

水系沉积物中铅含量的快速荧光测定方法的研究

黄承志 迟锡增*

(北京师范大学化学系, 北京 100875)

摘要 建立了简单、快速测定 Pb^{2+} 的荧光测定方法。在 $pH < 6.8$ 的酸度条件下, Pb^{2+} 与浓度为 $1.4-2.0$ mol/L 的 Cl^- 形成的铅氯配合物在 $262.5nm$ 的紫外光激发下发射出 $485.0nm$ 可用于痕量铅离子测定的荧光, 在选定激发单色器通带 $10.0nm$, 发射单色器通带 $20.0nm$ 的仪器条件下, 荧光强度与 $1.0 \times 10^{-7}-1.0 \times 10^{-5}mol/L$ 范围的 Pb^{2+} 的线性关系可用 $\Delta F = 1.01 \times 10^5 c + 0.020$ ($n=13$ $r=0.9998$, 温度 $23 \pm 3^\circ C$) 表示, 检测限为 $5.3 \times 10^{-8}mol/L$ 。方法用于标准水系沉积物样品中铅含量测定, 结果与标准值一致, 回收率为 $95.9-104.9\%$ ($n=10$), 变异系数是 2.1% 。

关键词 水系沉积物, 荧光分光光度法, 铅。

利用荧光分析法测定痕量铅的方法已有报道。早在 60 年代, Kirkbright G. F. [1] 等人报道了在 $HCl-KCl$ 介质中经 $270nm$ 紫外光激发 Pb^{2+} 的氯配合物在 $480nm$ 处发射出的荧光可用于 $0.1 \times 10^{-6}-0.6 \times 10^{-6}$ 的 Pb^{2+} 测定, 该体系随温度降低灵敏度增加 [2], 当冷冻至 $-196^\circ C$ 时可测定 $1.0 \times 10^{-7}-1.0 \times 10^{-5}\% Pb^{2+}$ [3]。近年来, Xu Z R 研究发现 Pb^{2+} 猝灭罗丹明 B-碘化物体系的荧光, 可以测定废水中 $0-5ng Pb/ml$ [4]。Blanco Gomis D. [5-6] 的研究可用于 $1ng/ml$ 铅的测定, 他们通过 $CHCl_3$ 提取穴状配体冠醚-2, 2, 2 和 Pb^{2+} 形成的穴状化合物阳离子与曙红阴离子形成的离子对, 线性范围是从检测限到 $250ng/ml$, 若使用 18-冠醚-6, 线性范围则是 $0.003 \times 10^{-6}-0.5 \times 10^{-6}$ [7]。本文提出一种快速简便的 Pb^{2+} 的测定方法, 当 $pH < 6.8$ 时, 只要保持与 Pb^{2+} 共存 Cl^- 浓度在 $1.4-2.0mol/L$ 范围, 用 $262.5nm$ 的光激发, 测定 $485.0nm$ 处的荧光强度, 就可用于 $1.0 \times 10^{-7}-1.0 \times 10^{-5}mol/L Pb^{2+}$ 的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 仪器

日立 850 型荧光分光光度计(日本), TB-85 型恒温水循环系统(日本岛津), PHS-2 型酸度计

(上海第二分析仪器厂), MRG-1 型全氟式高压密封消化罐(沈阳森华理化仪器研究所)。

1.1.2 试剂

分析时均使用分析纯试剂, 二次重蒸水。

(1) $0.0099mol/L Pb^{2+}$ 贮备液 称取 $PbCl_2$ (上海粹华化工厂) $1.3765g$ 溶于热水中, 冷却后转移至 $500ml$ 容量瓶定容。使用时将贮备液稀释成 $5.0 \times 10^{-5}mol/L$ 的标准工作溶液。

(2) $4.0mol/L NaCl$ 溶液 直接溶解 $NaCl$ 配制。

(3) $4.0mol/L KCl$ 溶液 直接溶解 KCl 配制。

(4) $5.0mol/L HCl$ 溶液 直接稀释 $36\% HCl$ 溶液。

1.2 实验方法

移取一定量的标准工作液或试样溶液于 $25ml$ 具塞试管中, 加入 $10.0ml 4.0mol/L NaCl$, 稀释至刻度, 混匀后在激发波长 $262.5nm$, 发射波长 $485.0nm$, 激发单色器通带 $10.0nm$, 发射单色器通带 $20.0nm$ 的仪器条件下测定荧光强度, 同时扣除试剂空白。

2 结果与讨论

* 通讯联系人

1993 年 7 月 15 日收到修改稿

2.1 仪器条件试验

2.1.1 激发波长和发射波长

图 1 是 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L Pb}^{2+}$ 在 1.6 mol/L NaCl 介质中的激发和发射光谱。由于日立 850 型荧光计激发和发射波长经计算机校准,因而根据仪器选定激发波长 262.5 nm ,发射波长 485.0 nm 。

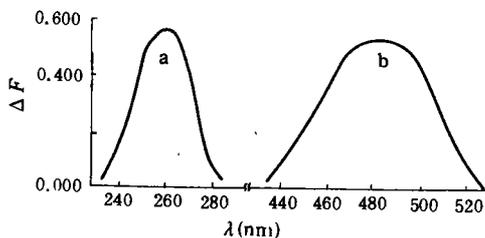


图 1 激发光谱(a)和发射光谱(b)

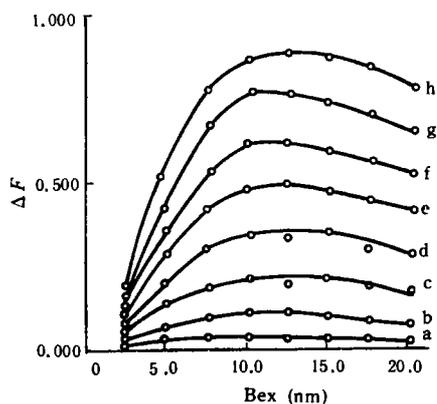


图 2 单色器通带选择

Bem(nm) a. 2.5 b. 5.0 c. 7.5 d. 10.0
e. 12.5 f. 15.0 g. 17.5 h. 20.0

2.1.2 单色器通带选择

在选定的波长条件下,以 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L Pb}^{2+}$ 在 1.6 mol/L NaCl 介质中试验测定不同单色器通带下的荧光强度,结果如图 2 所示。为确保测定灵敏度较高,选用激发单色器通带 10.0 nm ,发射单色器通带 20.0 nm 。

2.2 Cl^- 浓度和酸度的影响

在没有 Cl^- 或 Cl^- 浓度很低时,体系几乎没有荧光,随着 Cl^- 浓度增大,体系的荧光强度增大。表 1 是对比来源于 NaCl 、 KCl 和 HCl 的 Cl^- 对体系的荧光强度影响所测得的结果。

结果表明,来自于 NaCl 、 KCl 和 HCl 的 Cl^- 对体系的荧光影响机理相同,与酸度无关,而 Pb^{2+} 与 NaCl 、 KCl 、 HCl 都能形成配合物,因而进一步证实了文献[1]提出的 PbCl_2^- 产生荧光的推断。当 Cl^- 浓度在 $1.4\text{—}2.0 \text{ mol/L}$ 时,荧光强度显示出了对 Cl^- 较小的依赖性,超出这个范围,荧光强度就下降。试验过程中发现使用 NaCl 和 HCl 空白比 KCl 的空白要低。

表 1 Cl^- 浓度对 ΔF 的影响

Cl^- (mg/L)	ΔF			
	HCl	KCl ¹⁾	NaCl ¹⁾	HCl+KCl ²⁾
0.0	0.003	0.017	0.010	0.020
0.05	0.011	0.036	0.041	
0.10	0.041	0.071	0.069	0.071
0.2	0.106	0.118	0.116	0.121
0.4	0.213	0.224	0.230	0.229
0.6	0.310	0.310	0.312	
0.8	0.393	0.383	0.397	0.395
1.0	0.433	0.442	0.451	
1.2	0.483	0.478	0.481	0.511
1.4	0.514	0.510	0.516	0.531
1.6	0.532	0.530	0.537	0.530
1.8	0.524	0.528	0.520	0.535
2.0	0.530	0.517	0.528	0.526
2.2	0.519	0.505	0.515	0.517
2.4	0.496	0.500	0.511	0.500
2.6	0.484	0.475	0.477	
2.8	0.456	0.462	0.460	0.473
3.0	0.438	0.440	0.432	

1) pH5.4—5.8

2) 由等摩尔 HCl 和 KCl 组成, $[\text{Pb}^{2+}] 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

图 3 是在 1.6 mol/L NaCl 介质中测出的荧光强度与酸度的关系图, pH 值分别用 HCl 和 NaOH 调节。可见,当 $\text{pH} < 6.8$ 时,对于 1.6 mol/L NaOH 介质中的 Pb^{2+} 具有恒定强度的荧光,而与酸度无关。对 KCl 根据需要可以在 $\text{pH} < 6.8$ 的任意酸度下,协调使用 KCl 和 HCl 用量,使空白适当,只要保证 Cl^- 总浓度在 $1.4\text{—}2.0 \text{ mol/L}$ 范围,即可用于测定。本文选用 1.6 mol/L NaCl 介质, $\text{pH} 5\text{—}6$, 空白值较低。

2.3 温度的影响

温度对铅氯配合物的荧光强度影响很大。图

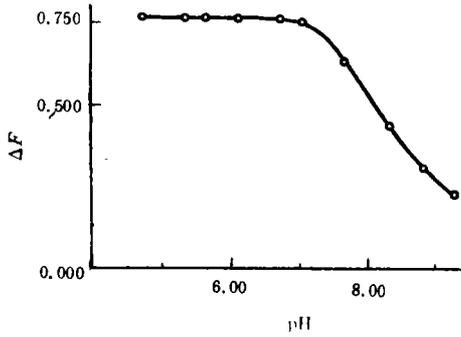


图 3 酸度的影响
 ([Pb²⁺] 5.0 × 10⁻⁶ mol/L)

4 表明,在低温条件下,荧光强度急剧升高。随着温度逐渐上升,荧光强度下降,且下降速度趋于缓慢。本文选用温度为 20—26℃。

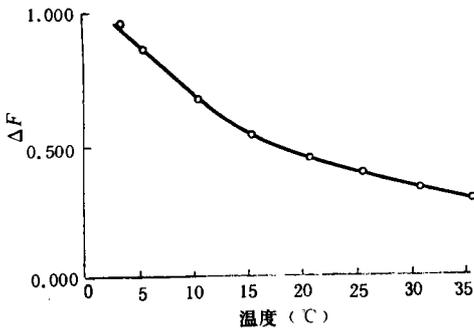


图 4 温度的影响
 ([Pb²⁺] 5.0 × 10⁻⁶ mol/L)

2.4 体系的荧光稳定性

试验测定了紫外光连续照射和不同放置时间 2 种情况下的荧光强度变化。用 262.5nm 紫外光连续照射 Pb²⁺ 浓度 5.0 × 10⁻⁶ mol/L, 1.0 × 10⁻⁵ mol/L 的 2 个体系各 1h, 利用 T. SCAN 记录荧光强度, 结果是 2 个体系的荧光强度分别降低了 1.2% 和 2.2%。对 5.0 × 10⁻⁶ mol/L Pb²⁺ 体系在混合后于 0.5h、1h、2h、4h、8h、12h 测定, 其荧光强度的标准偏差为 0.26% (n=6)。可见体系在这 2 种情况下都是基本稳定的。

2.5 共存离子的影响

试验了 13 种阴离子、19 种阳离子对 Pb²⁺ 浓度为 5.0 × 10⁻⁶ mol/L 的干扰, 见表 2、3。干扰较

大的阴离子有 VO₃⁻、CrO₄²⁻; 阳离子以 Fe³⁺ 较严重。这些干扰都可以在预处理样品时, 通过加入 H₂O₂, Al₂(SO₄)₃ 溶液消除。

表 2 阳离子的干扰

阳离子	共存浓度(×10 ⁻⁴ mol/L)	相对误差(%)
Mg ²⁺	2.0	-7.7
Co ²⁺	4.0	-2.4
Ni ²⁺	8.4	-1.8
Ca ²⁺	4.0	3.6
Cu ²⁺	2.0	-14.3
Zn ²⁺	4.0	-4.8
Cd ²⁺	4.0	-1.8
Cr ³⁺	4.0	-2.4
Ba ²⁺	10.0	-2.4
Al ³⁺	10.0	-0.2
Fe ³⁺	0.2	-7.1
Fe ²⁺	4.0	-2.1
Sm ³⁺	4.0	-2.4
Eu ³⁺	4.0	-2.4
Gd ³⁺	4.0	-2.4
Dy ³⁺	4.0	-2.4
Er ³⁺	4.0	-6.0
Y ³⁺	4.0	-2.6
Nd ³⁺	4.0	-1.2

表 3 阴离子的干扰

阴离子	共存浓度(×10 ⁻⁴ mol/L)	相对误差(%)
F ⁻	2.0	-6.7
Br ⁻	4.0	4.0
I ⁻	2.0	-2.4
SCN ⁻	4.0	2.7
CN ⁻	2.0	-2.7
H ₂ PO ₄ ⁻	1.0	0.2
Ac ⁻	10.0	-0.1
NO ₃ ⁻	4.0	3.3
SO ₄ ²⁻	2.0	-0.4
ClO ₄ ⁻	60.0	0.2
CrO ₄ ²⁻	0.2	-9.3
VO ₃ ⁻	0.4	-8.6
MoO ₄ ²⁻	0.8	-6.7

2.6 工作曲线与检出限

在上述选定的工作条件下, 绘制了 Pb²⁺ 的标准工作曲线。试验结果表明, [Pb²⁺] 在 1.0 × 10⁻⁷—1.0 × 10⁻⁵ mol/L 范围内, 荧光强度(ΔF) 与 Pb²⁺ 浓度(c, mol/L) 具有线性关系, 可用一元

回归方程 $\Delta F = 101000c + 0.020$ ($n = 13, r = 0.9998$) 来表示, 其中 ΔF 为扣除空白后的荧光强度。15 次测定的空白值标准偏差 σ 为 0.0018, 取校正系数 $K = 3$, 则检测限为 $5.3 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。

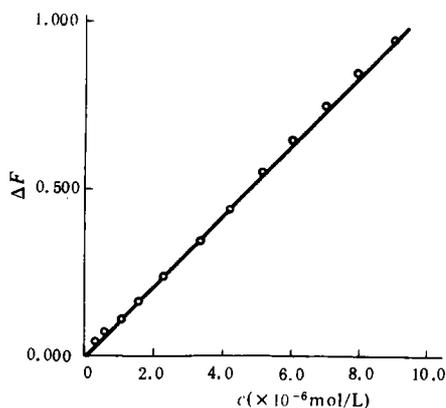


图 5 工作曲线

3 样品分析

3.1 样品的预处理

准确称取 GBW 07311 (GBD-11) 水系沉积物 0.5g 于 MRG-1 型全氟式密封高压消化罐中, 加

入 2ml HNO_3 , 2ml HClO_4 和 2ml HF , 盖紧罐盖后于 100°C 烘箱中恒温 1h, 升温至 180°C , 恒温 4h, 自然冷却后取出, 于通风橱中开盖, 小心加入 1ml HClO_4 , 敞口于电热板上加热至 200°C 以赶走多余的酸, 冷却后加入 5% H_2O_2 2ml, 加热以使体系中的铬以三价态存在, 继续加热除去过量 H_2O_2 , 冷却后转移至 250ml 容量瓶, 加入 0.05 mol/L Al^{3+} 溶液 1—2ml, 静置至澄清。另取一消化罐经同样步骤作试剂空白。

3.2 样品测定及数据处理

移取已处理完毕的试样或空白溶液 10.00 ml 于 25ml 具塞试管中, 加入 4.0ml/L NaCl 10.00ml, 稀释至刻度, 混合均匀后在上述仪器条件下测定, 扣除试剂空白后按工作曲线和一元回归方程和样品量计算出 Pb 的含量。

3.3 测定结果及结论

表 4 是利用本方法分析所得结果, 与标准值一致。本文对 GBW 07402 (GSS-2) 土壤和 GBW 07103 (GSR-1) 岩石标准物中 Pb 的含量测定, 同样取得满意结果, 因而该分析方法是可行的。

表 4 样品分析结果 ($\mu\text{g/g}$)

样品测得值 ($\mu\text{g/g}$)	加标测得值 ¹⁾ ($\mu\text{g/g}$)	样品测得平均值 ($\mu\text{g/g}$)	标准值 ($\mu\text{g/g}$)	变异系数 (%)	回收率 (%)
611.2	622.0	1126.0	1128.2		
626.7	631.0	1130.4	1131.1		
631.2	634.1	1136.6	1158.1		
636.7	638.1	1132.2	1113.1		
640.1	652.0	1120.4	1144.1	632.3	636
607.7	609.3	1120.4	1117.5	1.74	95.9—104.9
611.4	616.6	1119.9	1112.3		
619.2	628.4	1123.6	1127.6		
632.2	634.4	1136.0	1143.1		
640.0	642.2	1147.3	1140.4	624.1	636
				2.1	97.4—104.3

1) 加入标准浓度 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 按称量折算为 501.4 $\mu\text{g/g}$

参考文献

1 Kirkbright G F et al. . Talanta. 1968, 15:570	4 Xu Z R et al. . C A. 1986, 105:213861e
2 Bozhevolnov E A et al. . Zh. Anal. Khem. . 1965, 20(12):1330	5 Blanco Gomis D et al. . Talanta. 1985, 32(9):915
3 Bozhevolnov E A et al. . Zh. Anal. Khem. . 1971, 26(6):1117	6 Blanco Gomis D et al. . C A. . 1986, 104:143263q
	7 Sanz-Medel A et al. . Talanta. 1984, 31(7):515

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Study on a Dose - Response Relationship of *Tradescantia* Micronucleus to Atmospheric SO₂ and NO_x. Luo Buyun, Liu Wenxia et al. (Baoji Station of Environmental Protection and Monitoring, Baoji 721006); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 62-64

A study has been carried out on monitoring atmospheric SO₂ and NO_x by using *Tradescantia* micronucleus technique. The results showed that *Tradescantia* was sensitive to a variation in the atmospheric concentration of SO₂ and NO_x. A *Tradescantia* micronucleus response (frequency) was closely related to the domain doses (concentrations) of SO₂ and NO_x in the air. A linear regression equation of the *Tradescantia* micronucleus frequency as a function of SO₂ and NO_x doses had been deduced. It was found that the response to SO₂ was inferior and opposite to a response to NO_x. This can be used to properly estimate the concentrations of SO₂ and NO_x in the air and to assess the level of air pollution.

Key words: *tradescantia* micronucleus frequency, dose-response relationship, sulfur dioxide, nitrogen oxides.

Study on an Express Determination method of Lead in Stream Sediment by Spectrofluorimetry. Huang Chengzhi, Chi Xizeng (Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 65-68

A simple and express determination method of lead was established by spectrofluorimetry. The complex of Pb²⁺ with Cl⁻¹, at a concentration ranging from 1.4 to 2.0 mol/L, fluoresced at 485.0nm, which could be applied to the determination of trace Pb²⁺ when the pH was lower than 6.8 and the complex was excited by 262.5 nm ultraviolet light. Under the conditions of excitation bandpass 10.0nm, emission bandpass 20.0 nm and at the temperature of 23 ± 3°C, the equation of $\Delta F = 1.01 \times 10^5 c + 0.020$ ($n = 13, r = 0.9998$) was followed for 1.0×10^{-7} — 1.0×10^{-5} mol/L Pb²⁺, the determination limit was 5.3×10^{-8} mol/L ($K = 3$). The analytical results of lead in reference stream sediment were compatible with the reference values with the recovery ratios going from 95.9 to 104.9% ($n = 10$), RSD=2.1%.

Key words: stream sediment, spectrofluorimetry, lead.

Determination of Acetonitrile, Acrylonitrile, Aniline and Nitrobenzene in Water and Discharged Industrial Water by Direct Aqueous Injection Gas Chromatography. Hou Ding' yuan, Tang Jianfei

(Institute of Suzhou Environmental Science, Suzhou 215004); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 69-70

Direct aqueous injection (DAI) gas chromatography is a rapid, simple and accurate method for the determination of nitrogenous organic pollutant at µg/L levels in water and discharged industrial water. In this method a 0.53 mm id. fused silica capillary column was used in order to enhance resolution. Because of the high sensitivity of nitrogen phosphorous detector a 1µl sample injection is enough for the determination with satisfactory accuracy, precision and sensitivity.

Key words: direct aqueous injection gas chromatography, nitrogenous organic pollutant, nitrogen phosphorous detector.

Study on Simulating the Biodegradation of Mixed Organic Pollutants in Songhuajiang River. Yuan Xing, Ding Yunzheng et al. (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 71-74

A study was made to simulate the biodegradation process of a mixed system of 21 organic pollutants which were detectable in the songhuajiang River, by using the water samples and sediments collected from different sites of the River as the sources of microorganism. The results showed that the main factors affecting the biodegradation included the structures of compounds, the sources of microorganism, and the period of acclimation. Under the conditions of acclimation, the rate of the biodegradation of mixed organic pollutants at a low concentration was found to fit the equation of first order reaction kinetics.

Key words: mixed organic pollutants, biodegradation, simulation.

Method for Preparing a Standard Sulfide Solution and Its Stability. Wen Zhiming, Qi Min et al. (Dept. of Environmental Protection, Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 75-76

A method for preparing a standard sulfide solution has been established by examining the following variables: form of sulfide precipitation, effects of trace heavy metals, dissolved oxygen level in water, acidity of solution, purity of zinc acetate-sodium acetate, and effect of irradiation. The stability of such a standard sulfide solution was also discussed. A standard sulfide solution prepared by this method can be kept stable for at least 2 months in the range of