

## 磷酸钇共沉淀分离富集原子吸收光谱 测定氯化镍和硫酸锰中的痕量铅和铁

苏耀东, 朱文颖, 马红梅, 陈龙武

同济大学化学系, 上海 200092

**摘要** 研究了采用磷酸钇( $YPO_4$ )作为共沉淀载体选择性分离富集  $NiCl_2$ ,  $MnSO_4$  溶液中的痕量  $Pb^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ , 并用火焰原子吸收光谱(FAAS)测定的方法。共沉淀受 pH,  $YCl_3$  和  $H_3PO_4$  溶液用量的影响。结果显示, 在溶液 pH 3.0~4.0 时,  $YPO_4$  能够定量共沉淀氯化 Ni 中的 Pb 和 Fe 以及硫酸 Mn 中的 Pb。对于 20 mL 溶液, Pb 和 Fe 的检出限分别为  $1.63 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $4.58 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在  $NiCl_2$  溶液中, Pb 和 Fe 的标准加入回收率分别为 100.91% 和 99.73%; 在  $MnSO_4$  溶液中, Pb 和 Fe 的标准加入回收率分别为 99.45% 和 98.98%。实验基本消除了基体干扰, 取得了较满意的结果。

**主题词** Pb; Fe; 磷酸钇; 共沉淀; 分离富集; 火焰原子吸收光谱

**中图分类号**: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)09-1732-03

### 引言

共沉淀预分离富集<sup>[1-3]</sup>是原子光谱分析中有效的样品前处理技术之一, 随着新型共沉淀捕集剂<sup>[4]</sup>的不断涌现以及流动注射进样的结合<sup>[5]</sup>, 而被越来越多地应用于分离富集各种样品中的痕量和超痕量元素。

Kagaya 等首次提出稀土元素磷酸盐  $YPO_4$ <sup>[6]</sup>作为一种新型的共沉淀捕集剂, 能够在弱酸性条件下对 Pb 和 Fe 选择性共沉淀, 而对 Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn 以及碱金属和碱土金属几乎不共沉淀, 并且沉淀结构紧密, 便于离心分离, 克服了以往无机共沉淀剂结构疏松, 选择性差和需在碱性条件下沉淀等缺点。

根据这一特性, 本文尝试用  $YPO_4$  共沉淀分离富集过渡金属盐  $NiCl_2$  和  $MnSO_4$  溶液中的痕量 Pb 和 Fe, 采用火焰原子吸收光谱法测定, 并就  $NiCl_2$  和  $MnSO_4$  溶液中影响共沉淀的各种因素作了系统研究。Pb 被认为是高毒性元素, 近年来 Pb 的测定成为研究的热点<sup>[7-10]</sup>, Ni 和 Fe 同属第 4 周期第 VIII 族, Mn 为第 4 周期 VII B 族, 因此本研究对于过渡金属盐溶液中痕量元素的分离富集具有较高的应用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

3510 型原子吸收光谱仪(安捷伦科技上海有限公司); 配

有氘灯扣背景校正装置和 Pb, Fe 的空心阴极灯; 仪器的工作条件: Pb 和 Fe 的测定波长分别为: 283.3, 248.3 nm; 狭缝宽度(带通): 0.2 nm; 灯电流: 2.0 mA; 空气流量:  $3.50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 乙炔气流量:  $1.50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 燃烧器高度: 6.0 mm; 测量模式: 保持; 积分时间: 2 s。

pHS-25 型 pH 计(上海雷磁仪器厂)。80-1 型离心机(上海手术器械厂)。

$Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  标准储备液:  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 临用前用蒸馏水稀释成  $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  标准工作溶液;  $NiCl_2$ ,  $MnSO_4$  溶液:  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $YCl_3$  溶液:  $5.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $H_3PO_4$  溶液:  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 氨水:  $7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $NH_3-NH_4Ac$  缓冲溶液:  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

所有试剂均为分析纯以上级别, 水为去离子水。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 磷酸钇共沉淀 Pb 和 Fe

取 20.0 mL 去离子水于 50 mL 烧杯中, 依次加入 1.0 mL Pb 标准溶液, 1.0 mL Fe 标准溶液, 1.5 mL  $YCl_3$  溶液, 及 3.0 mL  $H_3PO_4$  溶液, 用氨水调节 pH 至 3.2, 静置 20 min, 离心分离, 所得沉淀用硝酸溶解, 稀释至 5.0 mL, 并用 FAAS 测定。

#### 1.2.2 水溶液中共沉淀体系 pH 曲线的绘制

在 50 mL 烧杯中加入 1.0 mL Ni 或 Mn 标准溶液, 其余步骤与 1.2.1 节相同, 试验在不同 pH 值下  $YPO_4$  对 Pb,

收稿日期: 2005-06-18, 修订日期: 2005-10-06

基金项目: 国家自然科学基金(29973029)资助项目

作者简介: 苏耀东, 1947 年生, 同济大学化学系教授

Fe, Ni 和 Mn 的共沉淀效率。

### 1.2.3 标准曲线和标准加入曲线的绘制

Pb 标准曲线 I: 在带刻度(经校正)的 10.0 mL 离心管中, 分别加入 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mL Pb 标准溶液, 再稀释至 5.0 mL, 用 FAAS 直接测定。

Pb 标准曲线 II: 在 5 个 50 mL 烧杯中, 依次加入 1.5 mL  $YCl_3$  溶液, 及 3.0 mL  $H_3PO_4$  溶液用氨水调节 pH, 静置 20 min, 离心分离, 所得沉淀用硝酸溶解, 其余步骤同标准曲线 I。

Pb 标准加入曲线 III: 取 20.0 mL  $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $NiCl_2$  或  $MnSO_4$  溶液至五个 50 mL 烧杯中, 其余步骤同标准曲线 II。

Fe 标准曲线及 Fe 标准加入曲线的绘制步骤与 Pb 的相同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水溶液 pH 值对共沉淀效率的影响

实验表明, 当 pH 大于 2.0 时才有沉淀出现, 故选择 pH 2.0~9.0 范围内共沉淀。实验结果如图 1 所示, 在 pH 2.5~4.0 之间 Ni 和 Mn 几乎不与磷酸钷共沉淀, 而 Pb 和 Fe 的回收率高于 90%, 随着 pH 的继续升高, Ni 和 Mn 的共沉淀回收率逐渐增大, 而 Pb 和 Fe 的回收率始终保持在较高水平, 故在 pH 2.5~4.0 的范围内, 在氯化 Ni 和硫酸 Mn 溶液中共沉淀 Pb 和 Fe 是可行的。

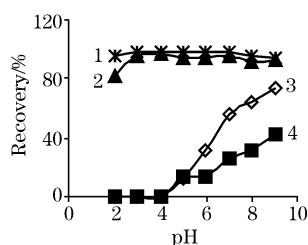


Fig. 1 Relation between the pH and the coprecipitation recoveries of Pb, Fe, Mn and Ni in the water

1: Pb; 2: Fe; 3: Mn; 4: Ni

### 2.2 样品溶液中各条件对 Pb 和 Fe 共沉淀效率的影响

由于共沉淀是复杂的物理化学过程, 受到多种因素的影响, 在不同的介质溶液中情况会有所不同。为使结果更合乎实际, 故在氯化 Ni 和硫酸 Mn 溶液中进行以下条件实验。

分别用氯化 Ni 溶液或硫酸 Mn 溶液 20 mL 代替水, 其余按 1.2.2 节的实验方法, 在不同 pH 条件下, 测定 Pb 和 Fe 的共沉淀回收率。结果显示当 pH 3.0~4.0 时, Pb 和 Fe 的回收率均大于 90%, 并保持稳定, 但适用范围比水溶液中要小, 故严格控制溶液 pH 至关重要。本文选择在氯化 Ni 溶液、硫酸 Mn 溶液中 pH 为 3.2。

按实验方法, 于选定 pH 值下, 在 0.5~2.5 mL 范围内改变  $YCl_3$  溶液用量, 结果显示,  $YCl_3$  用量在 1.0~2.0 mL 时, Pb 和 Fe 的吸光度最大且稳定。本文选择  $YCl_3$  溶液用量为 1.5 mL。

根据文献<sup>[6]</sup>报道,  $H_3PO_4$  溶液用量要大大高于  $YCl_3$  溶

液用量, 以确保磷酸钷在酸性条件下形成并保持稳定, 在 1.0~5.0 mL 范围内改变  $H_3PO_4$  用量来研究其对 Pb, Fe 共沉淀回收率的影响, 结果显示,  $H_3PO_4$  溶液用量在 3.0 mL 时效果最好。本文选择  $H_3PO_4$  溶液用量为 3.0 mL。

### 2.3 陈化时间的影响

本文试验了沉淀形成后静置时间对吸光度的影响。结果表明, 在 10~60 min 范围内吸光度无明显变化。本文选择陈化时间为 20 min。

### 2.4 标准曲线和标准加入曲线

对各种影响共沉淀的因素进行研究的最终目的在于实际样品的分析和应用, 基体干扰是测定误差的主要来源。共沉淀的目的一是要把  $Pb^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  从基体中分离出来, 二是要将  $Pb^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  加以富集。

判定基体是否干扰的较好方法是比较标准曲线和标准加入曲线是否平行, 即它们的斜率是否有明显的差异。为此, 按实验方法绘制 3 条曲线, 下面所得的标准加入曲线 III 与标准曲线 II 的斜率之比是标准加入回收率, 而它们与标准曲线 I 的斜率之比分别为在水溶液和  $NiCl_2$  和  $MnSO_4$  溶液中的共沉淀回收率<sup>[11]</sup>。

(1) 标准曲线 I, 其回归方程和相关系数为:

$$Pb: A=0.0578c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0003, r=0.9998;$$

$$Fe: A=0.1938c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0006, r=0.9988.$$

(2) 标准曲线 II, 其回归方程和相关系数为:

$$Pb: A=0.0549c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0004, r=0.9998;$$

$$Fe: A=0.1870c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0007, r=0.9988.$$

(3) 标准加入曲线 III ( $NiCl_2$ ), 其回归方程和相关系数为:

$$Pb: A=0.0554c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0024, r=0.9994;$$

$$Fe: A=0.1865c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0104, r=0.9998.$$

标准加入曲线 III ( $MnSO_4$ ), 其回归方程和相关系数为:

$$Pb: A=0.0546c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0027, r=0.9988;$$

$$Fe: A=0.1851c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})+0.0055, r=0.9995.$$

计算结果显示, Pb, Fe 的标准曲线 II 和标准曲线 I 斜率之比分别为 0.9498 和 0.9649, 即 Pb, Fe 在水溶液中的共沉淀回收率分别为 94.98% 和 96.49%。Pb, Fe 的标准加入曲线 III ( $NiCl_2$ ) 和标准曲线 I 斜率之比分别为 0.9585 和 0.9623, 即 Pb, Fe 在氯化 Ni 溶液中的共沉淀回收率分别为 95.85% 和 96.23%。Pb, Fe 的标准加入曲线 III ( $MnSO_4$ ) 和标准曲线 I 斜率之比分别为 0.9446 和 0.9551, 即 Pb, Fe 在硫酸 Mn 溶液中的共沉淀回收率分别为 94.46% 和 95.51%。Pb, Fe 的标准加入曲线 III ( $NiCl_2$ ) 和标准曲线 II 斜率之比分别为 1.0091 和 0.9973, 即 Pb, Fe 在氯化 Ni 溶液中的标准加入回收率分别为 100.91% 和 99.73%。Pb, Fe 的标准加入曲线 III ( $MnSO_4$ ) 和标准曲线 II 斜率之比分别为 0.9945 和 0.9898, 即 Pb, Fe 在硫酸 Mn 溶液中的标准加入回收率分别为 99.45% 和 98.98%。相应曲线的斜率无明显差异, 证明本法基本克服了基体干扰。

### 2.5 Pb 和 Fe 的检出限

对 12 份空白按实验方法共沉淀并测定空白值, 计算他们的标准偏差, 按 3 倍的标准偏差来计算方法对于 20 mL 溶

液的检出限, Pb 为  $1.63 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , Fe 为  $4.58 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2.6 样品分析

按照 1.2.3 节的标准加入曲线方法共沉淀分离富集, 并

测定  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{MnSO}_4$  样品中的痕量 Pb 和 Fe, 结果见表 1 和表 2。对 5 份样品溶液平行测定的相对标准偏差均小于 5%。显示了该方法具有较好的重现性。

Table 1 Determination results of Pb(II) and Fe(III) in  $\text{NiCl}_2$

| 痕量组分    | 最高允许含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 实测含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$             | 相对标准偏差/% | 标准加入回收率/% |
|---------|---|---|----------|-----------|
| Pb(II)  | <2.0  | 0.047(0.048, 0.046, 0.045, 0.047, 0.049) <sup>①</sup> | 3.0      | 100.91    |
| Fe(III) | <10.0                                       | 0.067(0.067, 0.066, 0.069, 0.068, 0.065) <sup>①</sup> | 2.1      | 99.73     |

Table 2 Determination results of Pb(II) and Fe(III) in  $\text{MnSO}_4$

| 痕量组分    | 最高允许含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ | 实测含量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$             | 相对标准偏差/% | 标准加入回收率/% |
|---------|---|---|----------|-----------|
| Pb(II)  | <2.0  | 0.028(0.029, 0.030, 0.028, 0.027, 0.026) <sup>①</sup> | 5.0      | 99.45     |
| Fe(III) | <10.0                                       | — <sup>②</sup>  | —        | 98.98     |

①②中为分次测定值; ②—在检出限之下, 不能定量

## 参 考 文 献

- [1] YAO Jin-yu, HU Qing-lan, XIE Wen-bing(姚金玉, 胡庆兰, 谢文兵). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(5): 69.
- [2] SUN Xin(孙 昕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1995, 15(5): 97.
- [3] LI Lin, FENG Yi-jun, HUANG Gan-quan(李 琳, 冯易君, 黄淦泉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(3): 354.
- [4] SU Yao-dong, CHENG Xiang-sheng, XIAO Hong-xi(苏耀东, 程祥圣, 肖红玺). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 984.
- [5] DONG Li-ping, FANG Zhao-lun(董立平, 方肇伦). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(1): 85.
- [6] Kagaya S, Araki Y, Hasegawa K. Chemistry Letters, 2000, 339(通卷)(3): 208.
- [7] Elci Latif, Arslan Zikri, Tyson Julian F. Spectrochimica Acta Part B, 2000, 55: 1109.
- [8] CHEN Shu-yu, SUN Mei(陈树瑜, 孙 梅). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 377.
- [9] Wang Zhao-Hui, et al. Analytica Chimica Acta, 2004, 514: 151.
- [10] FAN Hua-jun, LI Gong-ke, LUAN Wei, et al(范华均, 李攻科, 栾 伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1503.
- [11] Rubinson K A, Rubinson J F. Contemporary Instrumental Analysis(English Reprint Edition). Beijing: Pearson Education North Asia Limited and Science Press, 2002. 18.

# Determination of Trace Lead and Iron in Nickel Chloride and Manganese Sulfate by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Coprecipitation with Yttrium Phosphate

SU Yao-dong, ZHU Wen-ying, MA Hong-mei, CHEN Long-wu  
Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract** Using yttrium phosphate as the coprecipitation collector for the separation and preconcentration of trace lead and iron in nickel chloride and manganese sulfate, flame atomic absorption spectrometric (FAAS) determination was described in the present paper. Coprecipitation parameters including the pH of the solution, and the amounts of  $\text{YCl}_3$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  were discussed. It was found that lead and iron in nickel chloride could be coprecipitated quantitatively in the range of pH 3.0~4.0, and so could be lead in manganese sulfate. The detection limits ( $3\sigma$ ) of lead and iron in 20 mL solution were  $1.63 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $4.58 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  respectively. In  $\text{NiCl}_2$  solution the standard addition recoveries for lead and iron were 100.91% and 99.73% respectively, and in  $\text{MnSO}_4$  solution the standard addition recoveries were 99.45% and 98.98% respectively. The method has eliminated the interference of matrix, and the result is satisfied.

**Keywords** Lead; Iron; Yttrium phosphate; Coprecipitation; Separation and preconcentration; Flame atomic absorption spectrometry

(Received Jun. 18, 2005; accepted Oct. 6, 2005)