

泡沫塑料萃取分离法的研究 ——农作物中痕量稀土元素的测定

谢格波 欧阳宗学* 蒋厚义*

(江西大学化学系)

溶剂萃取为分析化学中重要的分离方法之一,该法一般具有分离效果好、操作简单、快速等优点。但由于使用有机溶剂,以致造成污染环境,影响工作人员的健康。为了使溶剂萃取能更广泛地用于分析化学的生产实际中,我们针对其存在的问题,利用反相萃取色谱的技术^[1],研究了一种拟称为“泡沫塑料萃取”的分离方法。这种方法是将有机溶剂(与萃取剂)附着于泡沫塑料上,萃取时将其放入盛有反应溶液的塑料软管中,经振荡后待分离物即为泡沫塑料上的萃取剂所萃取;再通过软管挤压管内的泡沫塑料使水相分出,从而完成其萃取的过程。实践表明,这种方法使用的有机溶剂甚少。(该法仅用0.15毫升,而一般的溶剂萃取法则要用10—20毫升),而且操作过程是在软管内进行,几乎处于一个封闭的体系中,故溶剂蒸气散发于空气中的量甚微,较好地解决了该法存在的污染问题;同时,此法只要适当地选择泡沫塑料的大小,即可避免水相中乳油现象的产生,这对容易产生乳油现象的体系具有特殊的意义。另外,分离流程中无需静置分层步骤,故也简化了操作手续。

本文以分离和测定稀土元素为例,采用PMBP〔1-苯基-3-甲基-4-苯酰基吡唑酮-(5)〕和苯为萃取剂和有机溶剂^[2],对乙酰基偶氮胂〔2-(2-膦酸基苯偶氮)-7-(4-乙酰基苯偶氮)-1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸〕为显色剂^[3],研究了方法的各种条件,并用于农作物中痕量稀土元素的测定,获得了较为满意的结果。

实 验 部 分

1. 主要的仪器与试剂

1. 稀土元素标准溶液 按一般农作物中稀土元素存在的情况进行配制,配成的混合稀土氧化物为:氧化镧:氧化铈:氧化镨:氧化钕:氧化钐 = 2:5:1:1.5:0.5。用盐酸和少量过氧化氢溶解,制成含混合稀土氧化物为1毫克/毫升(含1M盐酸)的贮备液。以贮备液稀释制成5微克/毫升的工作液。

* 欧阳宗学、蒋厚义为83届分析化学专业学生

2. 缓冲液A 以164克乙酸钠和16毫升冰醋酸制成1升溶液, 用1:1盐酸或1:1氨水调节至溶液酸度为 $\text{pH}=5.5$ 。

3. 缓冲液B 取0.3克8-羟基喹啉, 加入500毫升1M盐酸和500毫升1M乙酸钠, 待溶解后以1:1盐酸和1:1氨水调节至溶液酸度为 $\text{pH}=1.9$ 。

4. 指示剂溶液 取0.15克溴甲酚绿、0.05克甲基红, 溶于30毫升乙醇中, 再加70毫升水, 摇匀。

0.1%对乙酰基偶氮胂水溶液, 贮于棕色瓶中。3%PMBP-苯溶液, 贮于棕色瓶中。

5. 泡沫塑料 聚氨酯软性泡沫, 上海塑料制品六厂出品(JM₂型, 一等品), 将厚1厘米的泡沫塑料垂直压紧切成 $1 \times 0.85 \times 2.5$ 厘米³的长方体。

6. 塑料(聚氯乙烯)软管 将内径为1.4厘米的软管切断, 加热使一端封闭, 另一端配上塑料(或玻璃)塞子, 制成长15厘米的圆管。若管状为非圆形, 可将塑料管套于直径相近的玻璃管中进行加热处理。

7. 721型分光光度计; 康氏电动振荡器(振荡次数: 275 ± 5 次/分)。

2. 实验操作

将泡沫塑料放于50毫升比色管中, 加入0.15毫升3%PMBP-苯溶液, 用锤形平头玻璃棒挤压使溶剂均匀地附着在泡沫塑料上, 盖上塞子备用。(为避免有机溶剂污染环境, 此操作可在通风橱内进行)。

移取3微克稀土标准溶液至塑料软管中, 加水至约10毫升, 加入0.5毫升10%抗坏血酸溶液、0.5毫升40%碘基水杨酸溶液及2滴指示剂溶液, 用1:1氨水调至溶液刚变为兰绿色, 再用5%盐酸溶液调至溶液变为红紫色(溶液中含 Fe^{3+} 离子时为黄绿色)。加入3毫升缓冲液A, 再加水至15毫升, 摇匀。用镊子将上述泡沫塑料放入塑料软管中, 通过软管挤压泡沫塑料使其充满溶液, 塞上塞子。将管子斜放(呈 $15-20^\circ$)于振荡器上, 振荡20分钟。挤压泡沫塑料并弃尽水相。加入5毫升水, 挤压泡沫塑料进行洗涤并弃尽水相。准确加入8.5毫升缓冲液B, 挤压泡沫塑料使其充满溶液, 在振荡器上振荡20分钟。将水相(包括泡沫塑料中的水相)转入干燥的25毫升比色管中, 加入2滴10%抗坏血酸溶液, 摇匀后, 准确加入1.00毫升0.1%对乙酰基偶氮胂溶液, 以缓冲液B稀释至10毫升刻度, 摇匀。以试剂空白为参比, 用3厘米比色皿, 在波长670毫微米处测量其吸光度。

结果与讨论

1. 萃取剂浓度对萃取分离的影响 以0.15毫升不同浓度的PMBP-苯溶液进行萃取。试验表明, 萃取率随其浓度的增加而增加, 当萃取剂浓度达10%时, 可使稀土元素萃取完全。萃取剂浓度与反萃取也密切相关, 浓度愈大, 反萃取率愈低。图1为萃取剂浓度与吸光度的关系。萃取剂浓度愈大吸光度愈低, 这表明萃取剂浓度对反萃取率的影响更为显著。为使方法具有较高的灵敏度和一定的萃取容量(因铁等一些元素也可被萃取), 本法采用3%的PMBP-苯溶液。

2. 萃取水相体积的影响 以不同体积的水相进行萃取, 水相体积与吸光度的关系

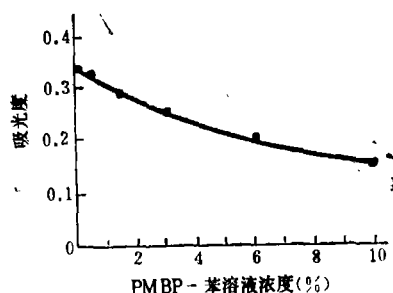


图1 萃取剂浓度与吸光度的关系

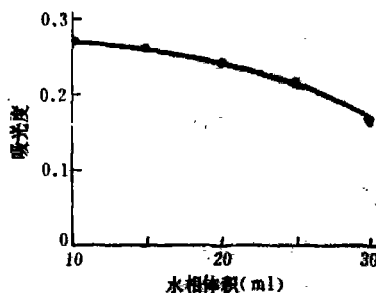


图2 水相体积与吸光度的关系

如图2。图中表明,吸光度随水相体积的增加而降低,但在10—20毫升时,吸光度变化较小。本法选用萃取时水相的体积为15毫升。

3. 反萃取酸度的影响 反萃取率随反萃取溶液酸度的增加而增加,试验表明,当pH为1.0时可反萃取完全。为了简化测定手续,本法采用反萃取的酸度与显色时的酸度相同,选用pH为1.9的反萃取溶液。

以上三点与一般溶剂萃取法^[2]十分相似,所不同者是由于减少了萃取剂和有机溶剂的用量,使萃取容量有所降低。

4. 泡沫塑料大小的选择及其对相分离的影响 泡沫塑料对有机溶剂具有较强的附着力,它在体系中起载体作用。根据有机溶剂的用量,选用足够大的泡沫塑料,要使其能吸着整个有机溶剂,同时要在振荡时溶液不产生乳浊现象。若选用相对过小的泡沫塑料,则不但会在振荡时部分有机相游离分散到水溶液中,而且在挤压泡沫塑料分相时还会使部分有机相被挤出而损失。不过,泡沫塑料也不宜过大,否则会在挤压泡沫塑料后载体上残留较多的水相。挤压泡沫塑料分相是以挤压不出溶液为度,挤压后的载体仍会残留少量(2—3滴)水相,不过,由于各个载体上残留的水相量相近,它对分析结果的影响可以忽略。

5. 萃取与反萃取的时间 萃取与反萃取均在振荡器上进行。由于萃取与反萃取要进入泡沫塑料的内层,因而达到平衡的时间比一般溶剂萃取法要长一些,试验表明,萃取和反萃取达到平衡的时间均为15—20分钟,本法选用20分钟。

6. 显色剂用量的影响 试验表明,0.1%对乙酰基偶氮胂溶液用量在1—1.5毫升时,吸光度最大且变化甚小,考虑到显色剂本身具有较大的吸收,本法选用1.00毫升。

7. 有色络合物的稳定性 显色后五天内吸光度不变,试样分析时稳定性略降。

8. 共存离子的影响 试验了农作物中存在的几种主要的离子。在试液中加入3.00微克稀土氧化物,分别加入不同量的各种离子。结果表明,以相对误差 $\leq 8\%$ 为限,存在2毫克 Mg^{2+} , 1毫克 Ca^{2+} 、 Al^{3+} , 150微克 Fe^{3+} 和1毫克 PO_4^{3-} 均不干扰测定。共存物的允许量与PMBP的浓度密切相关,若降低其浓度则使共存物的允许量变小,如使用0.3%的PMBP-苯溶液, Fe^{3+} 只允许存在30微克(允许量降低五倍),大于此值即会使结果产生负误差,这是由于铁也可为PMBP-苯所萃取之故。

9. 方法的精密性 取3.00微克稀土氧化物平行测定10份溶液,测得的最大值为3.21,最小值为2.85,求得标准偏差为0.124。变异系数为4.1%。

10. 农作物中痕量稀土元素的测定 称取试样20克于100毫升的瓷坩埚中, 在电炉上逐渐升温炭化, 炭化过程中翻动试样1—2次, 当坩埚内容物不再冒烟时, 将其放入高温炉中, 逐渐升温至550℃, 在空气充足的条件下使其灰化(若残渣呈现灰黑色, 可加入少许浓硝酸, 加热蒸干后再灼烧)。冷却。加入5毫升1:1盐酸溶液, 0.5毫升30%过氧化氢, 在低温下加热溶解, 并除去过氧化氢。将溶液转入25毫升容量瓶中, 以水稀

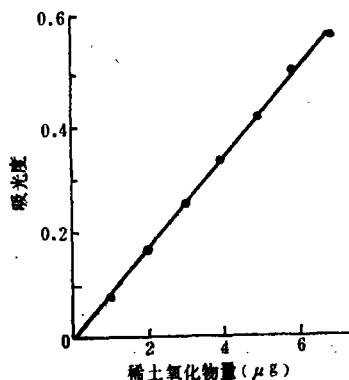


图3 标准曲线

释至刻度。

分取部分试液, 加水至8—10毫升。以下按“实验操作”步骤进行测定。

11. 标准曲线的绘制 取含0.1、2、3、4、5、6、7微克稀土氧化物的标准溶液, 分别放入塑料软管中, 以下操作与“实验操作”步骤相同。标准曲线见图3。图中表明, 0—7微克稀土氧化物与吸光度呈现良好的线性关系。

以本法测定了花生米中的稀土元素, 分析结果和标准回收试验见表1。

表1 花生试样测定结果与标准回收

取样量	测得值 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)		加入量 (1×10^{-5} $\text{RE}_x\text{O}_y\%$)	测得总量 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)	
	各次测得值 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)	平均值 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)		各次测得值 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)	平均值 ($1 \times 10^{-5} \text{RE}_x\text{O}_y\%$)
3	3.1, 3.3, 3.0, 2.8	3.1	5.3	8.5, 7.7, 8.2, 8.2, 8.5 7.8, 8.2, 7.9, 8.2	8.1

结 论

以泡沫塑料萃取法分离农作物中微量稀土元素有机溶剂用量甚少, 较好地克服了有机溶剂对环境的污染, 同时避免了水相中乳浊现象的产生, 操作手续也较简便。

参 考 文 献

- (1) Braun, T, *Talanta*, 19, 828 (1972).
- (2) 杨志斌, 江西大学学报, 1, 21 (1978).
- (3) 曾胜年, 蔡汝秀, 余席茂, 曾云鹤, 分析试验室, 1, 1 (1982).

1983年12月21日收到。