

浮选分光光度法测定水中痕量苦味酸*

Flotation-Spectrophotometric Determination of Trace Picric Acid in Water

谢复青

Xie Fuqing

(梧州师范高等专科学校)

学校 八步 542800)

(Wuzhou Teachers' College,

Babu, Guangxi, 542800)

何星存** 蒋毅民

He Xingcun Jiang Yimin

(广西师范大学化学系)

桂林市三里店 541004)

(Department of Chemistry, Guangxi Normal

University, Sanliidian, Guilin, 541004)

摘要 研究了苦味酸与碱性染料的缔合反应以及缔合物的浮选性质, 据此建立了测定水中痕量苦味酸的浮选分光光度法。该方法具有很高的灵敏度和选择性。

关键词 苦味酸 浮选 光度法 水样品

Abstract Association reaction between picric acid and crystal violet was studied. A flotation-spectrophotometric method based on the reaction has been developed for the determination of trace picric acid in water. It was found that the sensitivity and selectivity of this method were fairly good.

Key words picric acid, flotation, spectrophotometry, water sample

在生产苦味酸或以苦味酸为原料的工厂周围的地面水、井水都有可能受到苦味酸的污染, 它对环境生态的影响愈益受到人们的关注。因此, 如何简便而准确地测定环境水样中的痕量苦味酸, 也随之显得重要。目前较为简捷的方法是萃取分光光度法^[1,2]。但是这些方法灵敏度和选择性均不够理想, 其实际应用受到限制。

近年来, 浮选光度法因具有很高的灵敏度和选择性而引起了分析工作者的重视, 已应用于各种痕量组分的分析^[3~5]。迄今为止, 这些方法仅限于碱性染料阳离子与金属配阴离子或杂多酸根的缔合体系。碱性染料与大体积有机阴离子的缔合物的浮选研究未见报道。为此, 我们开展了这方面的研究。我们研究了苦味酸和碱性染料的缔合反应以及缔合物的浮选性质, 并据此提出了测定痕量苦味酸的浮选光度法。由于碱性染料具有很大的摩尔吸光系数, 加上能被浮选的缔合物比能被萃取的缔合物少得多, 因此, 本文方法的灵敏度和选择性比现有的萃取光度法均有所提高, 可满足环境水样中痕量苦味酸的快速分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器

751型紫外可见分光光度计(上海分析仪器厂), 721型分光光度计(上海第三分析仪器厂), 60 mL 刻度梨形分液漏斗。

1.2 主要试剂

称取0.1000 g 经在75~80℃烘至恒重的分析纯苦味酸(含量99.8%)溶于水并定容为500 mL, 得到浓度为200 μg/mL的苦味酸标准贮备溶液, 使用时稀释至浓度为10 μg/mL的标准操作溶液。结晶紫配制成0.05%的水溶液。所用的环己烷和丙酮均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

1.3 实验方法

在分液漏斗中准确加入10 μg/mL的苦味酸标准溶液1 mL, 然后加1 mL结晶紫溶液和20 mL蒸馏水, 摇匀。最后加入8 mL环己烷, 振荡2 min, 静置分层后弃去水相, 加10 mL蒸馏水振荡洗涤, 分层后弃去水相, 然后用毛细吸管从上口吸去有机相, 放一段时间让液滴完全从下口流干。最后向漏斗中准确加入10 mL丙酮, 以溶解附着于漏斗壁上的浮膜。用1 cm比色皿在波长595 nm处以试剂空白作参比测定吸光度。

1994-08-29收稿。

* 广西师范大学青年科学基金资助项目。

** 通讯联系人。

2 结果与讨论

2.1 难溶缔合物的形成

我们对苦味酸 (PA) 与结晶紫 (CV)、乙基紫 (EV)、孔雀绿 (MG)、亮绿 (BG)、次甲基蓝 (MB)、罗丹明 B (RB) 等常用碱性染料的相互作用进行了考察。实验结果表明,在 pH 3~7 的弱酸性至中性介质中,苦味酸与上述碱性染料形成难溶于水的复杂离子缔合物,以和结晶紫等三苯甲烷类染料反应最易于进行,其中又以和结晶紫的反应最完全。加环己烷振荡 2 min 后,缔合物沉淀形成紧密的深色浮膜附着在漏斗壁上,分离方便,灵敏度高、试剂空白的吸光度低而且稳定。因此,我们选择 CV-PA 体系进行详细研究。

2.2 缔合物的浮选和溶解

能浮选疏水性离子缔合物的溶剂有苯、甲苯、四氯化碳、环己烷、二异丙醚等弱极性或非极性的有机溶剂,我们对前四种溶剂作了试验,发现苯和甲苯可以萃取 CV-PA 缔合物,四氯化碳和环己烷可以浮选该缔合物,其中以环己烷效果较好,具有浮选时间短、分层快、试剂空白值低等优点。CV-PA 缔合物可溶于甲醇、乙醇、丙酮等极性有机溶剂。我们选择环己烷作为浮选剂;丙酮作为溶解浮选物的溶剂。

2.3 缔合物的吸收光谱

缔合物溶于丙酮后,用 751 型分光光度计测量其紫外-可见吸收光谱,结果如图 1。显然,450~700 nm 波段为结晶紫阳离子的苦味酸根的吸收光谱,595 nm 是结晶紫的最大吸收峰;340~450 nm 波段是苦味酸根的吸收光谱,370 nm 是苦味酸根的最大吸收峰。由此可见,在 595 nm 处测定,有更高的灵敏度;当存在与结晶紫形成可浮选缔合物的干扰组合时,在 370 nm 处测定可消除干扰,但此时灵敏度仅为 595 nm 处灵敏度的 1/10。我们选择 595 nm 为分析波长。

2.4 酸度的影响

实验结果表明,测定宜在 pH 3~7 的介质中进行。对于一般清洁水样,不需调节 pH 值。在较强的酸性介质中,测定的灵敏度大大降低,这主要是因为强酸抑制了苦味酸的离解,同时对结晶紫的存在形式也有影响,造成缔合反应和浮选不完全,导致灵敏度降低。

2.5 试剂的用量

对于 10 μg 苦味酸,结晶紫溶液 (0.05%) 的适宜用量为 0.5~2.0 mL,此时可保证苦味酸完全被浮选。结晶紫用量过大会造成试剂空白的吸光度值过大。

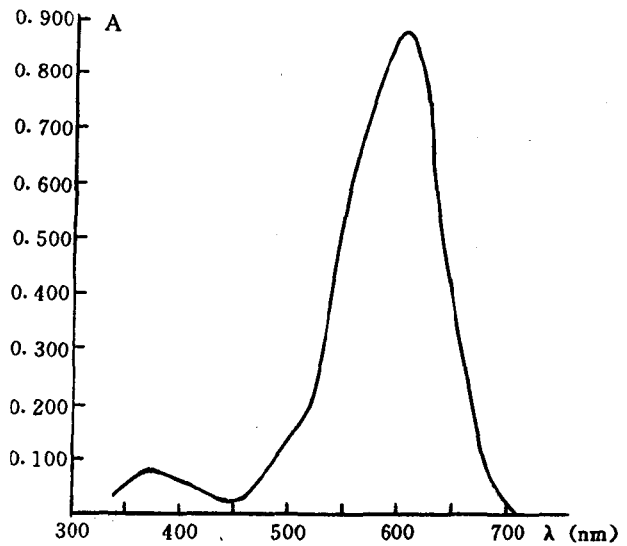
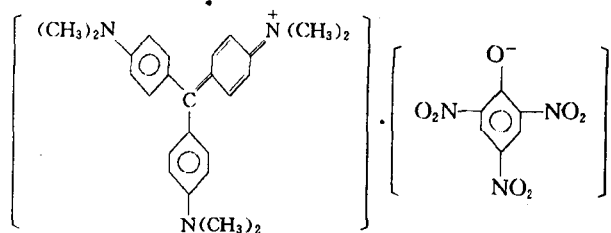


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

2.6 缔合物的组成和稳定性

苦味酸根为带一个负电荷的阴离子,在测定的酸度条件下,结晶紫为带一个正电荷的阳离子,可以推断,缔合物的组成为 $[\text{CV}^+ \cdot \text{PA}^-]$ 。用平衡移动法测定的结果证实了上述推断。此外,经测定缔合物的摩尔吸光系数为 $1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,与结晶紫自身的摩尔吸光系数 ($1.05 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) 很好地相符,这也从另一方面说明所形成的缔合物是 1:1 型的缔合物^[5]。该缔合物的结构为:



两个结构复杂、体积庞大的阴阳离子籍借静电引力和色散力结合成为稳定的疏水性缔合物。

缔合物沉淀放置 5 d 后再用丙酮溶解,其 ϵ 和 λ_{max} 均不变化;在加盖密闭的情况下,缔合物丙酮溶液的吸光度至少在 8 h 内稳定。

2.7 共存离子的影响

对于 10 μg 苦味酸的测定,大量的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、EDTA、 Ac^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子均不干扰;0.2 mg (未做上限) 的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等阳离子也不干扰测定。对于一般清洁水样,可不经预处理直接测定。

合成洗涤剂十二烷基苯磺酸钠因与结晶紫形成可被环己烷浮选的缔合物而干扰苦味酸的测定。如水

样中有阴离子表面活性剂,可先将水样倒入文献〔6〕所示的气泡浮选装置中通 N_2 10 min 后再取下层清液测定苦味酸。当酸度较低时,对硝基苯酚、二硝基苯酚造成正干扰,提高酸度至 $pH \approx 3$,可基本消除相同量上述两组分对苦味酸测定的干扰。

2.8 工作曲线

取不同量的苦味酸标准溶液按前述实验方法制作工作曲线,其回归方程为:

$$A = 0.436C + 0.014$$

式中 A 为吸光度, C 为苦味酸浓度 ($\mu\text{g/mL}$), 工作曲线线性相关系数为 0.9992。在所测量的缔合物丙酮溶液中,苦味酸的浓度在 $0 \sim 2.0 \mu\text{g/mL}$ 范围内符合比尔定律。缔合物的表观摩尔吸光系数

$$\epsilon = 1.0 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

2.9 水样分析

取 20 mL 水样,按前述实验方法进行测定,并进行标准加入回收试验,结果列于表 1。同时进行了合成水样的分析,结果列表 2。

表 1 环境水样分析结果

Table 1 Determination of picric acid in water samples

水样 Sample	测定值 PA found ($\mu\text{g/mL}$)	PA 加入量 PA added ($\mu\text{g/mL}$)	加入 PA 后测定值 Amount found after addition of PA ($\mu\text{g/mL}$)	回收度 Recovery (%)
漓江水 Li River water	0.0	0.50	0.52	104
井水 Well water	0.0	0.50	0.50	100
自来水 Tap water	0.0	1.00	1.06	106

PA: 苦味酸 Picric acid.

表 2 合成水样分析结果

Table 2 Determination of picric acid in synthetic water samples

水样编号 Sample number	水样组成 Composition of Samples ($\mu\text{g/mL}$)	测定值 ($n=6$) PA found ($n=6$) ($\mu\text{g/mL}$)	相对误差 Relative error (%)
1	PA 0.80		
	A 1.0	0.81	1.2
	B 0.6		
	PA 1.00, Cl^- 100,		
2	NO_3^- 50, SO_4^{2-} 100,	0.98	-2.0
	Ca^{2+} 80, Mg^{2+} 80,		

A: 对硝基苯酚 4-Nitrophenol; B: 2,4-二硝基苯酚 2,4-Dinitrophenol.

参考文献

- 胡振元, 钱锡兴, 陈菊珍. 水中痕量苦味酸的萃取光度法测定. 环境科学, 1982, 3 (1): 1~4.
- 张宏陶主编. 水质分析大全. 重庆: 科学技术文献出版社重庆分社, 1989, 410~412.
- 徐其亨. 浮选分离及其在分析化学中的应用. 化学通报, 1981, 11: 42~46.
- Marczenko Z. New type of flotation of ion-association compounds of complexes of multicharged anions with basic dyes. Pure and Appl Chem, 1985, 57 (6): 499~854.
- 何星存, 胡之德. 贵金属的离子浮选和浮选光度法. 贵金属, 1988, 9 (2): 54~60.
- 何星存, 蔡亚岐, 胡之德. 以 SDBS 浮选铈 (II) 水合阳离子及与钽 (I)、铂 (IV) 分离的研究. 分析化学, 1989, 17 (4): 331~333.

(责任编辑: 蒋汉明)