

溶膜预富集-石墨炉原子吸收法测定痕量钯

钱春燕, 张妮娜, 左 凤, 谷学新*, 邹 洪, 朱若华

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘 要 强酸性条件下, 钯(Ⅱ)与 5-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯(5-Cl-PADAT)生成紫红色螯合物, 该螯合物可与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)生成离子缔合物, 离子缔合物经 $0.3\ \mu\text{m}$ 孔径的硝化纤维微孔滤膜富集后, 于小体积(0.5 mL)的浓硫酸中溶膜, 用石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定, 富集倍数可达 200 倍, 钯含量在 $4.69 \times 10^{-12} \sim 7.09 \times 10^{-9}\ \text{mol/L}$ 范围内线性良好, 检出限为 $1.78 \times 10^{-12}\ \text{mol/L}$ 。方法用于海水中痕量钯的测定。

关键词 溶膜预富集; 石墨炉原子吸收; 钯

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1000-0720(2003)02-0021-03

贵金属钯作为汽车尾气处理装置中的‘三效催化剂’之一, 产生的环境污染和危害已经引起人们的广泛重视, 近年来测定痕量钯的方法不断涌现, 如石墨炉原子吸收法^[1,2]、电化学方法^[3]、电感耦合等离子体质谱法^[4,5]等。由于贵金属钯的含量极低, 一般需预先分离富集后再进行测定。滤膜溶解法自提出以后就因其高效的富集得到很大的应用^[6], 尽管测定钯的方法很多, 但是采用微孔滤膜富集-石墨炉原子吸收法测定钯还未见报道。本文研究了一种简单、快速的富集和测定 ng 级钯的新方法, 通过钯(Ⅱ)与 5-[(5-氯-2-吡啶)偶氮]-2,4-二氨基甲苯(5-Cl-PADAT)形成阳离子螯合物, 再与十二烷基苯磺酸钠(SDBS)形成离子缔合物, 将此三元缔合物富集在 $0.3\ \mu\text{m}$ 孔径的硝化纤维素膜上, 采用小体积的浓硫酸溶解后用石墨炉原子吸收法(GFAAS)测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Z-8000 偏振塞曼原子吸收分光光度计(日本日立公司) 钨空心阴极灯(北京朝阳天宫电器厂) 高纯热解石墨管(北京地质科学院生产) 国产 pH-2 型酸度计 微孔滤膜: 直径 25 mm, 孔径 $0.3\ \mu\text{m}$, 厚

度 $140 \sim 160\ \mu\text{m}$, 硝化纤维素, 北京化工大学附属工厂生产 过滤装置: KG-25 型过滤器, 有效面积 $2.10\ \text{cm}^2$ 循环真空泵 国产 SHZ-3 型循环水真空泵。钯(Ⅱ)标准溶液: 按常规配置 $0.3001\ \text{mg/mL}$ 的储备液, 使用时用稀盐酸逐级稀释到所需浓度; $4.38 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 的 5-Cl-PADAT 乙醇溶液; $1 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 的十二烷基苯磺酸钠溶液。所用试剂均为分析纯, 水为二次蒸馏水。

仪器工作条件: 灯电流 10 mA; 狭缝 0.4 nm; 波长 247.6 nm; 进样量: $30\ \mu\text{L}$ 。石墨炉升温程序如表 1。

1.2 实验方法

取含一定量 Pd(Ⅱ)的 50 mL 样品溶液置于 150 mL 烧杯中, 依次加入 2 mol/L 的 HClO_4 2.5 mL, 0.12 mL 5-Cl-PADAT 溶液, 在 $70 \sim 80\ ^\circ\text{C}$ 水浴中加热 15 ~ 20 min 后, 再加入 0.05 mL 十二烷基苯磺酸钠溶液, 混匀, 室温静置 10 min。在 0.03 MPa 压力下, 用孔径为 $0.3\ \mu\text{m}$, 厚度为 $150\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤富集离子缔合物, 于小烧杯内用 0.5 mL 温热浓硫酸溶解滤膜, 为了降低粘度以水稀释至 5 mL, 混匀后按表 1 条件 GFAAS 测定。

* 收稿日期: 2002-05-20

基金项目: 北京市教委资助课题(00KJ-095)

作者简介: 钱春燕(1978 -), 女, 在读硕士研究生

表 1 程序升温步骤

Tab.1 A program for temperature rising in graphite furnace

操作步骤	开始温度/℃	结束温度/℃	时间/s	氦气
干 燥	80	120	20	N
干 燥	120	120	10	N
灰 化	120	1000	10	N
灰 化	1000	1000	30	N
原子化	2700	2700	5	-
清 洗	2800	2800	3	N

2 结果与讨论

2.1 灰化温度及时间的选择

考察了 700 ~ 1100 ℃ 的灰化温度和 20 ~ 40 s 的灰化时间对吸收值的影响,实验表明灰化温度在 1000 ℃、灰化时间在 30 s 时效果最好。本实验选择灰化温度为 1000 ℃,灰化时间为 30 s。

2.2 pH 值的影响

在强酸性介质条件下,大多数金属离子不干扰测定,即使是对 5-Cl-PADAT 有一定选择性的钴也可在较大酸度时预先过膜除掉。因此考察了 pH 0 ~ 2 时的影响,结果表明,pH 1.0 时吸收值最强,本实验选择 pH 1.0。

2.3 显色剂 5-Cl-PADAT 用量的影响

固定钯的加入量,随着 5-Cl-PADAT 用量的增加,吸光度值先增加后减小,当 5-Cl-PADAT 的用量在 0.10 ~ 0.14 mL 之间,吸收值达最大且稳定,本试验选择 4.38×10^{-4} mol/L 的 5-Cl-PADAT 的用量为 0.12 mL。

2.4 表面活性剂十二烷基苯磺酸钠用量的影响

试验发现,当十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的用量在 0.05 mL 时,富集后的吸收值最大,本试验选择 1×10^{-3} mol/L 的十二烷基苯磺酸钠的用量为 0.05 mL。

2.5 放置时间

试验发现,由于 Pd(Ⅱ)在玻璃表面的吸附作用很强,滤膜及缔合物溶解后在小烧杯中放置 4 h 后,吸收值明显下降,所以应及时测定。

2.6 富集倍数

试验表明,按照实验方法操作,该方法可以达到 200 倍的富集效果(见表 2)。

2.7 工作曲线

根据推荐的操作步骤,钯(Ⅱ)的回归方程是 $A = 0.0068 + 4.6764 \times 10^6 c$ (mol/L),相关系数为 0.9968,检测限为 1.78×10^{-12} mol/L,水样富集后钯含量在 $4.69 \times 10^{-12} \sim 7.09 \times 10^{-9}$ mol/L 范围内线性良好。

表 2 富集倍数比较

Tab.2 Comparison of enrichment factor							
富集 倍数	10	20	30	40	50	100	200
吸收值	0.0157	0.0152	0.0157	0.0167	0.0163	0.0159	0.0162

2.8 海水样品中钯的测定

本法用于渤海海水样品的测定。样品在测定前用孔径为 0.45 μm 的滤膜滤去水样中的泥沙和其它不溶物,然后按照实验方法进行测定,结果表明渤海海水中钯的含量为 4.23×10^{-11} mol/L (RSD < 10%),加标回收率为 97.5%。

参考文献

[1] 金泽祥,杨 样,陈文武等.分析试验室,2000,19(4): 37
[2] Patel K S, Sharma P C, Hoffman P. Fresenius' J. Anal. Chem. (2000) 367 738
[3] 邹 洪,张妮娜,郭后华等.分析化学,2002,30(3) 280
[4] 漆 亮,胡 静.矿物岩石地球化学通报,2000,19(4) 414
[5] Motelica-heino M, Rauch S, Morrison G M et al. Anal Chim Acta, 2001, 436 233
[6] 谷学新,周天泽.分析试验室,1995,14(6) 78

Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of trace palladium(Ⅱ) after pre-concentration with a solvent-soluble membrane
QIAN Chun-yan, ZHANG Ni-na, ZUO Feng, GU Xue-xin*, ZOU Hong and ZHU Ruo-hua (Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037), Fenxi Shiyanshi, 2003, 22(2) 21 ~ 23
Abstract: A new method for the determination of trace palladium(Ⅱ) in seawater by GFAAS was described. It was based on the formation of a palladium(Ⅱ)-5-Cl-PADAT-sodium dodecylsulfophenylate (SDBS) ternary

complex. The ternary complex was collected and preconcentrated on a nitrocellulose membrane filter. The membrane in a small volume of sulfuric acid, and the palladium was determined by GFAAS under the optimized conditions. Good linearity was observed over the range of $4.69 \times 10^{-12} \sim 7.09 \times 10^{-9}$ mol palladium (II) with

the detection limit of 1.78×10^{-12} mol/L. The method was applied to the determination of palladium (II) in seawater samples.

Keywords: Membrane preconcentration; Graphite furnace atomic absorption spectrometry; Palladium

第四届中国(广州)国际分析测试仪器展览会暨技术交流会 2003 China (Guangzhou) International Exhibition & Conference on Instrumental Analysis

时 间: 2003 年 5 月 20 日 ~ 22 日 地 点: 广州中国出口商品交易会展馆

主办单位: 广东省科学技术厅 中国生物工程开发中心 中国生物工程学会

承办单位: 广东省对外科技交流中心 广东省分析测试协会; 广东省分析测试中心 广东国际科技贸易展览公司

协办单位: 中国分析测试协会; 广州风险投资促进会

支持媒体: 中国高新技术产业导报·新医药周刊, 色谱, 理化检验, 现代科学仪器, 中国生物工程杂志; 仪器信息网 [Http://www.instrument.com.cn](http://www.instrument.com.cn) 中国生物器材网 [Http://www.bio-equip.com](http://www.bio-equip.com)

支持单位: 湖北省化学化工学会 湖南精密仪器测试学会 福建省色谱学会 广西壮族自治区分析测试协会 江西省分析测试协会 云南省色谱学会 四川省色谱委员会

参展范围: * 各种适合于医药卫生, 生化检验的常规实验设备; * 各种适合于食品检测, 商检质检的实验监控设备; * 各种适合于环境保护的实验检测仪器设备; * 各种适合于科学研究, 教学培训的理化分析仪器; * 各种适合于固体, 液体, 气体形态的无机化合物, 有机化合物和金属, 土壤, 岩矿, 化工医药, 精细化工产品, 电子材料, 生物样品进行定性和定量分析检定的现代科学仪器

展品举例:

色谱仪	光谱仪	波谱仪	频谱仪
质谱仪	显微镜	X 射线(衍射)仪/能谱仪	激光散射仪
图象分析系统	电子探针	热分析仪器	流变仪/粘度计
表面分析仪器	电化学仪器	环保分析仪器	元素分析仪
医用分析仪器	物性测试仪器	分子生物学仪器	生化分析仪器
实验室仪器和常用设备	整体实验室家具设计及安装	工业过程控制及在线分析仪器	仪器配件/附件
耗材/标样/试剂	工作站及软件	分析测试专业图书/期刊和网站等	

国际分析测试技术研讨会联系人: 广东省分析测试协会; 张汉英先生; 电话/传真: 020-83500157

参展联系: 广东国际科技贸易展览公司 汪国斌, 刘伟斌

地址: 广州市连新路 171 号广东科学馆 202 室 (510033)

电话: 020-83549125 83558312; 传真: 020-83549078 83561724

E-mail: analysis@ste.com.cn; 网址: <http://www.ste.com.cn>