对 误差 %	取样 毫升	加入Cd 微 克	测得Cd 微 克	相对 误差 %
察尔汉 晶间水	12.5	20.0	20.7	+3.4	50.0	6.00	6.16	+2.6	6.25	10.0	10.1	+1
	25.0	20.0	20.8	+4.6					12.5	10.0	10.2	+2
	50.0	20.0	20.4	+1.9					25.0	10.0	9.8	-2
大柴旦 湖 水	37.5	20	19.9	-0.4	50.0	6.00	6.43	+7.1	6.25	10.0	10.1	+1
	75.0	20	20.0	0					12.5	10.0	10.3	+3
									25.0	10.0	10.2	+2
一里坪 晶间水	12.5	20.0	20.2	+1.1	50.0	6.00	5.97	-0.5	6.25	10.0	10.0	0
	50.0	20.0	20.4	+2.1					12.5	10.0	10.1	+1
									25.0	10.0	9.9	-1
东台吉乃 尔湖水	12.5	20.0	20.2	+1.1	50.0	6.00	6.00	0	6.25	10.0	10.0	0
	50.0	20.0	20.5	+2.5					12.5	10.0	9.9	-1
									25.0	10.0	10.0	0
达布逊 湖 水	12.5	20.0	19.9	-0.4	50.0	6.00	6.03	+0.5	6.25	10.0	9.9	-1
	50.0	20.0	19.7	-1.3					12.5	10.0	10.0	0
									25.0	10.0	10.1	+1
江 汉 高一井	12.5	20.0	20.6	+3.0	50.0	6.00	6.21	+3.5	6.25	10.0	9.8	-2
	50.0	20.0	20.8	+4.1					12.5	10.0	9.9	-1
									25.0	10.0	9.8	-2
江 汉 沙四井	12.5	20.0	20.4	+2.0	50.0	6.00	5.95	-0.9	6.25	10.0	10.1	+1
	50.0	20.0	20.7	+3.5					12.5	10.0	9.8	-2
									25.0	10.0	10.0	0

表 5

天 然 水 分 析

被测元素	样 品 分 析				增 量 检 查		
	样 品	取样体积 (毫升)	分析结果 微克/毫升	变动系数 %	加入量 微克	测得量 微克	相对误差 %
铜	察尔汉晶间水	100.0	0.03		10.0	10.0	0
	小柴旦湖水	100.0	0.001		10.0	10.1	+1
	冷湖油田水	50.0	0.002		10.0	9.5	-5
	江汉高二井	50.0	0.002		10.0	10.2	+2
	后河泉水	500	0.001		10.0	10.2	+2
镉	自贡106*卤水	25	0.0012		8.00	8.10	+1.3
	自贡106*卤水	50	0.0012		8.00	8.07	+0.9
	大柴旦湖水	25	<0.001		8.00	7.92	-1.0
	大柴旦湖水	50	<0.001		8.00	7.83	-2.1
	察尔汉晶间水	25	0.0024		8.00	8.44	+5.5
	察尔汉晶间水	50	0.0024		8.00	8.48	+6.0
	后河泉水	100	<0.001		8.00	8.20	+2.5
	后河泉水	200	<0.001		8.00	7.95	-0.6
	自来水	100	<0.001		8.00	7.72	-3.5
	自来水	200	<0.001		8.00	8.08	+1.0
	山西运城盐湖水	25	0.0048		8.00	8.38	+4.8
	山西运城盐湖水	50	0.0022		8.00	8.36	+4.5
锌	自贡黄卤51*	2.00	1.14	± 9.7			
	自贡黄卤51*	4.00	1.13	± 4.6			
	察尔汉晶间卤水	2.00	1.16	± 4.7			
	察尔汉晶间卤水	4.00	1.15	± 5.9			
	羊—10	5.00	0.335	± 7.1			
	羊—10	10.00	0.342	± 2.3			
	山西运城盐湖水	0.50	5.21	± 1.0			
	山西运城盐湖水	1.50	5.27	± 2.8			
	察尔汉卤水	2.00	2.31	± 3.5			
		3.00	2.36	± 4.2			

(下转第17页)

可允许在二倍镁量以下。

2. 正丁醇一无水乙醇混合液对于抑制锂的干扰是有效的。在无锂存在下应用本法, 镁的测定值略有偏低。

3. 本法相对标准偏差不大于 0.5 %。

四、讨 论

1. 在试样分析的实践中发现, 合成卤水与实际卤水差异很大。与实际卤水基本组成相似的合成卤水为无色透明溶液, 而实际卤水为黄色或深褐色, 油状。实际卤水中可能还含有其他有机成分。对于实际卤水, 取样时间不同, 结果有差异。

2. 实验发现, 有少量正丁醇存在(如 1.0 毫升)对于滴定终点的观察非常有利,

它有助于终点颜色突变的清晰。加入量再大, 情况亦相同, 过大时它与水溶液不混溶。

3. 根据实验观察到, 直接滴定时, 混合杂质共存限量要求很小, 单个杂质元素共存允许量较大, 但后者并无实际意义。

参考文献

1. Г. Б. Маслова, ЖАХ, 3, 359 (1957).
2. Olof Samuelson, Anal. Chem, 26, №12, 1908(1954).
3. F. W. E. Strelow, Anal. Chim Acta, 71. 123 (1974).

(上接第26页)

参考资料

- (1) P. E. Paus, At Absorption Newslett., 10, 69 (1971).
- (2) W. M. Barnard and M. J. Fishman, At. Absorption Newslett., 12, 118 (1973).
- (3) F. J. Fernandez and D. C. Manning, At. Absorption Newslett., 10, 65 (1971).
- (4) E. Brown, M. W. Skougstad and M. J. Fishman, "Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases", U. S.

Gov't Printing office, Washington, 1970.

- (5) U. S. Environmental Protection Agency "Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes", Cincinnati, Ohio (1971).
- (6) J. Nix and T. Goodwin, At. Absorption Newslett., 9, 119 (1970).
- (7) Kazuhiro Kuwate, Keiji Hisatomi and Toshio Hasegawa, At. Absorption Newslett., 10, 111 (1971).
- (8) S. A. Berger, At. Absorption Newslett., 12, 30 (1973).