

石墨炉原子吸收分光光度法测定钛白粉中的微量铅 Determination of Micro Lead in Titanium Dioxide by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

韩清娟, 罗明贵, 邓正源, 阮贵武

HAN Qing-juan, LUO Ming-gui, DENG Zheng-yuan, RUAN Gui-wu

(防城港出入境检验检疫局, 广西防城港 538001)

(Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, 538001, China)

摘要:利用氢氟酸-硝酸体系溶解钛白粉样品,以磷酸二氢铵为基体改进剂,用石墨炉原子吸收分光光度法测定钛白粉中有害金属元素铅含量。结果显示,该方法的检出限为0.79ng/ml,加标回收率为97.0%~103.0%,相对标准偏差2.6%~5.2%。该方法用于钛白粉中微量铅的测定,简便快捷,效果理想。

关键词:石墨炉原子吸收 铅 钛白粉 磷酸二氢铵

中图分类号:O657.31 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-7378(2010)03-0289-02

Abstract: A method has been developed for the determination of micro lead in titanium dioxide by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF-AAS). Titanium dioxide was completely dissolved by HF-HNO₃ and determined with ammonium dihydrogen phosphate as matrix modifier. The detection limit was 0.79 ng/ml. The recoveries for spiking samples were 97.0% ~ 103.0% with the relative standard deviation of 2.6% ~ 5.2%. The proposed method has been applied in the analysis of titanium dioxide and the results are ideal.

Key words: GF-AAS, lead, titanium dioxide, ammonium dihydrogen phosphate

二氧化钛俗称钛白粉,其物理化学性质十分稳定且具有优良的光学性能,是当前最佳的白色颜料之一。钛白粉广泛应用于造纸、塑料、印刷油墨、化纤、陶瓷、化妆品、制药、食品添加剂等行业。钛白粉是广西主要的有色金属产品之一,全区拥有钛白粉生产企业近十家,其中部分企业的产品还远销国外。近年来,随着钛白粉在食品和制药领域的应用越来越广泛,钛白粉的安全问题也引起了相关部门及研究人员的重视。目前,国内对钛白粉中杂质元素的分析方法主要有等离子体质谱法^[1]、原子发射光谱法^[2]、催化动力学光度法^[3]和火焰原子吸收分光光度法^[4]等。本文利用石墨炉原子吸收法测定钛白粉中微量的有害金属元素铅,为钛白粉检测提供更可靠的分析方法。

收稿日期:2010-06-21

作者简介:韩清娟(1981-),女,工程师,主要从事矿产品检验分析方法的开发和应用研究。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

石墨炉原子吸收分光光度计(Varian A240Z),铅空心阴极灯(Varian,非编码)。石墨管为Varian公司提供的热解涂层石墨管。

铅的测定波长为283.3 nm;灯电流为6 mA;塞曼(Zeeman)扣背景;积分方式为峰高,灰化温度为600 C,原子化温度为2100 C。

1.2 主要试剂及标准溶液

钛白粉样品来自于广西梧州钛白粉企业的检验样品,氢氟酸、硝酸为优级纯,硼酸、磷酸二氢铵为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

标准溶液为1000mg/L铅标准储备溶液(国家钢铁材料测试中心配制的NCS国家级标准溶液),贮存于4 C冰箱中。配置工作曲线的标准时,精确移取一定体积储备溶液,然后用5%硝酸稀释定容,摇匀,待用。

1.3 样品处理

准确称取一定质量的经 105℃干燥后的钛白粉样品置于聚四氟乙烯烧杯中,吹入少量水润湿试剂,加入 10ml 氢氟酸,摇匀,置于低温电热板上加热至样品完全溶解,继续蒸发至约 1ml,取下样品杯,然后依次加入 1ml 浓硝酸,少量水,及 1ml 饱和硼酸溶液,混匀。冷却后,定容至 25ml。

2 结果与分析

2.1 溶样体系

钛白粉的化学性质非常稳定,不溶于水、稀酸,微溶于热硝酸,在长时间高温煮沸下溶于浓硫酸,在常温下,部分溶解于氢氟酸,在低温电炉上加热后则完全溶解。氢氟酸溶解样品后,当稀释溶液到一定体积,由于酸度的降低,会发生水解现象,可加入一定量的硝酸来提高酸度,抑制钛的水解。因此,我们采用了氢氟酸-硝酸体系溶解样品,保证测试溶液的酸度为 5%,以防止发生水解,影响铅的测定。

2.2 基体改进剂的选择

根据文献[5]及仪器厂商的推荐说明,我们选取磷酸二氢铵、磷酸、草酸钠、EDTA、柠檬酸钠等几种常见的基体改进剂进行比较。表 1 为采用不同基体改进剂测定浓度为 30ng/ml 的 Pb 标准溶液及同一钛白粉样品中铅的吸光度值。可以看出,采用磷酸二氢铵和磷酸为基体改进剂时,吸光度值及信噪比均较高。由于磷酸盐与铅离子形成难熔磷酸盐,可提高灰化温度,信号稳定,避免灰化时铅的损失,故本方法选取磷酸二氢铵作为基体改进剂。

表 1 采用不同基体改进剂测定的吸光度值

样品及背景	吸光度				
	磷酸二氢铵(5g/L)	磷酸(1g/L)	草酸钠(5g/L)	EDTA(5g/L)	柠檬酸钠(5g/L)
Pb 标液(30ng/ml)	0.187	0.190	0.166	0.145	0.142
标液背景	0.045	0.046	0.037	0.035	0.035
钛白粉样品	0.293	0.301	0.239	0.220	0.217
样品背景	0.066	0.070	0.116	0.059	0.086

2.3 基体及杂质元素的影响

为了确定基体对测定元素铅的影响,选取一个钛白粉样品,采用标准加入法,分别加入不同的铅量,测定铅的回收率。表 2 结果显示,铅的回收率为 95%~105%,表明基体的存在对铅测定没有影响,在配置工作曲线时可不进行基体匹配。

在 Pb 标准溶液(浓度为 40ng/ml)中分别加入 Si、Na、Sb 等干扰元素,然后测定其中的铅含量。表 3

结果表明干扰元素的存在,对铅的测定无显著性影响,而一般钛白粉中所含的杂质元素远低于于试验所加入的量,故常见的杂质元素在低于表 3 中所加入的浓度时,对铅的测定无影响。

表 2 基体存在时铅的回收率

加入铅量(μg)	测定值(μg)	回收率(%)
0	3.12	
5	8.23	102
15	17.38	95.07
20	22.89	98.85

表 3 干扰元素共存时铅含量的测定结果

干扰元素	干扰元素浓度(μg/ml)	Pb 含量(ng/ml)	干扰元素	干扰元素浓度(μg/ml)	Pb 含量(ng/ml)
Si	20	38.90	K	40	37.95
Na	20	40.21	V	40	41.88
Sb	40	38.59	Fe	40	42.44
Mg	20	41.78	Mn	20	41.69
As	20	42.09	Hg	20	41.70

2.4 精密度和检出限

根据本实验选定的条件,选择一个钛白粉样品,进行 7 次铅含量的测定,结果如表 4 所示。

表 4 精密度测定结果

编号	Pb 含量(mg/kg)	编号	Pb 含量(mg/kg)
1	20.3	5	18.7
2	19.0	6	20.0
3	17.6	7	18.3
4	17.9		

根据表 4 中实验数据计算得到其标准偏差(SD)为 1.02,相对标准偏差(RSD)为 5.41%。

连续测定 11 次铅空白溶液的吸光度,计算铅的检出限为 0.79 ng/ml。

2.5 钛白粉中铅的测定

用浓度为 1000mg/L Pb 标准储备溶液作为母液,稀释至 0ng/ml、20.0ng/ml、40.0ng/ml、60.0ng/ml、80.0ng/ml 和 100.0ng/ml,用 5%硝酸定容,摇匀。按照前面所述实验条件进行石墨炉原子吸收测定,以吸收峰面积与标准系列的浓度进行线性拟合,得到线性方程: $y = 0.00038x + 0.0196, r^2 = 0.998$,工作曲线如图 1 所示。

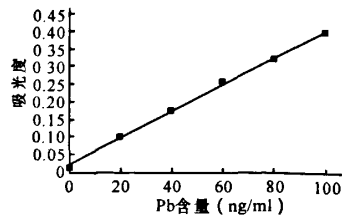


图 1 标准铅溶液的工作曲线

(下转第 294 页)

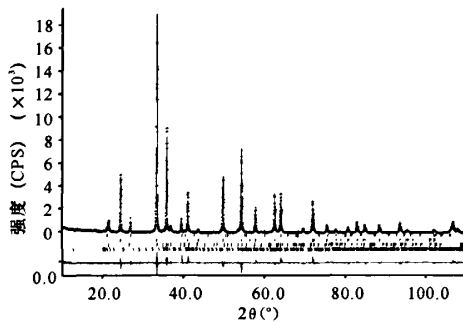


图2 Rietveld全谱图拟合的结果

实验值(圆点)和计算值(连续线)拟合图,图形下方表示两者的残差,图形下方的垂线表示计算出的布拉格反射位置

3 结论

本实验对铁矿石试样的分析获得的 R_{wp} 值为 12.08%, 将所得结果换算成试样中铁的百分含量为 64.13%, 与防城港检验检疫局用化学分析法得到的结果 64.88% 非常接近。所以用 X 射线粉末衍射技术和 Rietveld 全谱图拟合法定量分析获得的结果是可靠的。

致谢:

作者对防城港检验检疫局的刘国文和唐梦奇提供的样品和帮助表示感谢。

参考文献:

- [1] Aylmore M G, Walker G S. The quantification of lateritic bauxite minerals using X-ray powder diffraction by Rietveld method[J]. Powder Diffr, 1998, 13(3): 136-143.
- [2] Yang Xiyang, Zeng Lingmin. Qualitative and quantitative phase analyses of Pingguo bauxite mineral

using X-ray powder diffraction and the Rietveld method [J]. Powder Diffr, 2007, 22(4): 300-302.

- [3] 马洪文. 工业矿物与岩石[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 21-22.
- [4] 李家驹. Rietveld 方法 X 射线粉末衍射分析报告之一[J]. 现代科学仪器, 2007, 1(1): 107-108.
- [5] 孙玲. 铁矿石进口困境[J]. 中国报道, 2009, 12: 78-79.
- [6] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 776-777.
- [7] Materials Data, Inc. Jade 5.0[CP]. Computer Software, Livermore, CA, 1999.
- [8] Blake R L, Hessevick R E, Zoltai T, et al. Refinement of the hematite structure [J]. American Mineralogist, 1966, 51: 123-129.
- [9] Yang Hexiong, Ren Lu, Downs R T, et al. Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data [J]. Powder Diffraction, 2002, 18: 50-55.
- [10] Le Page Y, Donnay G. Refinement of the crystal structure of low-quartz[J]. Acta Crystallographica B, 1976, 32: 2456-2459.
- [11] Toraya H, Iwai S I, Marumo F. The structural investigation of a kaolin mineral by X-ray powder pattern fitting [J]. Mineralogical Journal, 1980, 10: 168-180.
- [12] Young R A, Larson A C, Paiva-Santos C O. User's guide to program DBWS-9807a for rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns with a PC and various other computers [M]. Atlanta, GA: School of Physics, Georgia Institute of Technology, 2000.
- [13] Howard S, Preston K D. Profile fitting of powder diffraction patterns [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1989, 20: 217-275.

(责任编辑:尹 闯)

(上接第 290 页)

选取 3 个钛白粉样品,按照以上方法进行石墨炉原子吸收测定,依据实验得到的工作曲线,测得 Pb 含量分别为 $(3.82 \times 10^{-3})\%$, $(2.37 \times 10^{-3})\%$, $(0.65 \times 10^{-3})\%$ 。采用加标回收方法验证准确度,回收率达到 97.0%~103.0%;相对标准偏差 (RSD) 为 2.6%~5.2% ($n=5$)。

3 结束语

采用氢氟酸-硝酸体系溶解样品,选取磷酸二氢铵作为基体改进剂,通过石墨炉原子吸收分光光度法测定钛白粉中的微量铅元素,效果理想,方法的灵敏度较高,测量结果令人满意。该方法是可以用于生产和科研中快速测定钛白粉中铅含量的一种较为理想的分析方法。

参考文献:

- [1] 何晓梅,谢华林,聂西度,等. 高分辨等离子体质谱法测定高纯二氧化钛中痕量杂质[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(6): 1192-1196.
- [2] 成勇. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定二氧化钛中微量杂质元素[J]. 冶金分析, 2006, 26(2): 57-60.
- [3] 李化全,庄子栋,李文波. 催化动力学光度法测定钛白粉中的微量钒[J]. 涂料化工, 2003, 33(7): 26-28.
- [4] 牛新光,米霞,李金北. 火焰原子吸收分光光度法测定钛白粉中的钾含量[J]. 化学分析计量, 2006, 15(4): 62-63.
- [5] 肖开提·阿布力孜,沙尼亚·托乎提,阿布力孜·伊米提,等. GF-AAS 法测定处理污水灌溉土壤中铅最佳基体改进剂的选择及其应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(6): 1410-1412.

(责任编辑:韦廷宗)