

盐溶液中铅的测定

Dirk A. Dantz Hans-Jürgen Buschmann E. Schollmeyer

(德国北威纺织研究中心协会)

摘 要 用原子吸收分光光度法测定铅(DIN-38406-6),存在如下的问题:如测定铅溶液中含有盐,它会干扰铅的测定.现用一种新的样品前处理方法能够明显降低这种干扰.这种方法是利用高分子量的络合剂有选择性地使铅离子从盐溶液中分离出来,然后用稀硝酸洗脱含铅离子的络合物,这时洗脱液几乎不再含有盐,也就消除了盐对铅的干扰.

关键词 铅测定 盐溶液 石墨炉原子分光光度法(G-AAS) 样品前处理

中图分类号 O614.43⁺³

1 绪 论

实验中常用石墨炉原子吸收分光光度法测定水溶液中微量铅(5-100 $\mu\text{g/l}$)的含量.根据原子吸收分光光度法测定铅的新方法(DIN-38406-6)^[1],当水溶液中存在表1所列的离子,且浓度超过规定值时,它会干扰铅的测定.如果水溶液中存在多种所列的离子,即使其浓度低于表1所列出的值,也可能会干扰铅测定^[1].

表1 浓度超过规定值时,会对原子吸收分光光度法测定铅发生干扰的离子^[1]

离子符号	离子浓度(mg/l)	离子符号	离子浓度(mg/l)
Cl	1000	Ca	1000
S	1000	Fe	500
Na	1000	Cu	100
K	1000	Ni	100
Mg	1000	Co	100

盐溶液中铅的测定具有特殊意义,比如,汗液、尿液或海水,它们都含有盐.如果盐的浓度已超过表1所列的值,要测定铅的含量已相当困难,因盐干扰了铅的测定.

实际分析中,常用氘灯作为背景吸收来校正因盐引起的分子吸收,这种方法仅适用于低盐溶液中,同时还会导致测定灵敏度差.通过加入适当的保护剂,同时附加使用氘灯进行背景吸收校正,能显著减少盐类对铅测定的干扰,这类保护剂有:钍^[3]、钍/硝酸镁^[1,4]、氯化镧(LaCl_3)^[5]、磷酸铵溶液^[1];但在高盐溶液($> 1\text{g/l}$)中,即使加入保护剂也不能完全消除盐对铅测定的干扰,所以用原子吸收分光光度法测定高盐溶液中的铅,先进行样品前处理是必要的,即把铅从溶液中分离出来,例如

用分类的离子交换法使铅从测定的溶液中分离出来^[6,7]。

另一种分离方法是:用一种高分子量的络合剂使得铅(II)被选择性地从盐溶液中分离出来。该高分子量的络合物具有分子识别的特性,铅(II)通过与高分子的络合剂——穴状化合物 Kryptand[222],被选择性的络合。带苯环的穴状化合物[222B]作为水溶性穴状化合物[222]的固定物,因穴状化合物[222B]的苯环上连有聚合物。穴状化合物[222]和带聚合物的穴状化合物[222B]的化学结构由图1所示。这种高分子量的络合剂,不仅适用于盐溶液也适用于表1所列的碱金属和碱土金属。现仅介绍用高分子量的络合剂预处理含盐的样品方法。

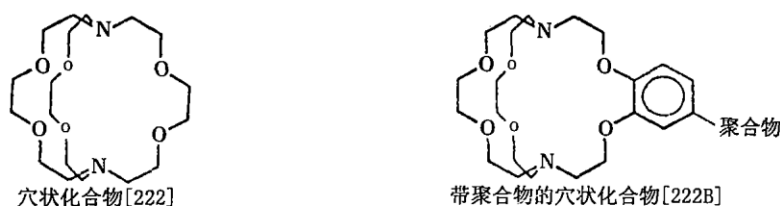


图 1 [222B]和[222]的化学结构

2 实验部分

分析条件:

仪器:原子吸收分光光度计(AAS)(Varian AA-880 型)

方法:石墨炉法(Varian GTA-100 型)

灯型:氙灯测量

波长: 283.3nm

加热程序:见表 2

表 2 加热程序

阶段	时间/s	温度/℃
干燥	75	85-120
灰化	20	600
恒温	10	600
原子化	1	2400

喷入量:20 μ l 样品及 10 μ l 保护剂[20g/l 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 1g/l 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ^[1]]测定时,用标准溶液校正仪器的灵敏度.

样品前处理方法:在直径为 0.4cm 的玻璃柱中装入 1g 连有聚合物的穴状化合物 [222B] ([222B]由 Merck-Schuchardt 提供),把 20ml 含铅 100 $\mu\text{g/l}$ 的样品溶液以 4ml/min 的流速倒入柱中,然后用 10ml 水淋洗柱子,再接着用 20ml 的硝酸溶液 (0.1mol/l) 脱洗,最后用石墨炉原子吸收分光光度法测定脱洗液中的铅 (II).

3 结果与讨论

用[222B]分离铅(II)的选择能力能根据稳定系数(K)计算出来^[9],各种离子络合物的稳定系数(K)能从文献中查到,计算中假定:带聚合物的穴状化合物固定液基本不改变穴状化合物的络合性.表3中列出不同金属离子-穴状化合物(络合物)的稳定系数(K),从表3中可以看到:Pb-Kryptand(络合物)的稳定系数高于其它金属离子络合物,这说明铅(II)能首先被选择性地分离出来.

表 3 不同金属离子—Kryptand 络合物在水溶液^[10,11]中的稳定系数 $\lg K/(\text{mol/l})$

金属离子	$\lg K$	金属离子	$\lg K$
Li^+	1.9	Ca^{2+}	5.9
Na^+	4.6	Sr^{2+}	7.3
K^+	6.0	Cu^{2+}	7.1
Rb^{2+}	5.7	Zn^{2+}	2.8
Pb^{2+}	12.5	Co^{2+}	2.8
Mg^{2+}	<2.0	Ni^{2+}	4.4

这种通过[222B]对铅(Ⅱ)有选择的络合同时分离,可以减少盐对铅的干扰.样品倒入装有[222B]的柱子中,流过柱子时铅(Ⅱ)有选择地分离出来,用蒸馏水淋洗柱子后,残留在柱子中的盐溶液被洗脱,最后用硝酸溶液洗脱铅(Ⅱ).

图 2 为含盐浓度为 15g/l 的铅溶液的吸光度.从图 2 中可以看到:用氙灯测量校正干扰的方法,背景吸收信号远远大于铅吸收信号,测定信号与背景吸收之间的关系不令人满意,同时出现铅的双吸收峰,吸收线也上下漂移,由此,在含盐浓度为 15g/l 的盐中准确测定铅含量是不可能的.

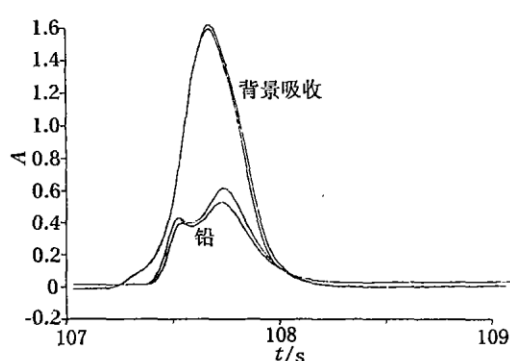


图 2 含盐为 15g/l 溶液:铅吸收线(A)、背景吸光度(A)与测定时间(t)的关系图

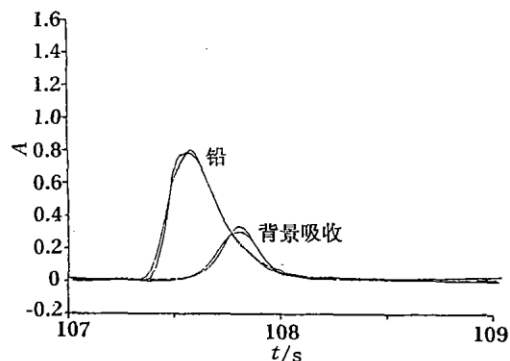


图 3 样品前处理后:铅吸光度(A)、背景吸光度(A)与测定时间(t)的关系图

图 3 所示的样品溶液同图 2,只是在测定铅含量以前,先用[222B]-络合剂进行了样品预处理,其测定结果与图 2 比较:其吸收信号/背景吸收之间关系变小了,测定铅不再出现双吸收峰,其吸收线的上下漂移也不明显了,显著降低了盐的干扰,能精确测定铅的含量.

用[222B]-络合剂进行上述样品前处理,并不能将铅全部从盐溶液中分离出来,所以硝酸洗脱液中的铅含量会低于母液中,两者之间的差额可用重现率表现出来.样品前处理中的重现率与盐浓度关系列在表 4 中.

表 4 重现率与盐浓度的关系

NaCl 浓度(g/l)	0	1	2	3	5	10	15
重现率(%)	100±2	94±5	97±5	90±5	75±5	71±5	71±5

随着盐浓度增加,重现率会减少,减少的原因在于:如含盐为 10g/l、铅为 100 $\mu\text{g/l}$ 的溶液中,钠离子的浓度约超过铅离子的 900000 倍,这种钠离子过量使得用络合剂[222B]分离铅变得困难,因为 Na^+ 和 Pb^{2+} 都参与络合剂络合.但用已测定的重现率用[222B]进行样品前处理后,铅(Ⅱ)的含量可以换算为高盐溶液中铅的实际含量.

另外,样品经前处理后也合得铅浓度增大了,因为只用几毫升的硝酸溶液洗脱,相应的洗脱液体积也较小,这样铅的浓度比母液中大的多,运用这种方法处理后,低含量的铅也能被检出.

致谢:对北威州提供机构上的支持和提供[222B]聚合物的 Knoll 博士表示感谢.

化工系 林 昕译

