

浊点萃取-石墨炉原子吸收法测定高盐样品中的痕量铅

张源, 罗文鸿*, 李慧

汕头大学医学院中心实验室, 广东 汕头 515041

摘要 在 pH 6~7 的缓冲体系中, 样品溶液中的痕量铅与加入的吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) 为络合剂形成稳定的配合物。通过 70 °C 恒温水浴 3 h, 铅配合物被萃取到表面活性剂相并与水相分开。分离后的表面活性剂相室温就可配成上机待测样液。此法不但将大量基体离子在水相, 从而消除高盐带来的高背景信号干扰, 并将水样或 1% 食盐溶液的痕量铅富集 10~100 倍。用氘灯校正背景石墨炉原子吸收法进行测定, 方法检出限: 食盐 $0.0005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 水样 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。回收率为 92.3%~104%。用于食盐、海水、井水中痕量铅的测定, 结果令人满意。

主题词 浊点萃取; 铅; GFAAS

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)07-1349-03

引言

铅是对人体有害的重金属元素。在高盐基体中往往存在着高背景值的干扰, 致使较弱的铅信号难以检测。吡咯烷二硫代氨基甲酸铵-甲基异丁基甲酮 (APDC-MIBK) 萃取后能大大降低食盐中铅的检出限, 因而可以用火焰原子吸收法就可以测定食盐中微量铅^[1]。采用氢化物发生-原子吸收法能将铅从基体中挥发出来, 也能大大降低检出限^[2]。电感耦合等离子体原子发射光谱-质谱法以极低的检出限、分析速度快、精密度好的优点广泛运用于痕量分析中, 但高盐量样品中的盐分在仪器进样装置中易产生沉积, 影响分析的准确性和精密度^[3]。用双硫脲棉填充固相萃取微柱分离基体能解决上述问题, 但富集倍数仍受限制^[4]。作者曾用浊点萃取法富集水样中的钴^[5], 只需要极少量表面活性剂及络合物, 且可重复萃取, 富集倍数能大大提高。本文通过 APDC 为络合剂, Triton X-100 为中性表面活性剂浊点萃取, 在有效分离基体的基础上同时能高倍数地富集到试样中的铅。本方法能适用于带氘灯扣背景效应装置的石墨炉原子吸收仪器测定高盐基体中的痕量铅, 效果令人满意。

1 材料与实验方法

1.1 仪器及工作条件

AA-660 型原子吸收分光光度计 (日本岛津公司),

GFA-4B 石墨炉原子化器, ASG-60G 自动进样器。铅空心阴极灯, 波长 283.3 nm, 工作电流 10 mA, 狭宽 1.0 nm, BGG-D₂ 方式测量峰高。10 μL 进样。美国 Millipore 公司超纯水器。石墨炉加热程序见表 1。

Table 1 Furnace programmers

Step	Temp / °C	Time / s	Type
Drying	150	30	Ramp
Charing	350	25	Step
Atomization	1 600	4	Step(zero gas flow)
Cleaning	2 100	2	Step

1.2 试剂

标准应用液: 将铅为 $1.000 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准贮备液 (国家钢铁材料测试中心) 用 0.5% (V/V) 硝酸稀释成 0, 100, 200, 400, 800 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; Triton X-100 为 Sigma 产品, 配成 10% (V/V) 水溶液。新鲜配制 1% APDC 水溶液; $2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸钠溶液或醋酸。硝酸为优质纯, 未作说明的试剂均为分析纯。所有溶液均为超纯水配制, 超纯水为 $18.2 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Millipore)。

2 结果与讨论

2.1 pH 的影响

水样中的金属离子在一定条件下主要与合适的络合物

收稿日期: 2005-03-16, 修订日期: 2005-06-18

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金(679号)资助

作者简介: 张源, 1963年, 汕头大学医学院中心实验室助理研究员, * 通讯联系人

形成稳定的疏水性配合物, 进一步萃取到表面活性剂相中。pH 是重要条件之一。试验不同 pH 值与萃取率关系结果见图 1。图 1 表明合适的 pH 在 6.0~7.6 之间。

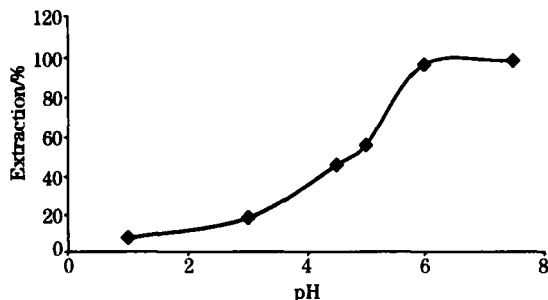


Fig 1 The effect of pH on extraction

2.2 表面活性剂浓度影响

表面活性剂浓度对萃取率及仪器测定均有一定的影响。浓度太低, 对萃取率有影响, 太高会增加表面活性剂相的体积, 减少富集倍数。试验表明, 0.5% Triton-100 表面活性剂浓度满足本方法萃取要求。

2.3 APDC 浓度影响

APDC 不同浓度对铅的萃取率影响如图 2 所示。在 pH 为 7 和体积浓度 0.5% Triton-100 条件下试验了 APDC 浓度对加入 $80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铅标准溶液后的水样富集萃取, 图中可看出, 萃取率开始达 100% 的 APDC 起始浓度为 $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本文采用含 0.02% APDC (相当于 $125 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的萃取体系体积 10 mL 进行样本富集。

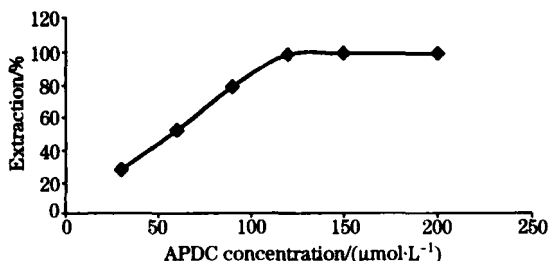


Fig 2 The effect of APDC concentration on extraction

2.4 浊点温度和萃取时间等因素的影响

温度太低了不会引发相分离。太高了由于相分离时间太短, 对铅的萃取率有一定影响, 可能由于表面活性剂分子沉降过快, 导致部分配合物来不及进入表面活性剂相内。盐析型电解质的存在, 可使胶束中氢键断裂脱水, 降低浊点, 缩短相分离时间, 有利提高萃取率。但盐浓度增大, 水相密度增大, 当大于 20% 使表面活性剂悬浮, 造成分离上的困难, 所以, 食盐浓度不宜过浓。本文为 1% 食盐浓度。萃取时间见图 3 所示。萃取时间过少, 萃取率较低, 可能与表面活性剂相是否完全沉降有关, 本文萃取时间采用 3 h。

2.5 空白、检出限及方法的工作曲线

按 10 倍空白标准偏差为定量检测下限, 对食盐样品的 1% 水溶液通过浊点萃取富集 100 倍, 本方法能定量检测到食盐 $0.0005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 对水样浊点萃取富集 10 倍, 本方法能定量检测到 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

超纯水浊点萃取富集 10 倍后空白值变化不大, 但富集 100 倍空白值会明显提高 (由原来的 0.003 提高到 0.007)。以井水和海水作样品基体匹配标准工作曲线, 并与超纯水标准工作曲线比较, 见图 4 所示。图 4 可看出, 三条曲线基本平行, 井水或海水的基体经浊点萃取后遗弃在水相中, 基本上被分离掉, 不再对测定产生干扰。因此测定过程中, 可以用超纯水标准工作曲线作测定水样或盐溶液中铅。线性范围在 $0 \sim 80 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, RSD < 5%。

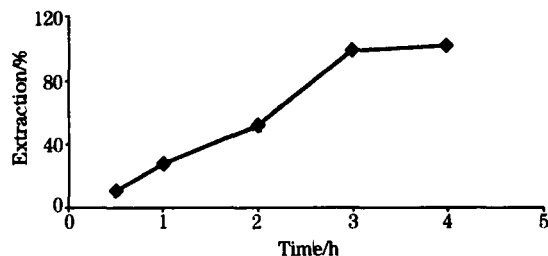


Fig 3 The effect of time on extraction

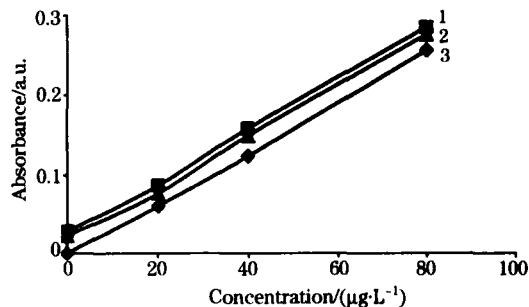


Fig 4 Comparison between the matrix matching calibration curve and the standard curve

1: Well water; 2: Sea water; 3: Millipore water

2.6 样品分析及回收率试验

样品分析: (1) 食盐: 将在 104°C 烘干的食盐固体称取 0.5 g , 置于 50 mL 尖底刻度离心管中, 加入 40 mL 超纯水, 使其充分溶解, 依次加入 2.5 mL 10% Triton X-100, 1 mL 1% APDC 溶液, 用超纯水稀释到 50 mL 刻度线。放于水浴箱中 70°C 水浴 3 h 后, 趁热分离弃掉上层的水相, 冷至室温。在表面活性剂相中加入 $100 \mu\text{L}$ 0.5% 硝酸, 摇匀后用超纯水稀释至 1 mL 刻度线。上机分析。(2) 水样: 吸取 10 mL 水样 (对含有不溶性微粒的水样须经过滤) 置于 15 mL 离心管, 用醋酸-醋酸钠缓冲液调水样的 pH 值为 7.0 左右, 依次加入 0.5 mL 10% Triton X-100, 0.2 mL 1% APDC 溶液, 充分混匀。以下操作步骤与上述相同。

部分分析结果与回收率见表 2 和表 3。

3 结论

本文采用的浊点萃取法可以完全分离试样中的高含量基体, 并能高倍数地富集到试样中的痕量铅。从而解决高含量基体对测定过程中带来的干扰及痕量铅的检出限问题。方法能适用于氚灯校正背景的石墨炉原子吸收法对试样中的痕量铅的测定, 分析结果令人满意。

Table 2 Determination of salt samples and recoveries

Sample	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Added concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery/%	RSD($n=5$)/%
Table salt 1	0.21	0.05	103	2.2
Table salt 2	0.010	0.1	92.3	2.7
Salt	0.09	0.2	95.6	4.1

Table 3 Determination of water samples and recoveries

Sample	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Added concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery/%	RSD($n=5$)/%
Sea water	6.3	10	97	4.4
Well water	6.7	5	93	3.5
Lake water	11.2	10	104	1.9

参 考 文 献

- [1] WANG Zhi-bin, ZHAO Yi, LI Bing-quan(王志斌, 赵毅, 李柄权). Sea-Lake Salt & Chemical Industry(海湖盐与化工), 2002, 31(6): 15.
- [2] OU Hong, HE Hua-kun(区红, 何华昆). Chinese J. of Analytical Laboratory(分析试验室), 2002, 21(4): 96.
- [3] Michael R Plantz, James S Fritz, Fred G, et al. Anal. Chem., 1989, 61(2): 149.
- [4] YANG Chao-yong, CHEN Fa-rong, ZHUANG Zhi-sha, et al(杨朝勇, 陈发荣, 庄峙厦, 等). Journal of Xiamen University • Natural Science(厦门大学学报 • 自然科学版), 2001, 40(5): 1062.
- [5] ZHANG Yuan, LUO Wei-hong, LI Hui(张源, 罗文鸿, 李慧). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(4): 576.

Determination of Trace Lead in Water Samples and Salt Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Cloud Point Extraction

ZHANG Yuan, LUO Wei-hong*, LI Hui

Shantou University Medical College Central Laboratory, Shantou 515041, China

Abstract A method was developed for the determination of trace lead in water samples and salt samples by GFAAS after cloud point extraction. The parameters of extraction system such as pH, the concentrations of the extractant and the surfactant, and the time for cloud point extraction were optimized. Under the optimized conditions, the detection limits of lead were $0.0005 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ for salt, and $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for water, respectively. The proposed method was applied to the determination of lead in water samples and salt samples, and satisfactory results were obtained.

Keywords Cloud point extraction; Lead; GFAAS

(Received Mar. 16, 2005; accepted Jun. 18, 2005)

* Corresponding author