

双硫脲浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法 测定环境水样中痕量铅的研究

肖珊美^{1,2}, 陈建荣^{2*}, 沈玉勤²

1. 金华职业技术学院材料与化工学院, 浙江 金华 321017

2. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321004

摘 要 基于表面活性剂的浊点现象, 建立了以双硫脲为螯合剂、Triton X-114 为表面活性剂的浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量铅的新方法。研究了溶液 pH 值、试剂浓度、平衡温度和加热时间等实验条件对浊点萃取及测定灵敏度的影响。以 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 15 min 使分相, 分相后的溶液在冰水浴中冷却至接近 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后反转离心管弃去水相, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3$ -甲醇溶液定容至 0.5 mL, 溶液以磷酸二氢铵及硝酸镁为基体改进剂由石墨炉原子吸收分光光度法进行测定。在 pH 8.0 和 0.05% Triton X-114 及 $20\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双硫脲存在下, 富集 10 mL 样品溶液, 铅的检出限为 $0.089\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 富集倍率为 19.1, 所得工作曲线回归方程为 $A = 0.0261c(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}) + 0.0106$, 线性范围 $0.1\sim 30\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数 r 为 0.998。方法用于环境水样中测定痕量铅的测定, 获得满意结果。

主题词 铅; 浊点萃取; 石墨炉原子吸收光谱法; 双硫脲

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0955-04

引 言

铅作为重要的工业原料, 广泛地应用于冶金、化工、医药、能源等部门, 但它同时又是一种对人体有害的蓄积性毒素, 损害人的精神系统、消化系统、生殖系统。目前, 开展环境和生物样品中痕量铅测定方法的研究越来越多^[1,2]。

浊点萃取法是近年来出现的一种新兴的环保型液-液萃取技术, 它不使用挥发性的有机溶剂, 不影响环境^[1]。它以表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础, 通过改变实验参数如溶液 pH 值, 温度等引发相分离, 将疏水性物质与亲水性物质分离。它具有经济、安全、高效、简便等优点, 已广泛用于生命科学和环境科学研究中^[3,4]。近年来浊点萃取也成功地用于金属元素的分离富集^[5]。浊点萃取已用于 ICP-AES 测定痕量钒^[6], 火焰原子吸收光谱法测定痕量金属锰^[7]、钴和镍^[8]等。

本文以为双硫脲螯合剂, 以 Triton X-114 非离子表面活性剂作萃取剂, 进行了浊点萃取痕量铅的各种条件的研究, 并用石墨炉原子吸收光谱法测定了表面活性剂相中的铅, 建立了测定痕量铅的新方法, 并用于环境水样中痕量铅的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

P-E Analyst 800 原子吸收分光光度计(美国, P-E 公司)包括 AS-800 自动进样器及铅空心阴极灯。

铅标准溶液($1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$): 由高纯铅按常规方法配制, 工作溶液($100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)由标准储备液稀释。双硫脲为上海化学试剂三厂产品, 配成 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 双硫脲-丙酮溶液。Triton X-114 为 New Jersey, USA 产品, 配成 1%(ϕ)溶液。pH 缓冲溶液(硼酸体系)、其他试剂均为分析纯。实验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

波长: 283.3 nm ; 灯电流: 10 mA ; 光谱带宽: 0.7 nm ; 保护气 Ar 的压力: $3.5\sim 4.0\text{ MPa}$, 流量 $250\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量: $20\text{ }\mu\text{L}$ 。基体改进剂: $10\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 磷酸二氢铵 $5\text{ }\mu\text{L}$ 及 $1\,000\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 硝酸镁 $3\text{ }\mu\text{L}$ 。仪器的升温程序见表 1。

1.3 实验方法

1.3.1 浊点萃取和测定方法

取 $100\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 铅标准溶液 1 mL 于 15 mL 离心管中, 加入体积分数 1% 的 Triton X-114 0.5 mL , $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot$

收稿日期: 2005-08-01, 修订日期: 2005-12-16

基金项目: 浙江省自然科学基金(202127)及浙江省测试基金(04057)资助项目

作者简介: 肖珊美, 女, 1965 年生, 金华职业技术学院材料与化工学院副教授 *通讯联系人

L^{-1} 双硫脲-丙酮溶液 0.2 mL、不同 pH 值的缓冲溶液 1 mL，用超纯水稀释至 10 mL，摇匀，置于 40 °C 恒温水浴中，加热 15 min 后，以 4 000 $r \cdot min^{-1}$ 离心 15 min 使分相。分相后的溶液在冰水浴中冷却至接近 0 °C，使表面活性剂相变成粘滞的液相，然后反转离心管弃去水相，用 0.1 mol $\cdot L^{-1}$ HNO_3 -甲醇溶液定容至 0.5 mL，以降低表面活性剂相的粘度，溶液及基体改进剂由自动进样器直接加入石墨炉原子吸收分光光度计的石墨管中进行测定。

Table 1 Furnace program

Step:	Temp/ °C	Ramp time/ s	Hold time/ s	Internal gas flow/ ($L \cdot min^{-1}$)
1	110	1	30	250
2	130	15	30	250
3	850	10	20	250
4	1 600	0	5	0
5	2 450	1	3	250

1.3.2 样品测定

(1) 水样的采集

自来水：接一橡皮管在水龙头上，打开水龙头放水 30 min，把橡皮管的另一端插到锥形瓶底部，待瓶中水样装满并对外溢出数分钟，然后取出橡皮管，迅速盖好玻璃塞。

饮用水：接一橡皮管在水龙头上，打开水龙头放水 30 min，把橡皮管的另一端插到锥形瓶底部，待瓶中水样装满并对外溢出数分钟，然后取出橡皮管，冷却后迅速盖好玻璃塞。

湖水：将采样瓶浸入水面下一定深度，打开瓶塞取样，样品经过滤后保存待用。

(2) 样品的测定

在 10 mL 样品中加入体积分数 1% Triton X-114 溶液 0.6 mL， 1.0×10^{-3} mol $\cdot L^{-1}$ 双硫脲溶液 0.2 及 1 mL pH 8.0 缓冲溶液，再按测定方法步骤操作。

2 结果与讨论

2.1 pH 值及缓冲溶液用量的影响

在浊点萃取金属离子时，需要合适的螯合剂与金属离子形成疏水性的螯合物，然后萃取到表面活性剂相。溶液的酸度越小，则被萃取的物质的分配比越大，越有利于萃取，但酸度过低则可能引起金属离子的水解，或其他干扰反应发生，所以应根据不同的金属离子控制适宜的酸度。因此，试验了不同 pH 值时铅的浊点萃取，实验结果如图 1。随着 pH 值的增加，吸光度值也逐渐增加，在 pH 7.0~9.0 时吸光度值稳定且信号较强，随后又逐渐下降，因而选择 pH 8.0 作为实验的 pH 值。

缓冲溶液具有的缓冲能力是一定的，使用不同体积的缓冲溶液对金属离子的萃取具有一定的影响。因此，试验了不同体积的 pH 8.0 的缓冲溶液对铅的萃取的影响。结果表明，加入 pH 8.0 的缓冲溶液 0.8 mL 以上，吸光度值就已趋于稳定，并出现一平台。实验选择 1.0 mL pH 8.0 的缓冲溶液。

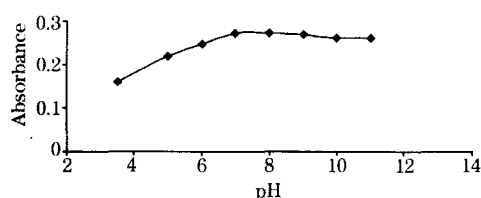


Fig 1 Effect of pH on the extraction of Pb

2.2 双硫脲浓度的影响

螯合剂对萃取率的影响见图 2，在 pH 8.0 和体积分数为 0.05% Triton X-114 介质中对含 10 $\mu g \cdot L^{-1}$ Pb^{2+} 的 10 mL 溶液，随着双硫脲浓度的增加，吸光度值逐渐增大且趋于稳定，当浓度大于 10 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 时，吸光度值达到最大值，并出现一平台。实验中选择 20 $\mu mol \cdot L^{-1}$ 双硫脲作为测定条件。

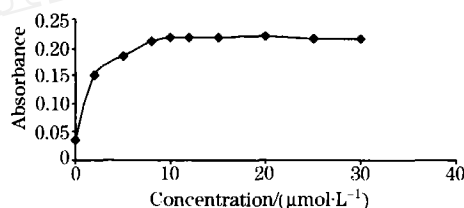


Fig 2 Effect of dithizone concentration on the extraction of Pb

2.3 Triton X-114 浓度的影响

Triton X-114 浓度的大小决定了表面活性剂相体积的大小，要提高萃取效率和富集能力，在保证萃取完全的前提下，尽可能减少相比，本实验试验了 Triton X-114 浓度对萃取的影响，结果如图 3。随着 Triton X-114 浓度的增加，吸光度值逐渐增大且趋于稳定，当浓度达到 0.04% 时吸光度值达到最大值，并出现一平台。随着加入的 Triton X-114 的量不断增加，离心后所得的表面活性剂富集相的体积也不断增加，且流动性增强，易于与水相一起倒出。因此，实验中选择 0.05% 的 Triton X-114 作为测定条件。

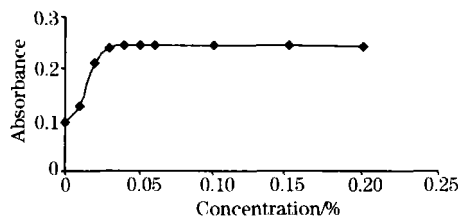


Fig 3 Effect of Triton X-114 concentration on the extraction of Pb

2.4 平衡温度和时间的影响

试验了不同温度和时间对萃取的影响，实验结果表明，平衡温度高出 Triton X-114 浊点温度 15~20 °C 时，平衡时间 10 min 以上萃取完全，实验选择平衡温度 40 °C，平衡时间 15 min。

2.5 离心时间的影响

试验了不同离心时间对铅萃取的影响，结果表明离心 5

min 以上,吸光度值就已达到最大值并出现一平台。实验中选择离心 15 min 作为测定条件。

2.6 离子强度的影响

加入不同浓度的 NaNO_3 , 实验了离子强度对萃取的影响, 实验表明当 NaNO_3 浓度不超过 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 离子强度对萃取和测定灵敏度没有明显的影响。

2.7 共存离子干扰实验

实验了常见阴、阳离子对铅的浊点萃取的影响, 结果见表 2。在拟定条件下, 测定 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅溶液, 以相对误差 $\leq 5\%$ 为限。结果表明, 大量 K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 的对铅的存在测定没有干扰。

Table 2 Effect of foreign ions on the extraction of Pb

共存离子	共存离子/铅 (w/w)	共存离子	共存离子/铅 (w/w)
Na^+	10 000 *	Fe^{3+}	30
K^+	10 000 *	Zn^{2+}	20
Ca^{2+}	10 000 *	Cu^{2+}	20
Mn^{2+}	5 000	Ni^{2+}	20
Ba^{2+}	4 000	Cd^{2+}	20
Al^{3+}	2 000	Cl^-	10 000 *
Mg^{2+}	100	NO_3^-	10 000 *
Co^{2+}	60	SO_4^{2-}	10 000 *

*非上限

2.8 分析特性

在选定的上述最佳实验条件下, 所得工作曲线回归方程为 $A = 0.0261c(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.0106$, 相关系数 r 为 0.998, 检出限为 $0.089 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围 $0.1 \sim 30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。富集倍率为 19.1。

2.9 水样分析及回收试验

对自来水、饮用水、湖水中的铅按实验方法进行测定和回收试验, 结果见表 3。回收率在 98%~102%。

Table 3 Determination of Pb in water samples

样品	Pb(II)加入量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %
自来水	0	3.01 ± 0.08	
	5	7.91 ± 0.16	98.0
	10	13.1 ± 0.22	100.9
饮用水	0	2.08 ± 0.07	
	5	7.01 ± 0.15	98.6
	10	11.9 ± 0.22	98.2
湖水	0	2.42 ± 0.07	
	5	7.52 ± 0.18	102.0
	10	12.4 ± 0.23	99.8

3 结 论

浊点萃取是一种简单、安全、快捷的分离富集痕量金属的方法。双硫脲是一种稳定的络合剂, Triton X-114 作为表面活性剂具有低的浊点温度, 较高的密度(易与水相分离)。用双硫脲作螯合剂、Triton X-114 作浊点萃取剂, 分相后的表面活性剂富集相用甲醇稀释可直接进行测定。本法用于测定水样中痕量金属铅是可行的, 能获得满意的结果。方法也可用于其他样品中痕量元素的测定。

致谢: 感谢复旦大学化学系邱德仁教授审阅本文并提出宝贵意见。

参 考 文 献

- [1] YANG Yi, HOU Xiang-yan, WANG Shu-jun, et al (杨屹, 侯翔燕, 王书俊, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1672.
- [2] GAN Wu-er, ZHANG Zhao-xiang, SU Qing-de, et al (淦五二, 张召香, 苏庆德, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 484.
- [3] MA Yue, YAN Zhe, HUANG Jun-xiong (马岳, 闫哲, 黄骏雄). Progress in Chemistry (化学进展), 2001, 13(1): 25.
- [4] MA Yue, HUANG Jun-xiong (马岳, 黄骏雄). Shanghai Environmental Sciences (上海环境科学), 2000, 19(7): 319.
- [5] XIAO Shan-mei, CHEN Jian-rong, LIU Wen-han (肖珊美, 陈建荣, 刘文涵). Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis (理化检验-化学分册), 2004, 40(11): 682.
- [6] Wuilloud G M, Silva M F, Olsina R A, et al. Talanta, 2002, 58: 619.
- [7] Doroshuk V O, Lelyushok S O, Ishchenko V B, et al. Talanta, 2004, 64: 853.
- [8] Chen J R, Teo K C. Anal. Chim. Acta, 2001, 434: 325.

Determination of Lead in Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction with Dithizone

XIAO Shan-mei^{1,2}, CHEN Jian-rong^{2*}, SHEN Yu-qin²

1. Jinhua College of Profession and Technology, Jinhua 321017, China

2. College of Chemistry and Life Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China

Abstract Cloud point extraction was used for the preconcentration of lead after the formation of a complex with dithizone in the presence of surfactant Triton X-114, and then the lead was determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry. The conditions affecting the separation and detection process were optimized. Separation of the two phases was accomplished by centrifugation for 15 min at 4 000 rpm. Upon cooling in an ice-bath, the surfactant-rich phase became viscous. The aqueous phase could then be separated by inverting the tubes. Later, a solution of methanol containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of HNO_3 was added to the surfactant-rich phase up to 0.5 mL . The samples were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry with $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ as a chemical modifier. At pH 8.0, the preconcentration of only 10 mL sample in the presence of 0.05% Triton X-114 and $20 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dithizone permitted the detection of $0.089 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ lead. The enhancement factors were 19.1 times for lead. The calibration graph using the preconcentration system for lead was linear with a correlation coefficient of 0.998 from levels near the detection limits up to at least $30 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The regression equation was $A = 0.0261c(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) + 0.0106$. The proposed method has been applied to the determination of lead in water samples.

Keywords Lead; Cloud point extraction; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Dithizone

(Received Aug. 1, 2005; accepted Dec. 16, 2005)

* Corresponding author