

浊点萃取-火焰原子吸收光谱法 测定痕量铅的研究^①

王记莲^②

(盐城纺织职业技术学院化工系 江苏省盐城市解放南路 265 号 224005)

摘要 研究了浊点萃取-火焰原子吸收光谱法测定痕量铅的新方法。利用表面活性剂聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)和配合剂 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮-5(PMBP)对试样中的 Pb(II)进行浊点萃取。并详细探讨了溶液 pH 值、试剂浓度等实验条件对浊点萃取及测定灵敏度的影响。在最佳条件下, 铅的富集倍数为 20, 检出限为 $0.065\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD 为 2.8% ($n=5$, $\text{Pb}^{2+}=20\mu\text{g}/\text{mL}$)。本法对实际样品中的铅进行富集和测定, 结果令人满意。

关键词 铅; 浊点萃取; 火焰原子吸收光谱法

中图分类号: O 657.31

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2011)01-0299-04

1 引言

铅是一种具有蓄积性的有害元素, 在自然界中分布极广, 易通过水、食物等进入人体, 在体内超过一定量即可引起中毒, 中毒时对神经系统、肾脏、造血系统等都有明显的损害^[1-3]。为控制人体铅的摄入量, 在食品监督领域中列为重要监测项目。因此, 痕量铅的危害越来越引起人们的关注。黄豆中 Pb 含量较低, 通常在 0.2mg/kg 以下。故需与一定的分离富集铅的技术相结合, 才能使用火焰原子吸收法直接测定。常用的分离富集铅的方法有液-液萃取法、固相萃取法、离子交换法及其沉淀法等^[4]。

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, 它以表面活性剂的浊点现象为基础, 通过改变实验参数(如 pH、温度)引发相分离。因其具有萃取率高、富集倍数大, 操作简便、经济、安全、高效、可实现联用化等优点, 已在生物大分子分离纯化、有机小分子分离测定及金属离子分离富集等方面得到广泛应用^[5,6]。

本文详细研究了以 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰吡唑啉酮-5(PMBP)为配合剂, 用 Triton-X-100 浊点萃取微量铅的各种条件, 建立了测定微量 Pb(II)的新方法, 并成功地用于黄豆粉及水样中微量铅的富集和测定, 结果令人满意。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

铅储备液(1mg/mL 硝酸铅溶液): 准确称取 1.000g 金属铅(99.9%), 分次加少量硝酸(1+1)

^① 江苏省青蓝工程资助项目(2007.12)

^② 联系人, 手机: (0)13921877096; E-mail: lianziv@163.com

作者简介: 王记莲(1979—), 女, 河南省周口市人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事分析化学的教学与研究工作。

收稿日期: 2010-01-06, 接受日期: 2010-02-22

Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cjonline.org

加热溶解, 总量不超过 37mL, 用水转入 1000mL 容量瓶中, 加水定容至刻度。

铅标准溶液(由储备液逐级稀释而成); 非离子表面活性剂 Triton X-100(30g/L); 0.1mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液(pH=8); PM BP 溶液(0.01mol/L); 各种干扰离子的标准储备液按常规方法配制成 1g/L 的溶液; 实验所用试剂全部为分析纯以上, 所用容器使用前均用稀酸浸泡处理。实验用水为二次蒸馏水。

2.1.2 仪器装置与主要工作条件

WFX-110 原子吸收分光光度计(北京瑞利分析仪器公司)及铅空心阴极灯, 仪器的主要工作条件为: 波长 283.3nm, 灯电流 3.0mA, 光谱通带 0.4nm, 燃烧器高度 7mm, 乙炔流量 1L/min, 空气流量 4L/min。

2.2 实验方法

2.2.1 浊点萃取和测定方法

取一定量的铅标准溶液于 10mL 离心管中, 依次加入 1mL 0.01mol/L PM BP 溶液、1mL 30g/L 的 TritonX-100 溶液、1mL pH=8 缓冲溶液, 用二次蒸馏水稀释至 10mL, 摆匀, 置于 100℃恒温水浴锅中, 加热 45min 后, 以 3000r/min 离心 5min 使分相。分相后的溶液在冰浴中冷却至接近 0℃, 使表面活性剂相变成粘滞的液相, 然后倾去水相, 表面活性剂相用 0.5mL 0.1mol/L HNO₃ 溶解。在选定的操作条件下, 用火焰原子吸收分光光度计测定其中金属离子的含量。

2.2.2 样品处理

实验所用的黄豆经过烘干, 磨细, 准确称量 0.5000g 样品于消解罐中, 加入 5.0mL 的 HNO₃ 浸泡 4h, 再加入 2.0mL 30% H₂O₂, 塞好消解罐, 放在通风橱中湿法消解 8h, 平行做 4 份。反应结束, 把所得的样品溶液在 250mL 烧杯中混合后, 置于 150℃电热板上加热, 使氮氧化物挥发, 冷却过滤, 将样品用水定容于 10mL 的容量瓶中, 待用。同时做样品的试剂空白。

3 结果与讨论

3.1 pH 值的影响

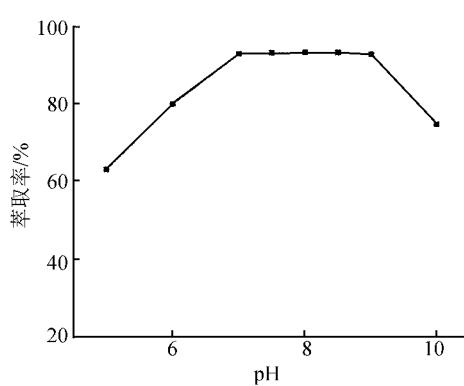


图 1 pH 值对铅萃取率的影响

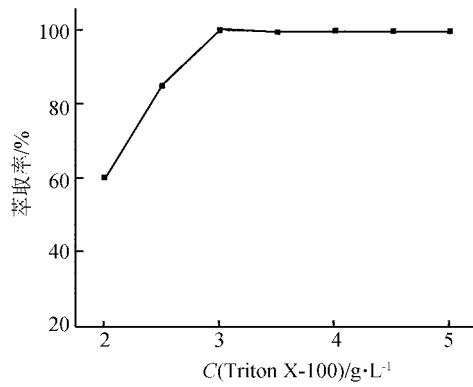


图 2 Triton X-100 浓度对萃取率的影响

在浊点萃取金属离子时, 需要合适的络合剂与金属离子形成疏水性的络合物, 然后被萃取到表面活性剂相。介质 pH 值主要影响络合物的形成, 当酸度过高时, 金属离子与络合剂形成的络合物不稳定, 进而会对萃取率产生影响。本实验考察了 pH 值为 5.0—10.0 的不同缓冲体系对萃取率的影响(见图 1)。从图 1 可见, 在 pH 值为 7.0—9.0 时, 萃取率最大且相对稳定, 故本实验选择 pH 8.0

作为实验萃取的酸度。

3.2 PMBP 用量对萃取率的影响

络合剂用量是影响络合反应能否定量进行的一个重要因素。本实验考察了络合剂 PMBP 用量对铅萃取率的影响。结果表明: PMBP 溶液用量少时, 金属离子未完全络合, 萃取率低。当 PMBP 溶液用量为 0.50—2.0mL 范围内变化时, 萃取率最大且保持不变。而且过量络合剂对分析结果没有明显影响。实验中选用 PMBP 的用量为 1mL。

3.3 Triton X-100 浓度对萃取率的影响

为了便于析相操作, 应选择浊点温度在 100°C 以下的表面活性剂作为浊点萃取剂。而 Triton X-100 浊点温度(64—65°C)恰好合适, 趁热离心即可直接分相。在保证萃取完全的前提下, 尽可能减少相比, 以提高萃取效率和富集能力。Triton X-100 浓度的大小决定了表面活性剂相的体积大小, 为此, 实验考察了 Triton X-100 浓度对萃取率的影响, 结果见图 2 所示。当 Triton X-100 的浓度达到 3.0g/L 时, 萃取率达到 100%, 继续增加 Triton X-100 的浓度, 萃取率恒定。但由于表面活性剂相体积的增加, 使单位体积内铅浓度下降, 原子吸收光谱测定的信号即吸光度下降。为保证萃取完全的情况下提高测定灵敏度, 因此, 选择 Triton X-100 浓度为 3.0g/L。

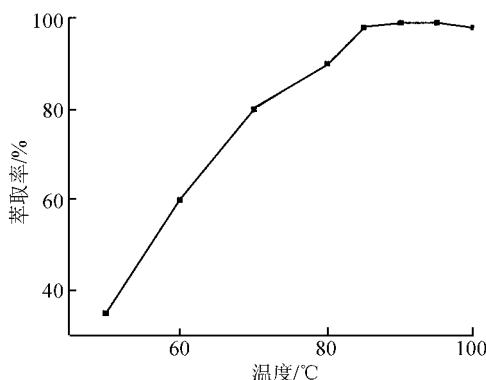


图 3 温度对萃取率的影响

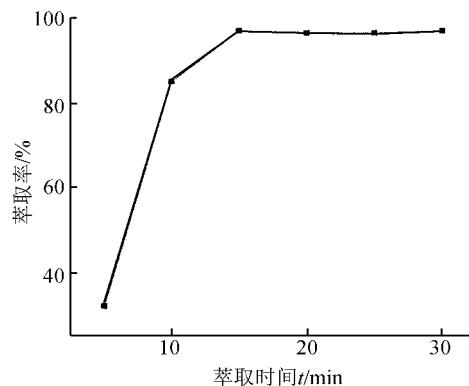


图 4 萃取时间的影响

3.4 平衡温度和时间的影响

在保证萃取完全的前提下, 应采用尽可能低的平衡温度和短的平衡时间。为了在尽可能低的温度和最短时间内达到尽可能大的萃取率, 按照实验方法研究了不同萃取温度和时间对萃取率的影响(图 3, 图 4)。结果表明, 当平衡温度在 85—95°C、萃取时间 15min 以上, 萃取率大且稳定。因此, 本实验选择的浊点萃取温度为 90°C, 萃取时间为 15min。

3.5 共存离子的影响

在优化的实验条件下, 对一些常见的共存离子进行了考察, 所得各离子的最大允许量列于表 1。为了提高某些共存离子的允许量, 对能与 PMBP 起络合反应的金属离子, 可通过增加 PMBP 的浓度, 以提高其允许量。

表 1 共存离子在铅离子测定中的最大允许量

共存离子	$m(\text{共存离子})/m(\text{Pb})$
Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	1000
Al^{3+}	500
Mn^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Cd^{2+}	100
Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+}	20

3.6 分析特性

在选定的上述最佳实验条件下, 所得校准曲线回归方程为 $A = 0.0024 + 0.0025$, 相关系数为 0.9986, 检出限为 $0.065 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围 $0.48—80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 富集倍数为 20 倍; 相对标准偏差 (RSD) 为 2.8% ($n=5$, $\text{Pb}^{2+}=20 \mu\text{g/mL}$)。

3.7 样品的测定

3.7.1 标准水样的测定

为验证该法的可行性,按实验方法对标准水样(GBW04403)中的铅进行测定(见表2)。用本法测定标准水样中的铅,测定结果与参考值能很好吻合,因此,用浊点萃取法来萃取铅是完全可行的。

表 2 标准水样中铅的测定

(n=3)

样品	标准值(μg/L)	测量值(μg/L)
标准水样	3.68±0.02	3.80±0.015

3.7.2 黄豆样品中铅含量的测定

按照上述实验步骤对黄豆样品中的铅含量进行测定,测定结果如表3所示。

表 3 黄豆样品中铅含量测定结果

样品	测定值(μg/g)					RSD(n=5, %)
黄豆	0.068	0.067	0.070	0.065	0.069	3.3

4 结论

建立浊点萃取-原子吸收光谱法测定实际样品中痕量铅的新方法。铅与PMBP在pH=8.0的HAc-NaAc缓冲体系中能形成稳定的络合物,利用Triton X-100的浊点特性分离富集Pb(II),操作简单,富集倍率高,分相后采用原子吸收光谱法测定Pb(II),结果稳定,检出限低。该方法用于标准水样、实际黄豆样品中微量铅的测定,结果令人满意。

参考文献

- [1] 谢永泉. 铅的生物富集效应[J]. 广东微量元素科学, 1998, 5(4): 8—10.
- [2] 肖珊美, 陈建荣, 沈玉勤等. 双硫腙浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境水样中痕量铅的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 25(5): 955—958.
- [3] 张源, 罗文鸿, 李慧等. 浊点萃取-石墨炉原子吸收法测定水样中痕量铅的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(4): 576—578.
- [4] 谷学新, 邹洪, 朱若华. 分析化学中的分离技术[J]. 分析试验室, 2001, 20(3): 96—108.
- [5] 薛秀玲, 樊固峰, 陈虹丽等. 浊点萃取-分光光度法测定水环境中的痕量钴[J]. 光谱实验室, 2008, 25(2): 263—268.
- [6] 朱霞石, 朱小红, 封克. 浊点萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定环境样品中的痕量镉[J]. 分析化学, 2006, 34(7): 951—954.

Determination of Trace Lead by Flame Atomic Absorption Spectrometry with Cloud Point Extraction

WANG Ji-Lian

(College of Chemical Engineering, Yancheng Textile Vocational Technology College, Yancheng, Jiangsu 224005, P.R. China)

Abstract A new method for the determination of trace amount of lead by flame atomic absorption spectrometry with cloud point extraction was proposed. Lead was complexed with PMBP in an acidic medium using Triton X-100 as surfactant and quantitatively extracted into a small volume of the surfactant-rich phase after centrifugation. The effect of experimental conditions such as pH and concentration of reagents on cloud point extraction and determination sensitivity was discussed. The chemical variables affecting the separation phase and extraction recovery were optimized. Under the optimum conditions, the limit of detection for lead was $0.065\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ with an enhancement factor of 20 and the relative standard deviation was 2.8% (n=5, $\text{Pb}^{2+}=20\mu\text{g}/\text{mL}$) . The method was applied to the determination of lead in reference material and soybean samples with satisfactory results.

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cajc.cn>

Key words Lead; Cloud Point Extraction; Flame Atomic Absorption Spectrometry