

石墨炉原子吸收光谱法间接测定 海水中的微量硫酸根

刘富平 程祥圣^① 葛建平

(国家海洋局东海环境监测中心 上海市 200137)

摘 要 在盐酸介质中, 硫酸根离子与过量的钡离子反应, 生成 BaSO_4 沉淀, 离心分离后, 过量的 Ba^{2+} 经吡咯烷二硫代甲酸铵 (APDC) 和二乙氨基二硫代甲酸钠 (DDTC) 螯合, 调节 pH, 用甲基异丁酮 (MIBK) 萃取后, 用石墨炉原子吸收光谱法测定有机相中剩余钡的吸收信号, 从而间接测得海水中的硫酸根离子, 校准曲线线性范围为 $0.2\text{--}12\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 相关系数 $r = 0.998$ 。对实际水样重复测定 9 次的相对标准偏差为 6.9%, 加标回收率为 93.8%—103%。方法简便、快捷、重现性好, 测定结果令人满意。

关键词 石墨炉原子吸收光谱法, 海水, 间接测定, 硫酸根离子。

中图分类号: O657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)04-0800-03

1 前言

硫酸根离子是海水中的主要阴离子之一。目前测定水中硫酸根离子的方法有离子色谱法^[1]、铬酸钡分光光度法^[1]、硫酸钡重量法^[1]和铬酸钡间接原子吸收法^[1]等。海水介质复杂, 给离子色谱法测定带来很大的不确定性; 铬酸钡分光光度法适合于清洁水样的分析; 硫酸钡重量法是一经典方法, 准确度高, 但操作步骤繁琐, 同时检出限较高。用火焰原子吸收法测定 SO_4^{2-} 是经常采用的方法^[1, 2]。但用石墨炉原子吸收法测定海水中的 SO_4^{2-} 鲜有报道, 本文用间接石墨炉原子吸收法对实际海水样品进行测定, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 原理

在盐酸介质中, 利用硫酸根离子与过量的钡离子反应生成硫酸钡沉淀, 离心分离后, 溶液中过量的 Ba^{2+} 经吡咯烷二硫代甲酸铵 (APDC) 和二乙氨基二硫代甲酸钠 (DDTC) 螯合, 用乙酸氨缓冲溶液调节 pH 5—6 后, 用甲基异丁酮 (MIBK) 萃取, 经石墨炉原子吸收法测定有机相中的钡, 间接求出硫酸根离子的含量。

2.2 主要仪器及试剂

Varian-220z 型偏振塞曼原子吸收分光光度计 (美国瓦里安技术公司)。

钡空心阴极灯 [美国威格拉斯 (北京) 有限公司]。

钡标准溶液 ($200\mu\text{g}/\text{mL}$) (上海计量研究院), 将钡标准溶液 ($1000\text{mg}/\text{L}$) 用超纯水稀释, 得 $200\mu\text{g}/\text{mL}$ 的钡标准溶液, 置于 100mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

硫酸根标准溶液: ($100\mu\text{g}/\text{mL}$) 取 0.0740g Na_2SO_4 (A R) 用超纯水溶解, 定容至 500mL , 置于聚

^① 联系人, 电话: (021) 58675908; E-mail: xiangshengcheng@163.com

作者简介: 刘富平 (1979—), 男, 甘肃省镇原县人, 助理工程师, 主要从事原子光谱分析和环境监测工作。

收稿日期: 2006-03-17; 接受日期: 2006-04-10

乙烯瓶中。

盐酸(1+ 1): (国药集团上海试剂厂, AR) 用超纯水 1 : 1 稀释至 200mL。
氨水(1+ 1): (国药集团上海试剂厂, AR), 用超纯水 1 : 1 稀释, 当天配制。
吡咯烷二硫代甲酸铵(APDC)
和二乙氨基二硫代甲酸钠(DDTC)
混合溶液(各 10g/L)。
醋酸-醋酸钠缓冲溶液(pH= 5. 0)。
甲基异丁酮(MIBK)。
溴甲酚绿指示剂。实验用水为超纯水。

2. 3 仪器参数

见表 1。

2. 4 实验步骤

在 25mL 比色管中加入一定量的硫酸钠标准溶液, 再加入钡标准溶液 15mL, 边加边振荡, 用超纯水定容。调节 pH= 3. 0, 水浴加热约 20min, 冷却静置至室温, 离心分离后, 将液体转入分液漏斗中, 加入溴甲酚绿指示剂, 再加入 HAc-NaAc(pH= 5. 0) 缓冲溶液 1mL, 用 1+ 1 氨水调节至溶液成浅蓝色(此时 pH= 5. 0 左右), 加 1mL 螯合剂, 摇匀, 再加入 2mL 甲基异丁酮(MIBK) 萃取后, 用石墨炉 AAS 测定有机相中的剩余 Ba²⁺, 从而计算出硫酸根离子含量。

3 结果与讨论

3. 1 温度的影响

温度及加热时间对沉淀的形成有很大的影响。在盐酸介质中, 室温时, 反应 30min, 只有少数白色沉淀生成。水浴煮沸 20min 后看到大量白色沉淀。由此可见, 加热条件下能加快 BaSO₄ 沉淀的形成, 缩短沉淀时间(见图 1) 。实验表明水浴加热煮沸 25min, 有利于沉淀的形成(见图 2) 。

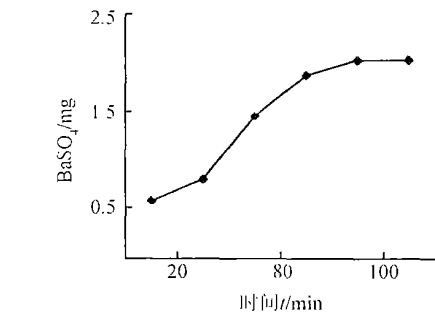


图 1 100 C, BaSO₄ 的量-时间关系图

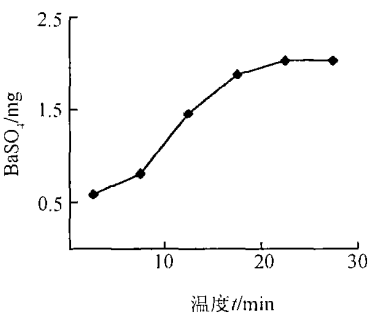


图 2 BaSO₄ 的量-温度关系图

3. 2 酸度的影响

试液的酸度直接影响沉淀是否完全(见图3) 。在中性条件下, 硫酸钡的溶解度很小(pH= 5. 0—8. 0) ; 在酸性条件下, 可以加大硫酸钡的溶解度, 使其沉淀完全, 进行沉淀, 如果酸度太低(pH= 4. 5 左右), 沉淀中会包含碳酸钡、磷酸钡和亚硫酸钡沉淀, 使沉淀结果偏高; 在碱性条件下(pH= 9. 0—10. 0), 会形成碱金属硫酸盐(特别是碱金属硫酸氢盐), 会使沉淀结果偏低; 干扰 Ba²⁺ 的测定。

实验表明, 在 pH ≤3. 0 时, 此时生成 BaSO₄ 沉淀较多, 并且稳定, 本法为了萃取时容易调节酸度, 故取 pH= 3. 0 为最佳条件。

3.3 Ba^{2+} 用量的选择

在实验中发现, Ba^{2+} 用量太少, 不能完全沉淀海水中的 SO_4^{2-} ; Ba^{2+} 用量太多, 会导致产生误差; 实验表明, Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 的最佳比例为 2:1。

3.4 校准曲线

分别取 0、1.25、2.5、5.0、10.0、20.0 mL 钡标准溶液于 25 mL 比色管中, 加超纯水稀释至刻度, 加入溴甲酚绿指示剂, 加入 HAc-NaAc ($\text{pH} = 5.0$) 缓冲溶液 1 mL, 用 1+1 氨水调节至溶液成浅蓝色, 加入 1 mL 螯合剂, 摇匀, 再加入 2 mL 甲基异丁酮 (MIBK) 萃取, 得到的有机相中钡的浓度分别为 10.0、20.0、40.

0、80.0、160 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 用 GFAAS 测定有机相中的 Ba^{2+} 。线性回归方程为 $y = 0.01049x - 0.004$, 相关系数为 $r = 0.998$ 。

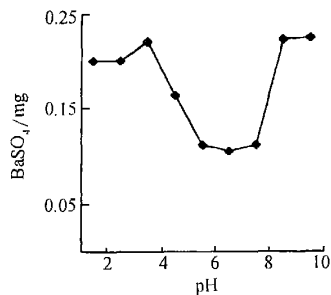


图 3 100℃, BaSO_4 的量-pH 关系图

3.5 分析结果

取东海的某 4 个站位的海水样品, 按本实验方法进行测定。结果见表 2。

3.6 精密度

按实验方法对一东海海水样样品平行测定 9 次, 平均值 607 mg/L , 相对标准偏差 6.9%。

表 2 水样分析结果及方法回收率

样品	测得含量 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测得量 (mg/L)	回收率 (%)
A 1	483	90.0	570	96.7
A 2	692	120	807	95.8
A 3	346	60.0	408	103
A 4	706	130	828	93.8

4 结论

(1) 用石墨炉原子吸收法间接测定 SO_4^{2-} 精度高, 回收率达 93.8%—103%, 易于实际操作。

(2) 能够跟钡盐生成沉淀的阴离子很少, 因此, 反应干扰离子较少, 但是如果溶液中含有 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 CO_3^{2-} 等会使结果偏高, 本文在弱酸性条件下分离沉淀, 完全能够消除这一干扰。

参考文献

- [1] 魏复盛, 齐文启. 水和废水的监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 156—167.
- [2] 王吉德, 田笠卿, 王连生, 叶长龄. 原子吸收法在有机分析中的应用[J]. 高等学校化学学报, 1998, 9(4): 328.

Indirect Determination of Trace Sulfate Ion in Sea Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

LIU Fu-Ping CHENG Xiang-Sheng GE Jian-Ping

(East China Sea Environmental Monitoring Center of State Oceanic Administration P.R.C., Shanghai 200137, P.R. China)

Abstract In hydrochloric acid solution, SO_4^{2-} reacts with excess Ba^{2+} to form BaSO_4 , which was separated by centrifuge. In a pH 4.0 buffered solution, surplus Ba^{2+} was chelated by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) and sodium diethyl-dithiocarbamate (DDTC), and extracted with MIBK. The barium in the organic phase was measured by graphite furnace AAS, and trace sulfate ranging from 0.2 to 12 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ in aqueous solutions was determined indirectly with the relative standard deviation of 6.9% and the recovery of 93.8%—103%. The method was applied to the determination of SO_4^{2-} in aqueous solutions with satisfactory results.

Key words Graphite Furnace AAS, Sea Water, Indirect Determination, Sulfate Ion.