

应用内标的 APDC-Cu(II)快速共沉淀分离富集和 原子吸收光谱测定食盐中的铅

苏耀东, 李静, 黄燕, 陈龙武

同济大学化学系, 上海 200092

摘要 采用 APDC(吡咯烷二硫代氨基甲酸铵)-Cu(II)共沉淀体系, 以 Ni(II)为内标, 在 pH 2.5 的条件下快速共沉淀分离富集食盐中的铅, 并用火焰原子吸收法(FAAS)测定。当试液为 100 mL 时方法的检测限为 $3.27 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 回收率为 92%~101%, 基本消除了基体干扰。该法快速、简便、重现性好。

关键词 铅; 快速共沉淀; 内标法; 原子吸收光谱; 分离富集

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2006)03-0564-03

引言

各种分离富集方法^[1]是提高痕量分析检测能力和消除基体干扰的有效手段。近年来随着新型共沉淀捕集剂的不断涌现以及与流动注射进样^[2, 3]的结合, 共沉淀分离富集法被越来越多地应用于各种样品中的痕量和超痕量分析^[4, 5]。然而过滤或离心分离收集沉淀的过程十分费时, 且容易造成痕量元素的损失。Kagaya^[6]等在 2000 年首次提出的快速共沉淀技术克服了上述缺点, 采用 GaPO₄ 为共沉淀捕集剂, 快速共沉淀分离富集废水及生活污水中的铅。此方法中, 加入了定量的 Ga(Ga₀)到初始样品中, 在共沉淀后测定 Pb(Pb₁)和 Ga(Ga₁)的质量之比, 则初始样品中的 Pb(Pb₀)含量可通过下式得到:

$$\text{Pb}_0 = (\text{Pb}_1 / \text{Ga}_1) \times \text{Ga}_0$$

由于内标元素与被测元素均匀分布在整个沉淀中, Pb 与 Ga 的质量之比恒定且与沉淀的回收率无关, 所以无需将沉淀完全收集, 只须快速收集大部分沉淀即可取得满意的结果, 从而大大缩短了预富集时间。

本文首次提出用 APDC(吡咯烷二硫代氨基甲酸铵)-Cu(II)共沉淀体系, 以 Ni(II)为内标, 在 pH 2.5 的条件下快速共沉淀分离富集食盐中的铅, 并用火焰原子吸收法(FAAS)测定。当内标法应用于快速共沉淀时, 内标元素和被测元素必须符合快速共沉淀的要求^[7]。本文将用实验证明, 载体元素 Cu、内标元素 Ni 和被富集元素 Pb 均匀分布于整个沉淀, 在任何一部分沉淀中它们的比例均保持一定。由

于本文采用 Ni 的次灵敏线 341.5 nm 作为分析线, 以降低 Ni 的测定灵敏度, 内标元素 Ni 的加入量可增大至 150 μg , 使其远远超过了食盐中 Ni 的实际含量, 故可将后者忽略不计。在 pH 为 2.5 的条件下, Pb 和 Ni 的共沉淀回收率均在 95% 以上。此法已成功应用于食盐中铅的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

3510 型原子吸收分光光度计(安捷伦上海科技有限公司)。Pb²⁺, Ni²⁺ 和 Cu²⁺ 的标准储备液: $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其精确浓度须用 EDTA 标定, 临用前稀释至所需浓度; APDC 溶液: 5%, 临用前配制; NaAc-HAc 缓冲溶液: $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc。所有试剂均为分析纯, 水为去离子水。

1.2 实验方法

取超市上的几种食盐作样品, 精确称取 30.00 g, 加水 100 mL 溶于 200 mL 烧杯中, 依次加入 Cu(II)溶液($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.0 mL, APDC 溶液(5%) 3.0 mL, Ni(II)溶液($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 1.5 mL, NaAc-HAc 缓冲溶液 5.0 mL, 调溶液至 pH 2.5。沉淀形成后静置 5 min, 将大部分上层清液滗去, 再离心分离。所得沉淀用 HNO₃ 溶解, 定容后再用 FAAS 分别测定铅和镍的吸光度。

1.3 测定条件

铅的分析线波长: 283.3 nm; 镍的分析线波长: 341.5 nm; 光谱通带: 0.2 nm; 灯电流: 2.0 mA; 测量模式: 保持;

收稿日期: 2004-12-29, 修订日期: 2005-05-31

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

积分时间: 2.0 s; 火焰类型: 空气/乙炔焰; 空气流量: 3.50 L · min⁻¹; 乙炔气流量: 0.50 L · min⁻¹; 燃烧头高度: 6.0 mm。

2 结果与讨论

2.1 铅和镍的最佳共沉淀条件

本文试验了溶液酸度、载体 Cu(II) 以及沉淀剂 APDC 的用量。溶液酸度对 Ni(II) 和 Pb(II) 的共沉淀回收率影响如图 1 所示, 本实验选择 pH 2.5 为最佳沉淀酸度。

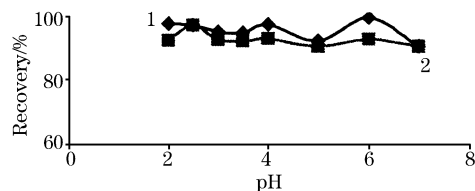


Fig. 1 Effect of pH on the recoveries of Pb²⁺ and Ni²⁺ in aqueous solution
1, Pb; 2, Ni

本文试验了载体离子 Cu(II) 的用量对共沉淀效果的影响。结果表明, Cu(II) 的用量在 800~1 200 μg 时 Pb 和 Ni 的吸光度最大且稳定, 因此本文选择 1 000 μg。

试验表明, APDC(5%) 溶液的用量在 2.5~4.0 mL 范围内吸光度最大且稳定, 本文选择 3.0 mL。

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 2~60 min 范围内吸光度无明显变化。本文选择静置时间为 5 min。

2.2 内标应用于快速共沉淀法的研究

在快速共沉淀技术中, 目标元素的质量是由经共沉淀的铅(Pb₁)和镍(Ni₁)的吸光度 *A* 之比推算而得的。镍作为内标元素, 能和目标元素铅被 APDC-Cu(II) 定量共沉淀, 如图 1 所示。为了进一步证明在任一部分沉淀中, 目标元素铅以及载体离子铜均和内标元素镍保持一定的比例, 我们按照 2.1 节确定的最佳共沉淀条件做了上述元素的质量关系实验, 如图 2 和图 3 所示, 结果显示: 无论收集多少沉淀, 铅、铜、镍均匀地分布在沉淀中, 且保持一定比例。因此, 在只需收集部分沉淀的快速共沉淀方法中, 初始样品中铅的含量可由加入的内标元素 Ni₀ 的量计算而得。Pb₀ = (Pb₁/Ni₁) × Ni₀, 而 Pb₁/Ni₁ = A(Pb₁)/A(Ni₁), 所以, Pb₀ = A(Pb₁)/A(Ni₁) × Ni₀。

当内标法应用于快速共沉淀技术时, 内标元素必须满足快速共沉淀的要求^[7]。即初始样品中内标元素的含量必须小到忽略不计; 加入的内标元素必须沉淀完全, 并均匀地分散在整个沉淀物中; 最终样品中内标元素的量必须能被检测到。为了降低 Ni 的测定灵敏度, 以增加内标元素 Ni 的加入量, 本文经试验后采用 Ni 的次灵敏线 341.5 nm 作为 Ni 的分析线。由于食盐中所含 Ni 的量极微, 相对于加入的 150 μg Ni 可忽略不计, 因此 Ni 作为内标满足快速共沉淀的所有要求。

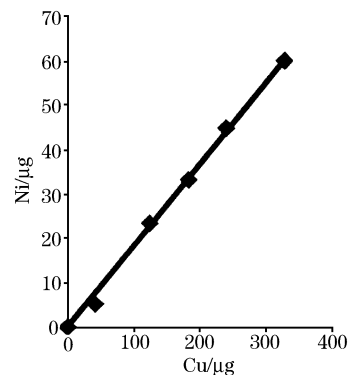


Fig. 2 Relation between the amount of copper(II) and that of nickel in the aqueous solution after coprecipitation

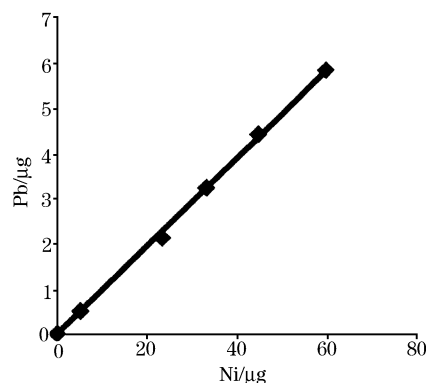


Fig. 3 Relation between the amount of nickel and that of lead in the aqueous solution after coprecipitation

2.3 标准曲线和标准加入曲线

在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 蒸馏水或试液, 再分别加入 1 000 μg · mL⁻¹ 铜标准溶液 1.0 mL, 5% APDC 3.0 mL, 100 μg · mL⁻¹ 镍标准溶液 1.5 mL, 20 μg · mL⁻¹ 铅标准溶液 0.00, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00 mL, NaAc-HAc 缓冲溶液 5.0 mL, 调溶液 pH 至 2.5, 待沉淀形成后静置 5 min, 滗去上层清液离心分离。结果显示, 铅的浓度在 0~40 μg 范围内, 两条曲线呈线性。标准曲线的回归方程和相关系数 *r* 为

$$m_{\text{Pb}_0} (\mu\text{g}) = 154.2 \times [A(\text{Pb}_1)/A(\text{Ni}_1)], r = 0.9951$$

标准加入曲线的回归方程和相关系数为

$$m_{\text{Pb}_0} (\mu\text{g}) = 146.2 \times [A(\text{Pb}_1)/A(\text{Ni}_1)] - 1.008, \\ r = 0.9972$$

两条曲线的斜率无显著差异, 证明本法基本克服了基体干扰。

Table 1 The analytical results of samples and standard addition recovery (*n*=6)

样品名称	Pb 含量 /(μg · g ⁻¹)	RSD /%	加标量 /(μg · g ⁻¹)	测得量 /(μg · g ⁻¹)	回收率 /%
加碘日晒盐	0.45	4.3	0.66	1.06	92
加碘精盐	0.086	3.4	0.66	0.72	96
低钠盐	0.091	3.2	0.66	0.76	101

当试液体积为 100 mL 时, 对 12 份空白按实验方法共沉淀并测定铅的含量, 计算它们的标准偏差, 按三倍的标准偏差来计算方法的检测限为 $3.27 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

2.4 样品分析

取市场上销售的几种食盐作样品, 称取 30.000 g, 加水

100 mL 溶于 250 mL 烧杯中, 按照上述实验方法测铅。在各个样品中加入铅的标准溶液, 按照相同方法进行测定, 算出标准加入铅的回收率, 结果如表 1 所示。根据我国食盐卫生标准^[8]的规定, 食盐中铅的含量不能超过 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。实验表明, 表中几种样品均属合格产品。

参 考 文 献

- [1] XU Fang, QIU De-ren, YANG Peng-yuan, et al(徐 芳, 邱德仁, 杨芑原, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 331.
- [2] TAN Chun-hua, TANG Zhi-yong, CAO Zhen-nian, et al(谭春华, 汤志勇, 曹珍年, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(5): 661.
- [3] 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.
- [4] Zolotov Yu A, Kuz'min N N. Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Amsterdam, 1990, 25: 79.
- [5] SUN Xin(孙 昕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1995, 15(1): 97.
- [6] Kagaya S, Araki Y, Hasegawa K. Fresenius' J. Anal. Chem., 2000, 366: 842.
- [7] Kagaya S, Malek Z A, Araki Y, et al. Anal. Sci., 2002, 18: 923.
- [8] Ministry of Health of P. R. China(中华人民共和国卫生部). Hygienic Standard for Salt GB 2721—96(食盐卫生标准 GB 2721—96). Beijing: National Standard of P. R. China Press(北京: 中国标准出版社), 1996.

Application of Internal Standardization to Rapid Coprecipitation Technique Using APDC-Cu(II) for FAAS Determination of Lead in Salt

SU Yao-dong, LI Jing, HUANG Yan, CHEN Long-wu

Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract A method was proposed for the determination of trace lead in salt with flame atomic absorption spectrometry after preconcentration of lead by rapid coprecipitation technique with APDC-Cu(II) using nickel as an internal standard at pH 2.5. The standard addition recovery of lead is between 92%-101%. The detection limit is $3.27 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ when the sample volume is 100 mL. The effect of matrix can be overcome by the method, and the results are satisfying. The method proposed here is rapid and has good reproducibility.

Keywords Lead; Rapid coprecipitation; Internal standardization; Atomic absorption spectrometry; Separation and preconcentration

(Received Dec. 29, 2004; accepted May 31, 2005)