



稀释至 250 毫升,配成 400 微克铅/毫升。铅的其他标准溶液均由此液用 0.01N 盐酸稀释而成。

铂和钯溶液由溶解氯化铂和氯化钯(分析纯,北京化工厂)于离子交换水而成。

其余试剂均为分析纯,必要时均以 APDC-CHCl<sub>3</sub> 萃取分离除去试剂杂质铅而提纯之。

### 三、操作步骤

1. 基体改进效应的研究: 应用 Eppendorf 微量进样器取 20 微升 90ppm 铂或钯和 20 微升 0.06ppm 铅同时加入石墨炉, 在不同灰化温度时测铅的吸光度, 研究铂与钯改进基体的作用。

2. 海水样品直接分析: 将 8 毫升海水样品、不同浓度铅的标准系列和适量钯(浓度为 90 微克/毫升)加入 10 毫升容量瓶中, 稀释至刻度。取 50 微升样品溶液和 20 微升 5% La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液, 干燥后在 1200°C 灰化 2 分钟, 在 2400°C 原子化, 用标准加入法测定海水中铅含量。

3. 海水中铅分离富集后有机相直接进样: 将 100 毫升海水样品用稀硝酸和稀氨水调节其 pH 值约为 2.8, 后转入 250 毫升分液漏斗, 加入 2 毫升 2% APDC 水溶液, 振荡半分钟, 放置 2 分钟, 然后以 5 毫升氯仿萃取 2 分钟。待分层后, 有机相转入石英离心管。20 微升有机相和 20 微升 90 ppm 钯水溶液同时加入石墨炉, 在低于 100°C 的条件下缓慢干燥 1 分钟, 800°C 灰化 30 秒, 2400°C 原子化, 并记录吸光度。

## 结果和讨论

### 一、铂和钯改进基体的作用

石墨炉原子吸收测定铅时, 氯化钠和氯化镁的干扰严重<sup>[1,5,6]</sup>。Ediger<sup>[7]</sup> 应用过量硝酸铵改进基体以消除氯化钠的干扰。Fuller<sup>[6]</sup> 应用有机酸将 PbO 还原为较稳定的铅。但氯化镁与铅量的比例仅为 4000 倍, 我们研究铂和钯作为基体改进剂以消除氯化钠和氯化镁

的干扰。将 20 微升 90ppm 铂和钯溶液与 20 微升 0.06ppm 铅溶液同时注入石墨管, 分别测定氯化钠和氯化镁存在时不同灰化温度铅的吸光度。结果示于图 1。

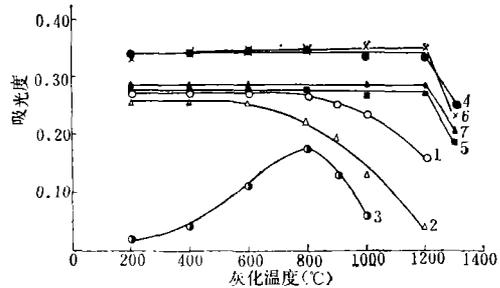


图 1 石墨炉灰化温度对铅的吸光度的影响

1—0.06ppm Pb; 2—0.06ppm Pb + 1000ppm NaCl; 3—0.06ppm Pb + 500ppm MgCl<sub>2</sub>; 4—0.06ppm Pb + 1000ppm NaCl + 90ppm Pd; 5—0.06ppm Pb + 500ppm MgCl<sub>2</sub> + 90ppm Pd; 6—0.06ppm Pb + 1000ppm NaCl + 90ppm Pt; 7—0.06ppm Pb + 500ppm MgCl<sub>2</sub> + 90ppm Pt.

氯化钠和氯化镁导致铅的损失随其浓度的增加而增加。但当钯存在时, 这种损失能避免, 见图 2。由于铂和钯的作用类似, 研究中只应用钯改进基体。

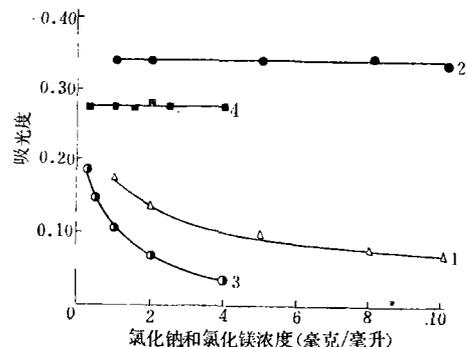


图 2 钯对不同氯化钠和氯化镁浓度时铅的吸光度的影响

1—0.06ppm Pb + 不同浓度 NaCl; 2—90ppm Pd 存在时 0.06ppm Pb + 不同浓度 NaCl; 3—0.06ppm Pb + 不同浓度 MgCl<sub>2</sub>; 4—90ppm Pd 存在时 0.06ppm Pb + 不同浓度 MgCl<sub>2</sub>.

### 二、钯稳定铅和消除氯化钠和氯化镁干扰的机理

为研究氯化钠和氯化镁存在时对铅的干扰以及钯改进基体的机理, 将样品引入位置

区分为三点。即从通常石墨管样品孔注入，置于该孔对面的管内壁处为中心位置，另从石墨管两端引入样品，置样品于中心位置的左右两侧，并使两样品尽可能接近。但在进样和干燥过程中使其互不接触。改变样品加入方法和不同操作条件下研究氯化钠和氯化镁对铅的干扰及其清除。实验结果分别列于表 1 和表 2。

**表 1 改变样品加入方法研究氯化钠存在时铅损失的机理**

样 品 位 置			铅吸光度
左 边	中 心	右 边	
	0.06ppmPb		0.24
	0.06ppmPb + 50ppmPd		0.26
	0.06ppmPb + 5000ppmNaCl		0.10
	0.06ppmPb + 5000ppmNaCl + 50ppmPd		0.30
	0.06ppmPb 在 5000ppmNaCl 干燥并在1000℃ 灰化40秒后加入		0.20
0.06ppmPb			0.19
0.06ppmPb		5000ppmNaCl	0.19

**表 2 改变样品加入方法研究氯化镁存在时铅损失的机理**

样 品 位 置			铅吸光度
左 边	中 心	右 边	
	0.06ppmPb		0.24
	0.06ppmPb + 90ppmPd		0.25
	0.06ppmPb + 500ppmMgCl <sub>2</sub>		0.06
	0.06ppmPb + 500ppmMgCl <sub>2</sub> + 90ppmPd		0.25
0.06ppmPb			0.21
0.06ppmPb		500ppmMgCl <sub>2</sub>	0.07
0.06ppmPb		500ppmMgCl <sub>2</sub> + 90ppmPd	0.08
0.06ppmPb + 90ppmPd		500ppmMgCl <sub>2</sub>	0.22

若氯化钠与铅置于中心位置并同时干燥灰化且不加钡时，氯化钠导致铅的损失。若钡存在时或氯化钠先在 1000℃ 灰化 40 秒后

加入铅，这种损失就不复存在或大为减轻。若铅和氯化钠分别置于左右样品位置，则不论钡之存在与否，氯化钠不干扰铅的测定。由此可见，氯化钠在灰化过程中挥发夹带铅而导致铅的损失。

氯化镁与铅同时置于中心位置，呈明显抑制作用。当两者分别置于左右位置时，只有当铅溶液中含钡时，抑制作用才消除。而氯化镁溶液中不管是否含有钡，均抑制铅。这实验结果与 Fuller<sup>[6]</sup> 的设想一致，即氯化镁对铅的干扰是一种气相反应。氯化镁在灰化和原子化的最初阶段分解产生氯气，与铅反应生成挥发性一氯化铅和二氯化铅，引起铅的损失。当样品在石墨炉内反应，产生氯时，铅的吸光度与灰化温度曲线呈上述形状已见报导<sup>[8]</sup>。钡和钡能消除这类干扰在于当石墨炉加热时，钡和钡与铅等元素化合<sup>[9]</sup>，可能生成合金或加合物，从而使铅更趋稳定。因此在灰化过程中既不被氯化钠夹带造成损失，也不在灰化和原子化过程的最初阶段与氯化镁产生气相反应。

### 三、海水中主要共存离子对铅的干扰研究

结果列于表 3。硫酸根和磷酸根有干扰，但加入硝酸镧后可消除。镧可能在石墨管内壁形成一层氧化物或碳化物，从而使样品中铅与其他基体在不同时间挥发，借以消除干扰<sup>[11]</sup>。

### 四、海水中铅的回收率试验

将不同浓度的标准铅加入到本法不能检出铅的海水中，然后将 50 微升海水以及钡和镧加入石墨炉，按步骤 2 测定铅量，铅的回收率介于 98—110%，见表 4。钡的浓度为 60—120 微克/毫升，可较完全地回收铅。若浓度为 30 微克/毫升，回收率约为 75%。测定时必须加入硝酸镧。其作用除消除硫酸根和磷酸根的干扰外，尚具有改进石墨炉内壁的物理化学性质的作用。文献<sup>[4,6]</sup>指出，所用石墨炉的新旧程度对铅的测定有影响。本研究

证实,若用新管,测定低浓度铅时,灵敏度很低。测定海水中铅时,也限制进样量。但当加入硝酸镧后,铅的测定灵敏度提高4—5倍,与旧管测定值相同。同时也允许较大进样量。当进样50微升时,加入镧量应不少于0.1毫克,否则不能完全回收铅。

表3 海水中部分共存离子的干扰研究

铅浓度(ppb)	共存离子加入形式	共存离子浓度(毫克/毫升)	共存离子存在时铅吸光度对标准铅吸光度的比值
4.0			1.00
	Na <sup>+</sup> [NaCl]	12	1.11
	Mg <sup>2+</sup> [MgCl <sub>2</sub> ]	1.5	0.91
	Ca <sup>2+</sup> [CaCl <sub>2</sub> ]	0.5	1.00
	K <sup>+</sup> [KCl]	0.5	1.08
	Sr <sup>2+</sup> [SrCl <sub>2</sub> ]	0.02	0.90
	Al <sup>3+</sup> [AlCl <sub>3</sub> ]	0.5	1.08
	Ba <sup>2+</sup> [Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0.1	1.10
	Cu <sup>2+</sup> [CuCl <sub>2</sub> ]	0.02	1.10
	Rb <sup>+</sup> [RbCl]	0.1	1.00
	F <sup>-</sup> [NH <sub>4</sub> F]	1.2	0.90
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] + 20微升 5%La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3	0.92
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] + 20微升 5%La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2	0.97

表4 海水中铅的回收率试验

加入铅量(ppb)	测得铅量(ppb)	回收率(%)
2.0	2.2	110
4.0	3.9	98
6.0	6.1	101
8.0	8.1	101

### 五、海水中铅的萃取以及有机相直接进样石墨炉原子吸收测定

按操作步骤3萃取海水中铅,并研究海水pH值以及APDC用量对铅的萃取率的影响。实验结果指出,当海水体积为100毫升,pH值为1—5,加入1—4毫升2% APDC,铅的一次萃取率均超过95%。故在海水分析中,选用pH 2.8,加入2毫升2% APDC。

值得指出的是,当萃取后有机相直接进样,应用石墨炉原子吸收测定铅时,如果不加钡,铅的吸光度—灰化温度曲线类似于氯化

镁存在时铅的性质,见图3。铅的吸光度首先随灰化温度的提高而增加,到达最高点后又随温度的继续升高而降低。因为在低温灰化时有机物未经分解,在原子化的最初阶段,铅以化合物的形式挥发。随着灰化温度的提高,有机物逐渐分解完全,对铅的原子化影响也开始减小,故在800℃出现一个最高点。灰化温度继续提高,铅即开始挥发,故吸光度又开始降低。此外,铅在有机相中的测定灵敏度亦稍低,并且校正曲线较弯曲,见图4。加入钡以后,有机相中的铅允许灰化温度也可达1200℃,并且校正曲线的线性关系大为改

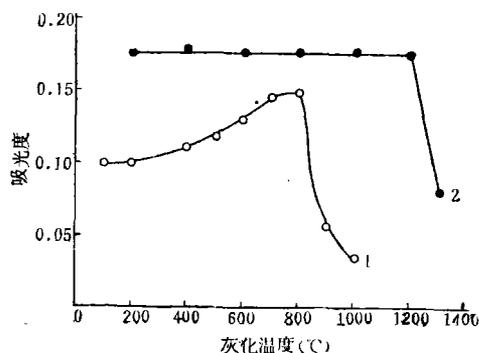


图3 钡对萃取后有机相直接进样时灰化温度的影响  
1—0.04ppm Pb APDC-CHCl<sub>3</sub>  
2—0.04ppm Pb APDC-CHCl<sub>3</sub> + 100ppm Pd

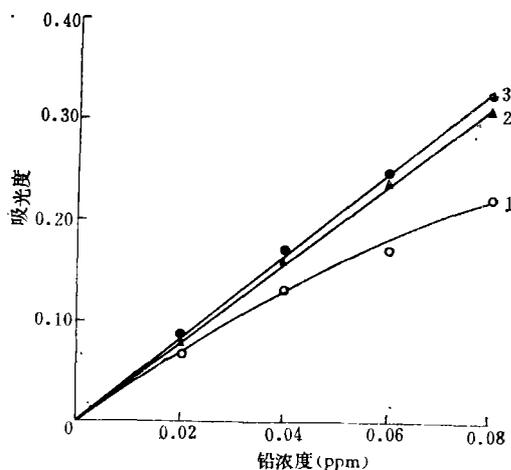


图4 钡对有机相直接进样时铅的校正曲线的影响  
1—有机相直接进样不加钡 2—有机相和钡同时加入 3—水相加钡时铅的校正曲线

善,测定灵敏度亦与水相铅的相应值类似。

#### 六、海水中铅的测定

当海水中铅浓度大于2微克/升,则应用步骤2,直接测定之。若浓度低于此值,则应用APDC-CHCl<sub>3</sub>萃取后有机相直接进样技术。分析结果列于表6。两方法所得值相当一致。

由于海水基体复杂,故经过数十次测定后,石墨管内表面的物理化学性质发生很大变化,使测定精密度显著降低。此时若测定时每次加入20微升5%草酸,则精密度大为改善,从而延长了石墨管的使用寿命。草酸的作用在于产生新生碳。它作为一种还原

剂,使PbO还原为Pb,使之较为稳定。同时也还原海水基体其它成分在石墨炉测定过程中形成的金属氧化物,从而改进石墨炉的物理化学性质,使精密度得以改善<sup>[10]</sup>。

## 结 论

综上所述,本文介绍的方法具有以下特点:(1)应用微克量铂和钨改进基体,铅的灰化温度高达1200℃,从而消除了海水中碱金属和碱土金属卤化物所产生的严重干扰和背景吸收,结合加入硝酸镧,消除硫酸根和磷酸根的干扰,石墨炉原子吸收可以直接测定海水中2微克/升铅;(2)石墨炉测定复杂基体中痕量元素时,测定精密度往往随着测定次数的增加而变劣,石墨管的使用寿命也受限制。本研究中加入草酸,较成功地解决了测定海水中铅时所遇到的这类问题;(3)基体改进技术结合萃取分离富集,有机相直接进样,石墨炉原子吸收可测定海水中更低浓度的痕量元素。本实验室的一系列研究工作证明,这一技术不仅在测定海水中铅时取得成功,尚可更广泛地应用于其它痕量元素的分析。

## 参 考 文 献

- [1] Segar, D. A. *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, **58**, 7 (1972).
- [2] Robinson, G. W. *et al.*, *ibid.*, **78**, 285 (1975).
- [3] Kingston, H. M. *et al.*, *Anal. Chem.*, **50**, 2064 (1978).
- [4] Slavin, W. *et al.*, *ibid.*, **51**, 261 (1979).
- [5] 安田, 诚仁, 垣山, 仁夫, *分析化学(日)*, **23**, 670 (1974).
- [6] Fuller, C. W., *At. Absorpt. Newsl.*, **16**, 106 (1977).
- [7] Ediger, R. D., *ibid.*, **14**, 127 (1975).
- [8] Maessen, F. J. M. J. *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **33B**, 311 (1978).
- [9] Cotton, F. A. *et al.*, *Chemistry of the Transition Elements in Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. ed., Interscience Publishers, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
- [10] Ashton, A., *Lab. Practice*, **27**, 1050 (1978).
- [11] Thompson, K. C. *et al.*, *Analyst*, **102**, 310 (1977).

表6 海水和氯化钠中铅的测定

样品种类	样品号	海水中铅浓度 (ppb)		氯化钠中铅含量 (μg/g)	
		原子吸收直接测定	萃取后原子吸收测定	原子吸收直接测定	萃取后原子吸收测定
海水	1	4.6 4.4	4.6		
	2	4.8 4.4	4.3		
	3	2.1 1.9	1.8		
	4	1.9	1.9		
	5		1.5 1.4		
	6		0.66 0.62		
	7		0.70 0.60		
	8		0.46 0.44		
	9		0.35 0.37		
	10		0.27 0.30		
氯化钠	1			0.48 0.47	0.43
	2			0.10 0.09	0.09
	3			0.28 0.27	0.27
	4			0.31 0.30	0.32