

有机溶剂可溶性滤膜预富集-石墨炉原子吸收法 测定痕量钯

贺润娟 钱春燕 朱若华* 谷学新

(首都师范大学化学系 北京 100037)

摘 要 强酸性条件下, 钯()与 2-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-5-二甲氨基苯胺(5-Cl-PADMA)及溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)可生成络合物, 络合物经 0.22 μm 孔径的混合纤维素膜富集后, 用小体积的混合有机溶剂(乙二醇单甲醚和 *N,N*-二甲基甲酰胺)溶解, 加入一定量的混合基体改进剂(抗坏血酸和氯化铵)后, 用石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定其中的钯含量。实验结果表明, 钯含量在 0.2 ~ 2.3 ng/mL 和 2.3 ~ 7 ng/mL 范围内线性关系良好, 检出限为 0.03 ng/mL, 用于矿石、土壤样品中痕量钯的测定, 结果令人满意。

关键词 钯 2-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-5-二甲氨基苯胺(5-Cl-PADMA) 富集 石墨炉原子吸收法 (GFAAS)

Preconcentration and Determination of Palladium() by An Organic Solvent-Soluble Membrane Filtration-Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

He Runjuan, Qian Chunyan, Zhu Ruohua*, Gu Xuexin

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract A method for the preconcentration and determination of trace Pd() by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was described. It was based on the formation of Pd()-2-(5-chloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline (5-Cl-PADAM)-exadecyltrimethylammonium bromide (CTMAB) complex in heavy acid medium. The complex was collected on a soluble membrane filter and the detection of the solution obtained after dissolving and analyzing the membrane in a proper solvent. The conditions for the formation and collection of the complex including pH, effect of surfactants, aperture of the membrane filter, effect of matrix modifiers etc. were optimized. Under the optimized conditions, the linear range was found in the range of 0.2 ~ 2.3 ng·mL⁻¹ and 2.3 ~ 7 ng·mL⁻¹ with the *R*=0.9995 and *R*=0.9998 respectively. The limit of detection achieved was 0.03 ng·mL⁻¹ after separation. The method was used for the determination of the soil and ore samples with satisfaction.

Key words Palladium, 2-(5-Chloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminoaniline(5-Cl-PADMA), Separation, Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)

测定痕量钯的方法种类繁多, 如光度法、石墨炉原子吸收法、电化学方法、电感耦合等离

子体质谱法等。由于钡在样品中的含量极低,因此在测定前必须进行预富集。常用的富集方法有有机溶剂萃取、离子浮选、离子交换、沉淀等,但对大量样品的测定比较耗费时间,对于严重的离子干扰也难以消除,而且多数测定都是在水相中进行的,在有机相中测定钡未见报道。采用能溶于有机溶剂的滤膜进行富集的方法已经成功地用于许多金属离子的分析测定中。高景芝等采用有机溶膜体系测定微量的钼和铝等,形成多元络合物的金属离子富集在滤膜后,用小体积的乙二醇单甲醚^[1~3]、二甲基亚砷^[4]、*N,N*-二甲基甲酰胺等有机溶剂溶解,用分光光度法测定,吸光值有明显的提高,而且使富集倍数增大、测定体系稳定。采用溶膜体系富集,原子吸收法测定也获得了较好的富集效果^[5,6]。在笔者前期工作中^[6],采用浓酸溶解滤膜,原子吸收法测定土壤样品中钡的含量,获得了较好的灵敏度。但采用强酸溶解滤膜存在着腐蚀性,有时产生一些有色的副产物等不利的因素,对石墨管及原子吸收仪器有比较大的损伤。在此基础上,笔者研究了一种简单、快速的富集和测定 ng 级钡的新方法,通过钡()与 2-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-5-二甲氨基苯胺(5-Cl-PADMA)及溴化十六烷基三甲铵(CTMAB)生成络合物,将络合物富集在 0.22 μ m 孔径的混合纤维素膜上,采用小体积的混合有机溶剂溶解后,加入适当的基体改进剂,直接用石墨炉原子吸收法测定其中钡的含量,方法灵敏度高,准确度好,结果令人满意。由于选用了粘度小、挥发性强、有较大雾化效率的有机溶剂来溶膜,较之强酸性的水溶液进样,对仪器的腐蚀性大大减小,同时还会延长石墨管的使用寿命,减小了测量成本。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

日立 Z-8000 偏振塞曼原子吸收光谱仪(日立公司,日本)。

钡()标准溶液:配制 0.3001mg/mL 的储备液,使用时用稀盐酸逐级稀释到 100ng/mL,保持 pH<2 ;5-Cl-PADMA(中国科学院生态环境化学研究所合成):用无水乙醇配成浓度为 100 μ g/mL 的溶液;高氯酸溶液:用优级纯的高氯酸溶液稀释至 0.5mol/L;CTMAB:0.05%的饱和溶液;乙二醇单甲醚、*N,N*-二甲基甲酰胺:分析纯;抗坏血酸和氯化铵溶液:均为 5mg/mL 的水溶液;水为去离子水。

1.2 石墨炉最佳测定条件

波长:244.8nm;灯电流:5mA;手动进样量:25 μ L;狭缝:0.4nm;载气:氩气,30mL/min;程序升温阶段:200mL/min。

程序升温步骤如表 1 所示。

表 1 程序升温步骤
Tab.1 Step of temperature programming

	起始温度/	终止温度/	时间/s
干燥	80	110	20
干燥	110	110	10
灰化	110	1000	20
灰化	1000	1000	5
原子化	2300	2300	5
清洗	2800	2800	3

从 1800 ~ 2600 范围之间选择原子化温度。随着原子化温度的升高, 峰值先增加而后基本保持不变, 在 2200 ~ 2600 间为平台区。由于原子化温度过高会缩短石墨管的使用寿命, 实验选择 2300 作为原子化温度。

进样时采用手动进样。把微量进样器的刻度选为 25 μ L, 吸入待测的样品, 进样器与石墨管垂直, 快速准确的将溶液注射到石墨管中, 进样器的针头应插入石墨管口内 3mm 左右, 每次进样时保持针头的位置及角度相同。同时注意不要有样品溶液溢出。

1.3 实验方法

取含一定量的 Pd() 的样品溶液置于 25mL 比色管中, 加入 0.10mL 5-Cl-PADMA 溶液, 再加入 1.25mL CTMAB 溶液, 用 0.5mol/L 的高氯酸溶液定容至 25mL, 摇匀, 60 水浴中加热 50min 后, 于 0.015MPa 的压力下, 控制流速为 8 ~ 10mL/min, 用孔径为 0.22 μ m, 厚度为 150 μ m 的滤膜过滤收集络合物。含络合物的滤膜室温下以 4.5mL 乙二醇单甲醚和 *N,N*-二甲基甲酰胺混合溶剂(体积比为 2/3)加以溶解, 然后加入 0.4mL 抗坏血酸和 0.1mL 氯化铵溶液, 混匀, 于 80 水浴中加热 2min 后, 用 GFAAS 按表 1 程序进行测定。

2 结果与讨论

2.1 三元络合体系实验条件的优化

2.1.1 酸介质的选择 实验发现, Pd(II)和 5-Cl-PADMA 在较强的酸性中能够形成稳定的络合物。考察了 1.0mol/L 的盐酸、硝酸、高氯酸及硫酸对体系络合情况的影响, 结果表明, 以高氯酸作为介质时, Pd(II)与 5-Cl-PADMA 的络合效果最好。0.1 ~ 3.0mol/L 浓度的高氯酸介质的影响实验表明, 当浓度在 0.4 ~ 1.8mol/L 之间时, 吸收峰值达最大且稳定。实验选择酸度值为 0.5mol/L。

2.1.2 显色剂用量的选择 比较了不同用量的 5-Cl-PADMA 对实验吸收峰值的影响。结果表明, 当 5-Cl-PADMA 的用量为 0.05 ~ 0.25mL 时吸收峰值达最大且稳定, 实验选择 5-Cl-PADMA 的用量为 0.10mL。

2.1.3 表面活性剂的选择 比较了表面活性剂 Zeph、Tween-20、TritonX-100、CTMAB、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠对实验的影响。结果表明, CTMAB 对络合体系的增敏效果最好, 实验选择 Pd()/5-Cl-PADMA/CTMAB 作为络合物研究体系。

固定钯和 5-Cl-PADMA 的用量, 比较了不同用量的 CTMAB 对实验吸收峰值的影响。结果表明, 当 CTMAB 的用量为 0.8 ~ 2.0mL 时吸收峰值达最大且稳定。由于表面活性剂用量过多容易形成胶束(cmc 值为 0.92mmol/L), 不利于络合物的形成, 实验选择 CTMAB 的用量为 1.25mL。

2.1.4 反应温度和时间的选择 对不同的反应时间和反应温度进行了比较。结果表明, 在 60 的反应温度下, 实验时间在 30 ~ 90min 内, 吸收峰值达最大且稳定。实验选择 60 的反应温度和 50min 的反应时间。

2.2 微孔滤膜孔径的选择

对 0.22 ~ 0.45 μ m 孔径的混合纤维素滤膜的过滤效果进行了比较。结果表明, 0.22 μ m 孔径的混合纤维素滤膜的过滤效果最好, 吸收峰值远远大于 0.3 μ m 和 0.45 μ m 孔径的滤膜。实验选择滤膜孔径为 0.22 μ m。

2.3 溶膜体系的选择

实验比较了浓硫酸、乙二醇单甲醚、二甲基亚砷、*N,N*-二甲基甲酰胺四种常用的微孔滤膜溶剂的溶膜效果。结果表明,虽然使用浓硫酸相对标准偏差较小,但其对仪器的腐蚀性较大且原子化背景值很高,因此不宜选用;用乙二醇单甲醚或 *N,N*-二甲基甲酰胺作为溶剂各有利弊,乙二醇单甲醚的平行性相对较好,而 *N,N*-二甲基甲酰胺的测定值却相对较高。为了结合二者的优势,采用混合溶剂来溶解微孔滤膜。

采用纯有机溶剂溶解滤膜进行原子吸收测定时存在一些问题,测定的平行性差、灰化和原子化时背景值高、记忆效应大和干燥温度不能过高(干燥温度太高容易引起试剂暴沸)等问题,实验采用基体改进剂加以调节。

实验比较了抗坏血酸、硝酸镁、硝酸、氯化铵、草酸、硫酸镍、柠檬酸铵、硫脲等基体改进剂对实验吸收峰值的影响。结果表明,加入抗坏血酸或氯化铵后的吸收值与纯有机溶剂的吸收值相差不大,但可适当地改善其平行性及稳定性,进一步提高测定的精密度;且干燥温度可提升至 110,灰化温度可以提高到 1000 以上而不出现暴沸现象。在抗坏血酸与氯化铵的体积比为 4/1 时,效果最好。实验选择二者的配比为 $V_{\text{抗坏血酸}}/V_{\text{氯化铵}} = 4/1$ 。

实验结果表明,当基体改进剂的用量在 15% 以内时,微孔滤膜不会析出;而当基体改进剂的用量在 15% 以上时,微孔滤膜会析出,溶液会变为悬浊液,从而给进样带来一定的困难,影响实验的准确性。因此实验采用的基体改进剂用量为 10%。

2.4 工作曲线

按照实验方法操作,结果表明钯含量在 0.2 ~ 2.3 ng/mL 和 2.3 ~ 7 ng/mL 范围内线性关系良好(如图 1)。钯(II)的回归方程分别为 $A_1 = 0.00633 + 0.01736 \times C_{\text{Pd(II)}}(\text{ng/mL})$, 相关系数为 0.9995 和 $A_2 = -0.01924 + 0.02798 \times C_{\text{Pd(II)}}(\text{ng/mL})$, 相关系数为 0.9998, 检出限为 0.03 ng/mL, 平行 5 次测定, $\text{RSD}\% < 5\%$ 。

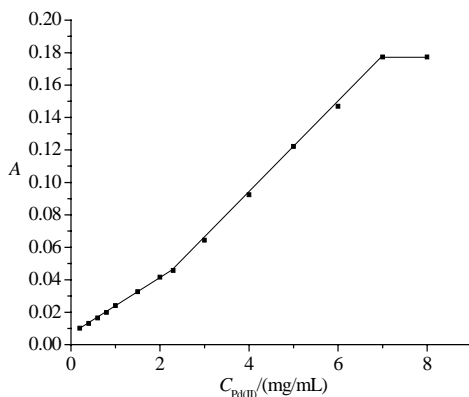


图 1 Pd 的标准曲线

Fig.1 The calibration curve of Pd

2.5 干扰离子

按照实验方法,测定 100 ng Pd(), 相对误差在 $\pm 5\%$ 时,部分共存离子的最大允许量(μg)为: V^{5+} (9), Cd^{2+} (0.35), Cu^{2+} (3), Pb^{2+} (3.5), Mo^{5+} (0.12), Ba^{2+} (40), Mn^{2+} (100), Cr^{3+} (7), SO_4^{2-} (20), Ni^{2+} (5), Fe^{3+} (2), Al^{3+} (100), Co^{2+} (0.2), Zn^{2+} (30), Bi^{3+} (6), Ga^{3+} (2), Ge^{4+} (2), Hg^{2+} (1), I^- (20), NO_3^- (20), CO_3^{2-} (10),

Cl^- (30), Br^- (30), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (10), EDTA(100), 柠檬酸(6); 铂族元素 Pt、Rh、Ru、Os 和 Ir 必须在沸水浴下才可形成络合物, 因此不干扰测定。在测定时可加入一定量的 EDTA 以消除可能产生的金属离子(主要是 Fe 和 Ni)干扰。

3 样品的测定

3.1 标准物质的测定

为了评价所建立的方法, 将该法用于标准矿样的测定。取 1.0000g GBW07293 铂族元素地球化学标准物质于 100mL 聚四氟乙烯烧杯中(上面放置一表面皿), 加入 15mL 新配制的王水, 静置 2h 后于 100 电热板上加热溶解, 蒸至近干; 冷却, 加入 2mL 浓高氯酸, 再次蒸至近干; 然后加入 5mL 氢氟酸, 待反应完毕后, 冷却, 加入 20% 的 NaCl 溶液 2mL 蒸至近干后, 再加入 5mL 浓盐酸缓慢蒸至近干以赶尽 NO_2 。加入 1mol/L 的 HCl 溶液 5mL 溶解, 过滤除去不溶物, 洗涤残渣, 洗涤液并滤液一起转移至 10mL 带刻度的塑料比色管中, 以 1mol/L HCl 溶液定容至刻度。

取 2mL 消解液, 加入 1mg/mL 的 EDTA 溶液 1mL, 按实验方法进行测定。实验测得矿样中钯的含量为 562.5ng/g, 在矿样理论值(568ng/g)的 $\pm 5\%$ 范围以内, 加标回收率为 97.2%, 方法可靠, 准确度高。

3.2 土壤样品的测定

用建立的方法对北京市城区二环、三环道路两旁采集的尘土样品进行了测定。采集的样品先后通过筛选、研磨、烘干等处理步骤得到处理好的样品。分别称取 10.0000g 左右样品置于 100mL 的聚四氟乙烯的烧杯中, 改变王水、高氯酸及氢氟酸的加入量, 按照标准物质的消解步骤进行消解, 直至土壤样品消解完全为止。将消解液定容至 25mL 后, 转移至 100mL 的塑料瓶中, 贴上标签, 保存待用。

各取两份 2mL 土壤消解液, 加入 1mg/mL 的 EDTA 溶液 2mL 摇匀后, 其中的一份加入 100ng 钯标准溶液作加标回收, 按实验方法进行测定。

实验结果显示, 土壤样品中钯的含量为 ng/g 级, 加标回收率在 91.7% ~ 104.5% 之间, 详细结果如表 2 所示。

表 2 土壤样品中钯的测定结果与加标回收结果
Tab.2 Results for the determination of Pd and the recovery in the soil samples

编号	称取土样量/g	Pd 的测定结果		Pd 的加标回收率结果		
		消解液中 Pd 的 浓度/(ng/mL)	土壤样品中 Pd 的含量/(ng/g)	Pd 加入量/g	Pd 回收量/g	加标回收率/%
1	10.0023	20.8	52.1	50	46.3	92.6
2	10.0188	14.4	35.9	80	81.4	101.8
3	10.0155	28.4	71.0	80	81.9	102.4
4	10.0207	8.0	20.0	100	104.0	104.0
5	10.0142	16.6	41.4	120	123.7	103.1
6	10.0101	34.0	85.0	120	111.8	93.2

$n=5$

4 结论

有机溶剂可溶性滤膜预富集-石墨炉原子吸收法测定痕量钯的研究结果准确可靠, 可用于样

品中 ng 级钼含量的测定。

参考文献

- [1] 高景芝, 谷学新, 刘 斌. 首都师范大学学报(自然科学版), 1995, 16(4):69~71.
- [2] P Gao, X Gu, T Zhou. Anal. Chim. Acta, 1996, 332 (2-3): 307~312.
- [3] 强 红, 谷学新, 高景芝. 首都师范大学学报(自然科学版), 1997, 18 (4): 53~57.
- [4] 高景芝, 谷学新. 首都师范大学学报(自然科学版), 1995, 16 (2): 65~68.
- [5] Z Li, Y Shi, P Gao et al. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997, 358 (5/6): 519~522.
- [6] 钱春燕, 张妮娜, 左 凤 等. 分析试验室, 2003, 22 (2): 21~23.