

强碱性阴离子交换纤维萃取分离-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定再生锌中铅和镉

郑向明^{1,2}, 叶玲玲^{*1,2}, 魏雅娟^{1,2}, 江 荆^{1,2}, 吴雪英^{1,2}, 吴魏成¹

(1. 中国检验认证集团广西有限公司, 广西防城港 538001; 2. 广西中检检测技术服务有限公司, 广西防城港 538001)

摘要:使用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)直接测定再生锌中铅和镉时, 锌和铁等共存元素会对测定产生干扰。当待测液中锌含量分别大于铅和镉含量的 20 倍时, 直接测定铅和镉结果的相对误差均大于 5%, 而再生锌中锌相对铅和镉的含量远高于此倍数。研究表明, 在 I^- 存在下, 再生锌样品中的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 分别形成具有 8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 络阴离子, 此时 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 等阳离子不形成碘络阴离子。以强碱性阴离子交换纤维(SBAEF)萃取溶液中的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} , SBAEF 能特异性吸附 8-羟基喹啉螯合物 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} , 使铅、镉与锌、铁、钙等干扰元素分离, 再用一定浓度的 EDTA 溶液将 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 同时洗脱, 然后使用 ICP-AES 测定, 从而建立了再生锌中铅和镉的测定方法。方法有效地消除了锌、铁等共存元素对测定的干扰, 测定范围为: $0.10\% \leq w_{Pb} \leq 10.00\%$; $0.050\% \leq w_{Cd} \leq 5.00\%$ 。方法应用于实际再生锌样品中铅和镉的测定, 结果的相对标准偏差(RSD, $n=5$)为 0.89%~1.7%, 回收率为 99%~101%。采用实验方法测定与再生锌成分相似的锌精矿标准样品中铅和镉, 测定结果与认定值相吻合; 采用实验方法测定再生锌模拟液, 铅和镉的回收率为 97%~104%。

关键词:强碱性阴离子交换纤维; 再生锌; 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES); 铅; 镉
中图分类号: O657.31 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7571(2019)08-0076-09

再生锌是由废锌合金材料和废旧铝或含锌的废料, 经重新熔化提炼而得到的锌金属或锌合金。再生锌是金属锌的一个重要来源, 主要含有锌、铁和铅, 还掺杂有镉、砷、锑、氟和铜等杂质元素^[1]。再生锌原料来源复杂, 成分多变, 再生锌中如果有铅、铜、砷、镉和铬等有害金属元素, 在冶炼过程中, 这些有害元素不但降低冶炼价值, 影响产品质量, 且会从相对封闭的环境进入到开放的环境中, 对空气、水和土壤等自然环境产生污染效应^[2]。再生锌原料中铅含量为 0.10%~10.00% (质量分数, 下同), 镉含量为 0.050%~5.00%, 因此对再生锌中有害元素铅和镉的测定尤为关键。

测定铅和镉的方法主要有滴定法^[3]、火焰原子吸收光谱法(FAAS)^[4-5]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[6]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]等。滴定法可以测定再生锌中铅, 一般

分析含量大于 5% (质量分数, 下同); 原子吸收光谱法可用于铅和镉的测定, 一般测定范围为 0.1%~5%; 滴定法、原子吸收光谱法均为单元素的测定方法, 难以满足行业快速检测多元素的要求; 电感耦合等离子体质谱法灵敏度高, 可同时进行多元素分析, 一般用于含量小于 1% 的元素分析, 不适用高含量样品的分析, 而且再生锌中成分复杂, 部分元素含量较高, 测定后会对进样管路及仪器检测系统造成污染。ICP-AES 具有灵敏度高、检出限低、分析速度快、动态线性范围宽和多元素同时测定等特点, 已在环境、冶金、化工、生物和核材料等领域得到广泛应用。目前我国发布实施的关于再生锌中铅含量的检测标准主要采用滴定法、原子吸收光谱法^[8]和 ICP-AES^[9]; 镉含量的检测标准方法采用 ICP-AES^[9]。本研究表明, 使用原子吸收光谱法和 ICP-AES 测定再生锌中铅时, 高含量的锌和铁对其存在干扰, 其他

收稿日期: 2019-02-15

作者简介: 郑向明(1963—), 男, 高级工程师, 大学本科, 主要从事化学分析研究; E-mail: ZXMF@163.com

* 通讯联系人: 叶玲玲(1990—), 女, 工程师, 硕士, 主要从事化学分析研究; E-mail: 373242710@qq.com

共存元素也存在一定的干扰,且再生锌成分复杂多变,故难以做到配制标准溶液系列时完全的基体匹配。对于存在干扰的元素只能通过观察谱图、调整谱图或避开存在干扰的谱线来校正结果,但有些元素之间的谱图往往重叠无法分离,导致测量误差较大或无法测量。

离子交换纤维为一种优良的固体吸附材料,由于传质阻力小,有效比表面积大,与传统颗粒状离子交换树脂相比,单位吸附量大、吸附和解吸速度快,更适合作为分离富集的固相萃取剂。近年来各种离子交换纤维在分析化学样品预处理方面的应用受到关注^[10]。强碱性阴离子交换纤维(SBAEF)是采用聚丙烯纤维为基体,经交联、接枝、功能化等反应制成的一种阴离子交换纤维^[11]。在 I^- 存在下,样品中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 与 I^- 络合形成8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 络阴离子,此时 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 等阳离子不形成碘络阴离子,以SBAEF萃取溶液中的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} ,使铅、镉与锌、铁和钙等干扰元素分离。以EDTA溶液将 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 从负载的SBAEF上同时洗脱,实现了ICP-AES对再生锌中铅和镉的测定。方法用于再生锌中铅和镉的测定,结果满足要求。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

AL104型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司);HY-5回旋振荡器(国华电器有限公司);ICAP6300电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Thermo Electron Corporation);ICP-AES工作条件见表1。

表1 ICP-AES工作条件

Table 1 Working conditions of ICP-AES

项目 Item	数值 Value	项目 Item	数值 Value
RF功率/W	1300	进液泵速/(L/min)	1.5
雾化气流量/(L/min)	0.55	观测高度/mm	15
辅助气流量/(L/min)	0.20	等离子体观测方式	轴向
等离子体气流量/(L/min)	15	稳定时间/s	30

1.2 主要试剂

铅、镉和锌的单元素标准储备溶液(国家标准物质研究中心):1.00 mg/mL;锌、铅和镉的单元素标准工作溶液:各元素质量浓度均为100 μ g/mL,由锌、铅和镉的单元素标准储备溶液逐级稀释而成;铅

和镉的单元素标准工作溶液:各元素质量浓度均为50.0 μ g/mL,由铅和镉的单元素标准储备溶液逐级稀释而成;铅和镉的混合标准溶液:铅质量浓度为100 μ g/mL,镉质量浓度为50 μ g/mL,由铅和镉的单元素标准储备溶液逐级稀释而成;碘化钾溶液:1.00 mol/L,棕色试剂瓶中保存;EDTA溶液:0.05 mol/L;实验用水为二次去离子水。

模拟试液:在25 mL容量瓶中,依次加入0.50 mL 50.00 μ g/mL铅和镉的单元素标准工作溶液,5.00 mL 1.00 mg/mL锌标准储备溶液,2.50 mL 1.00 mol/L碘化钾溶液,定容。此时溶液中铅和镉的质量浓度均为1.00 μ g/mL,锌的质量浓度为200 μ g/mL,碘化钾浓度为0.10 mol/L。

1.3 实验方法

1.3.1 SBAEF的预处理和再生

1.3.1.1 预处理

将SBAEF用水反复洗涤至溶液无色澄清后,用相当于纤维体积3~5倍的水浸泡12 h,抽滤。用10 g/L NaOH溶液浸泡、搅拌30 min,抽滤,洗涤至中性;再用1%(V/V)盐酸浸泡、搅拌30 min,用水洗涤至中性,酸碱洗涤过程反复3次。用无水乙醇浸泡7 h以上,抽滤,洗涤,于40 $^{\circ}$ C电热恒温鼓风干燥箱中烘干,备用。

1.3.1.2 静态再生

将使用过的SBAEF置于锥形瓶中,加入相当于纤维体积3~5倍的1.5 mol/L硝酸搅拌30 min,抽滤,洗涤,过程反复3次,抽滤,于40 $^{\circ}$ C电热恒温鼓风干燥箱中烘干,储存或备用。

1.3.2 样品溶解

称取0.2000 g样品置于250 mL烧杯中,以少量水润湿,加入20 mL盐酸,盖上表面皿,置于电热板上100 $^{\circ}$ C加热,微沸5 min,取下,稍冷。再加入8.0 mL硝酸,继续加热,微沸30 min,取下,稍冷。再加入3.0 mL高氯酸,在150 $^{\circ}$ C加热至溶液呈湿盐状,取下,冷却至室温。加入10 mL硝酸(1+1),用水冲洗表面皿和烧杯内壁至溶液体积约50 mL,100 $^{\circ}$ C加热至沸,取下,冷却至室温。转移至100 mL容量瓶中,定容,摇匀,干过滤,滤液待用。随同样品做空白试验。

1.3.3 络合

移取10.00 mL滤液,于50 mL容量瓶中,加入约0.05 g抗坏血酸,再加入1.0 mL 1.00 mol/L碘化钾溶液将溶液中的铅离子和镉离子络合,摇匀,定容。

1.3.4 萃取与洗脱

称取 0.20 g SBAEF 于 200 mL 碘量瓶中, 移入 20.00 mL 经过络合后的样品试液, 室温下于回旋振荡器上振荡萃取 15~20 min, 为防止溶液中碘化钾见光分解, 在吸附过程中可在烧杯上盖深色毛巾作遮光处理。吸附完成后, 过滤溶液, 用滤纸将负载的 SBAEF 吸干后, 用 20 mL 水洗涤, 再用滤纸将负载的 SBAEF 吸干。然后准确加入 20.00 mL 0.05 mol/L 经氨水调至 pH 9.0 的 EDTA 溶液, 摇动碘量瓶使溶液与纤维充分接触后, 在 30 °C 下振荡洗脱 20 min, 过滤并收集滤液。采用 ICP-AES 测定洗脱液中铅和镉。

1.4 标准溶液系列的配制

在若干 100 mL 容量瓶中分别移取 0、0.40、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00、40.00 mL 铅和镉的混合标准溶液, 再使用 5% (V/V) 硝酸定容, 摇匀。此标准溶液系列中铅的质量浓度分别为 0、0.40、1.00、2.50、5.00、10.00、20.00、40.00 μg/mL, 镉的质量浓度分别为 0、0.20、0.50、1.25、2.50、5.00、10.00、20.00 μg/mL。

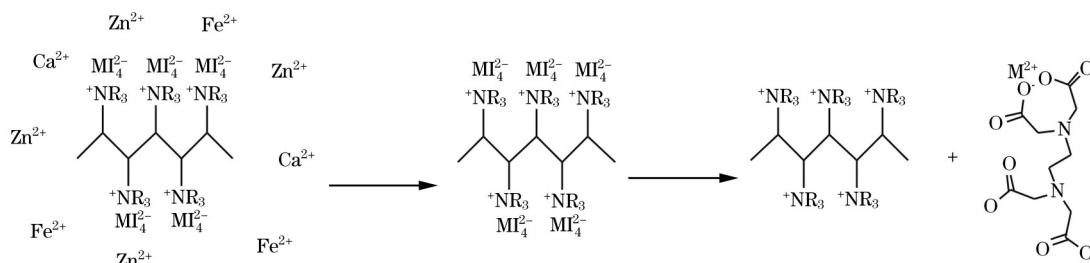


图 1 强碱性阴离子交换纤维分离再生锌中铅和镉原理图

Fig. 1 Schematic diagram of separation of lead and cadmium from regenerated zinc by strongly basic anion exchange fiber

2.2 共存元素对铅和镉测定的影响

再生锌原料中主要含有钙、镁、铝、铜、镉和砷等元素。其中锌最高含量为 90% (质量分数, 下同), 铁最高含量为 35%, 铅最高含量为 30%, 钙最高含量为 10%, 锰最高含量为 8%, 镁最高含量为 5%, 铝最高含量为 4%, 镉最高含量为 2%, 砷最高含量为 2%, 其他元素均低于 2%。为了考察共存元素对待测元素的干扰情况, 向一组 100 mL 容量瓶中加入 1.00 mL

2 结果与讨论

2.1 实验原理

在 I⁻ 存在下, 样品中 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 与 I⁻ 络合形成 8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI₄⁻ 和 CdI₄⁻ 络阴离子, 此时 Zn²⁺、Ca²⁺ 和 Fe²⁺ 等阳离子不形成碘络阴离子, 试液中加入抗坏血酸使 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺, 以防 Fe³⁺ 将 I⁻ 还原成 I₂。SBAEF 的网状结构骨架上有许多可被活性交换的季氨基活性基团, 能特异性吸附具有 8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI₄⁻ 和 CdI₄⁻, 因此络合后以 SBAEF 萃取溶液中的 PbI₄⁻ 和 CdI₄⁻, 从而与锌、铁和钙等共存元素分离。EDTA 具有氨基和羧基两种配位能力很强的配位基, 它的羧基与金属离子配位络合, 且其络合能力强于 SBAEF 对 PbI₄⁻ 和 CdI₄⁻ 的吸附能力, 因此过滤分离后可以用一定浓度的 EDTA 溶液将 PbI₄⁻ 和 CdI₄⁻ 同时洗脱至试液中, 并将 CdI₄⁻ 和 PbI₄⁻ 结构破坏, 生成稳定的易溶于水的五元环螯合物。原理如图 1。最后采用 ICP-AES 同时测定试液中铅和镉含量。

100 μg/mL 铅和镉的单元素标准工作溶液, 再分别加入不同量的共存元素, 按照 1.3.3 和 1.3.4 操作, 见表 2。当相对误差在 ±5% 以内时, 铅与各共存离子的允许量如表 2, 共存元素超过允许量时, 对铅、镉的测定有干扰。表 2 数据表明, 试液中的锌和铁的允许量较低, 而其他元素的共存允许量较大。而再生锌原料中锌含量高达 90%, 铁含量高达 35%, 因此, 再生锌试液中锌、铁分离对铅和镉的准确测定

表 2 测定 1.00 g/mL 铅和镉时共存元素的允许量

Table 2 The allowance amount of coexistence elements in determination of 1.00 g/mL lead and cadmium μg/mL

待测元素 Test element	Pb	Cd	Zn	Fe	Mn	Mg	Ca	Al	Cu	As
Pb		50	20	100	1000	1000	1000	1000	1000	1500
Cd	1000		20	80	1000	1000	1000	1000	1000	1500

至关重要。此外,根据表 2 可知,当铅的共存质量浓度为镉的 1000 倍时测定再生锌中的镉,或者在镉的质量浓度为铅 50 倍时测定再生锌中的铅,其结果的相对误差不小于 5%。而实际的再生锌样品中铅和镉的共存含量均未达到相互干扰的程度,因此可以

采用 ICP-AES 同时测定再生锌中铅和镉。

按实验方法对再生锌 1 号样品进行处理,测定洗脱液中上述各共存离子的质量浓度,结果如表 3。根据表 3 可知洗脱液中残留的各共存离子含量均小于允许量,表明共存离子经处理后对测定无干扰。

表 3 洗脱液中各元素的残留量

Table 3 The residual amount of elements in the eluent

共存元素 Coexistence element	Pb	Cd	Zn	Fe	Mn	Mg	Ca	Al	Cu	As
ρ	1.84	4.96	0.09	0.11	0.05	0.13	0.33	0.92	0.28	0.15

2.3 萃取条件的优化

2.3.1 碘化钾浓度

I^- 与试液中 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 可络合形成具有 8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 络阴离子,此时 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 等不能形成碘络阴离子,用 SBAEF 吸附萃取碘络阴离子从而可实现待测元素与 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 等的分离。本文选择以碘化钾为络合剂。试验分别考察了 0.005~0.05 mol/L 碘化钾溶液对铅和镉离子络合效果的影响。在一组容量瓶中分别移取 1.00 mL 100 $\mu\text{g/mL}$ 锌、铅和镉的单元标准溶液,再分别加入不同体积的碘化钾溶液,定容,摇匀。待充分络合后,用 0.20 g SBAEF 吸附萃取,并按照 1.3.4 操作。采用 ICP-AES 测定溶液中残留锌、铅和镉的质量浓度,按照式(1)计算萃取率 A 。以碘化钾质量浓度为横坐标,萃取率为纵坐标,绘制曲线图,见图 2。由图 2 可知,使用 0.02 mol/L 碘化钾溶液时,铅和镉的回收率最接近 100%,而锌的回收率基本接近 0,这说明此时对铅和镉的萃取效果最佳。因此实验选择络合时碘化钾浓度为 0.02 mol/L。

$$A\% = \frac{\rho_0 - \rho_{\text{萃}}}{\rho_0} \quad (1)$$

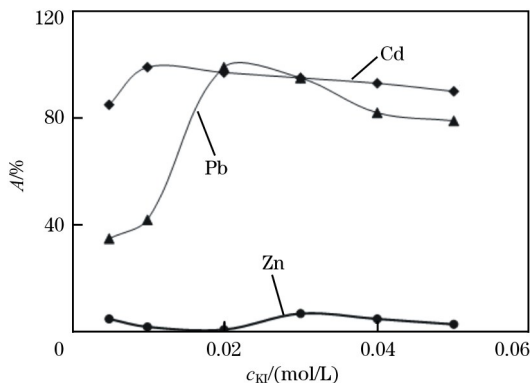


图 2 碘化钾浓度对萃取率的影响

Fig. 2 Effect of KI concentration on extraction rate

式中: ρ_0 为萃取前待测元素的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; $\rho_{\text{萃}}$ 为萃取后残留的待测元素的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$ 。

2.3.2 萃取时间

由于 SBAEF 网状结构骨架上的季氨基活性基团能特异性吸附具有 8-羟基喹啉螯合物结构的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} , 因此以 SBAEF 萃取溶液中的 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 。吸附达到平衡需要一定的时间,故应选择一个恰当的萃取时间使 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 能被完全萃取,既要保证有足够的萃取时间,又要尽可能地缩短检验过程。试验考察了萃取时间对铅和镉萃取率的影响。分别移取 5 份 20.00 mL 模拟试液,按照 1.3.4 分别萃取不同时间,采用 ICP-AES 测定萃取液中铅和镉的质量浓度,计算萃取率 A ,然后以萃取时间为横坐标,萃取率为纵坐标,绘制曲线,见图 3。由图 3 可见,萃取率先随萃取时间的增大而增大后保持稳定;当萃取时间为 15 min 时,萃取率已达到最佳。因此,实验选择萃取时间为 15~20 min。

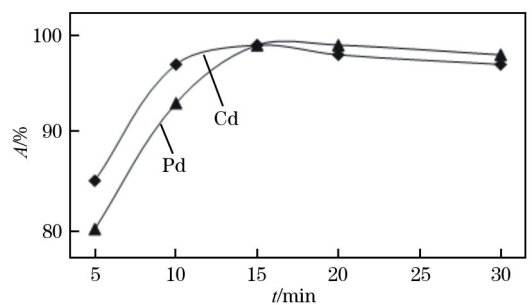


图 3 萃取时间的影响

Fig. 3 Effect of extraction time

2.3.3 SBAEF 用量

在满足 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 能被完全萃取的条件下,为了降低实验成本且便于操作,对 SBAEF 用量进行了考察。移取 5 份 20.00 mL 模拟试液,分别加入不同量的 SBAEF,按照 1.3.4 操作,采用 ICP-

AES测定萃取液中铅、镉和锌的质量浓度,计算萃取率 A 。然后以萃取剂用量为横坐标,萃取率为纵坐标,绘制曲线,见图4。由图4可知,当萃取剂用量为0.20 g时,铅和镉的萃取率都接近100%,此时由于纤维上会残留少许锌,但已不影响铅和镉的测定。当SBAEF用量增加到0.30 g时,锌的残留量增加,对铅和镉的测定会产生干扰。综合上述分析,本文采用0.20 g SBAEF进行分离。

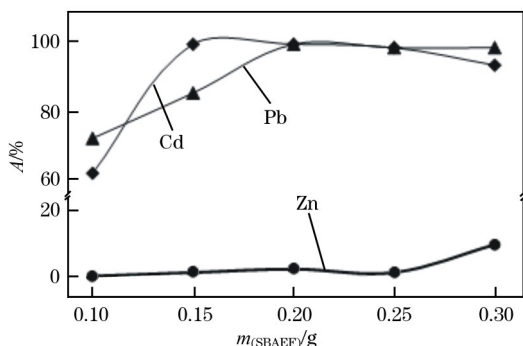


图4 SBAEF用量的影响

Fig. 4 Effect of SBAEF dosage

2.3.4 萃取温度

适当提高萃取温度可加快萃取速率,但是温度过高,SBAEF纤维会受到破坏。试验考察了不同温度对萃取效果的影响。取5份20.00 mL模拟试液,按照1.3.4分别在不同温度下进行萃取,使用ICP-AES测定萃取液中铅、镉和锌的质量浓度,计算萃取率 A 。结果表明,在25~65℃范围内,铅、镉和锌的萃取率没有发生明显变化。考虑实验操作的简便性,本文选择在室温下进行萃取。

2.4 洗脱条件的优化

2.4.1 EDTA浓度对洗脱率的影响

EDTA的羧基与金属离子配位络合,可生成稳定的五元环螯合物。因此本文选择过滤分离后以一定浓度的EDTA溶液将 PbI_4^{2-} 和 CdI_4^{2-} 同时洗脱至试液中。EDTA作为 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的洗脱剂,其浓度大小至关重要。试验考察了EDTA溶液浓度的影响,分别移取6份20.00 mL模拟试液进行萃取,再按照1.3.4分别加入20.00 mL 0.010、0.020、0.030、0.050、0.080、0.10 mol/L EDTA溶液(pH 9.0)进行振荡洗脱后过滤,使用ICP-AES测定萃取液中铅和镉的质量浓度,计算萃取率 A 。以EDTA溶液浓度为横坐标,洗脱率为纵坐标绘制曲线,结果见图5。由图5可见,EDTA溶液能够洗脱SBAEF萃取的 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} ;当EDTA溶液浓度为

0.03 mol/L时, Pb^{2+} 的洗脱率达到95%以上, Cd^{2+} 的洗脱率为92%;当EDTA溶液浓度提高到0.05 mol/L时, Cd^{2+} 的洗脱率可达到99%,且 Pb^{2+} 的洗脱率保持100%。因此本文选择EDTA溶液浓度为0.05 mol/L。

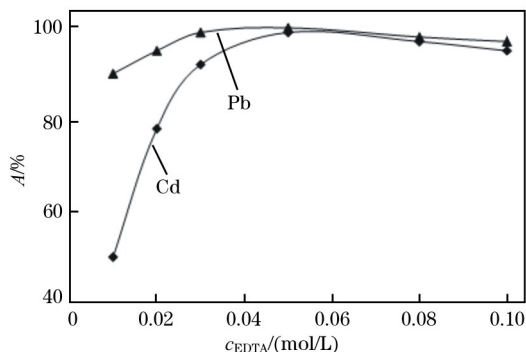


图5 EDTA浓度对洗脱率的影响

Fig. 5 Effect of EDTA concentration on elution rate

2.4.2 洗脱液pH值的影响

EDTA与金属离子的络合能力与溶液酸度密切相关。洗脱时pH值过低,由于酸效应,使 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 无法完全与EDTA形成稳定的络合物;pH值过高, $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 会与羟基形成络阴离子不易被EDTA洗脱。试验考察了不同酸度对洗脱率的影响,确定了EDTA溶液的最佳酸度。分别移取8份20.00 mL模拟试液按照1.3.4进行吸附萃取后,分别用pH值为4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0的EDTA溶液进行超声振荡洗脱后过滤,采用ICP-AES测定萃取液中铅和镉的质量浓度,计算萃取率 A 。以洗脱液pH值为横坐标,洗脱率为纵坐标绘制曲线,结果见图6。由图6可见,用pH 8.0~10的EDTA溶液,铅和镉洗脱率都接近

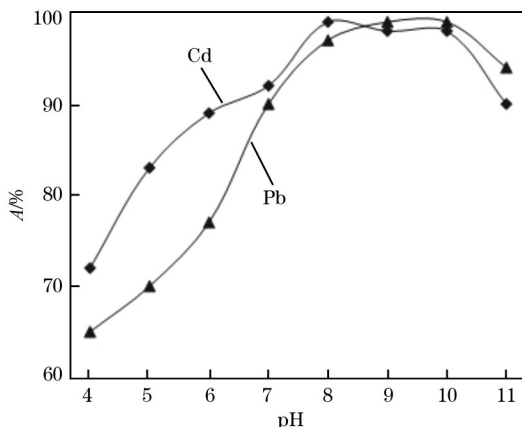


图6 洗脱液pH值的影响

Fig. 6 Effect of the pH value of eluent

100%。这可能是因为 EDTA 是一种弱酸,弱碱性可以提高 EDTA 阴离子浓度,有利于络合反应。进一步提高 pH 值,洗脱率反而略有下降,原因可能是在碱性较强的溶液中,Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 部分形成了羟基络阴离子,不易被 EDTA 洗脱。因此,本文选择 EDTA 溶液 pH 值为 9.0。

2.4.3 洗脱温度和时间

SBAEF 的网状结构骨架上的季氨基活性基团与 8-羟基基喹啉螯合物结构的 PbI₄²⁻ 和 CdI₄²⁻ 通过库仑力相结合,EDTA 对 PbI₄²⁻ 和 CdI₄²⁻ 络合能力强于 SBAEF 对 PbI₄²⁻ 和 CdI₄²⁻ 的吸附能力,适当提高温度有利于 SBAEF 与 PbI₄²⁻ 和 CdI₄²⁻ 之间的库仑力断裂,且有利于 EDTA 与 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 生成稳定的五元环螯合物,加快洗脱速率,但是温度过高会使 SBAEF 分解,且在一定温度下洗脱达到平衡需要一定的时间。试验考察了 25、30、35℃ 下不同洗脱时间的影响。移取一组 20.00 mL 模拟试液,进行萃取后,按照 1.3.4 超声振荡洗脱 5、10、15、20、25、30、35、40 min。用 ICP-AES 测定萃取液中铅和镉的质量浓度,计算萃取率 A。然后以洗脱时间为横坐标,铅和镉的萃取率为纵坐标,绘制曲线,分别得到洗脱温度和时间对铅和镉洗脱率的影响,结果见图 7 和图 8。由图 7 可见,随着洗脱温度的升高,铅的洗脱

速率加快,25℃ 时,洗脱 25 min 后洗脱完全;30℃ 时,洗脱 15 min 后洗脱完全;35℃ 时,洗脱 10 min 后洗脱完全。由图 8 可见,洗脱温度对镉的洗脱率影响较小,25℃ 时,洗脱 15 min 后洗脱完全;30℃ 时,洗脱 15 min 后洗脱完全;35℃ 时,洗脱时间 10 min 后洗脱完全。综合考虑,本文洗脱温度选择为 30℃,洗脱时间为 20 min,可将 SBAEF 上所吸附的 CdI₄²⁻ 和 PbI₄²⁻ 完全洗脱至试液中。

2.5 分析谱线

元素的分析线是根据元素谱线特征、元素间的干扰情况及该仪器对元素的检测灵敏度来确定的^[12]。由于本研究中前处理将大部分干扰元素已经分离,因此测定的试液中干扰元素浓度较小,试验主要考察谱线的灵敏度和准确度问题。首先根据仪器推荐,对待测元素初步选择 2~5 条的分析谱线;然后在上述波长处测定 20 μg/mL 铅和镉的混合标准溶液及待测样品溶液,观察谱线叠加时谱图形状、峰强及干扰情况,从中选择“谱线形态好、周围无干扰峰、背景尽量低、信噪比尽量大”的谱线为分析谱线,结果列于表 4。

表 4 各元素分析谱线的干扰情况
Table 4 Interference of analysis spectral line of each element

元素 Element	分析线 Analysis spectral line/nm	其他谱线干扰情况 Other spectral line interference	
		波长 Wavelength/nm	干扰元素 Interference element
Pb	220.353	216.999	Sb
		261.814	Fe
		283.306	Fe
Cd	226.502	214.440	Fe

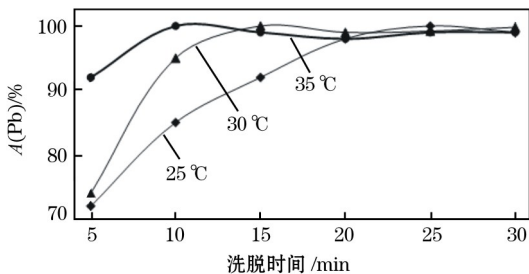


图 7 洗脱温度和时间对铅洗脱率的影响

Fig. 7 Effect of elution temperature and time on elution rate of lead

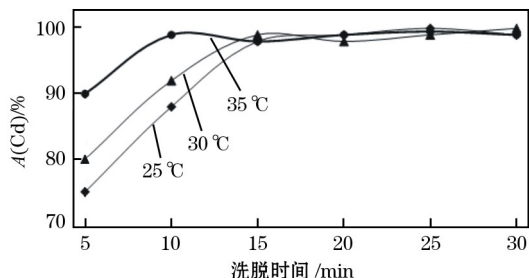


图 8 洗脱温度和时间对镉洗脱率的影响

Fig. 8 Effect of elution temperature and time on the elution rate of cadmium

2.6 校准曲线和检出限

按照 1.1 中 ICP-AES 的工作条件测定标准溶液系列。以铅和镉的质量浓度为横坐标,其净发射强度为纵坐标,绘制校准曲线,见表 5。在上述仪器的工作条件下对空白溶液进行 12 次测定,依据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的规定以 3 倍空白标准偏差为检出限、10 倍空白检出限为测定下限,见表 5。

2.7 精密度试验

按照实验方法,分别对不同含量的 4 个典型再生锌样品进行了 11 次独立测定,测定铅和镉含量,计算其平均值及相对标准偏差(RSD),结果见表 6。

表 5 校准曲线的线性范围、线性方程、相关系数, 检出限和测定下限

Table 5 Linear range, linear equation, correlation coefficient of calibration curve, detection limit and low limit of determination

元素 Element	分析谱线 Analysis spectral line/nm	线性范围 Line range $w/\%$	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ ($\mu\text{g/mL}$)	测定下限 Low limit of determination/ ($\mu\text{g/mL}$)
Pb	220.353	0.10~10.00	$y=4999x+252.3$	0.999953	0.018	0.18
Cd	228.802	0.050~5.00	$y=93280x-257.3$	0.999856	0.002	0.02

表 6 测定再生锌样品中铅和镉精密度试验结果

Table 6 Precision test results for determination of lead and cadmium in regenerated zinc samples

样品编号 Sample No.	元素 Element	测定值 Found $w/\%$	RSD ($n=11$)/%
1#	Pb	0.46	1.5
	Cd	1.24	1.1
2#	Pb	2.52	1.2
	Cd	0.025	1.7
3#	Pb	4.55	0.89
	Cd	1.31	1.4
4#	Pb	8.24	1.0
	Cd	0.57	1.0

2.8 加标回收试验

2.8.1 再生锌模拟液中铅和镉的加标回收结果

在 25 mL 容量瓶中, 依次加入 0.50 mL 50.00 $\mu\text{g/mL}$ 铅和镉的单元素标准工作溶液、不同体积的 5.0 mg/mL 锌标准储备溶液、2.50 mL 1.00 mol/L 碘化钾溶液, 用水定容, 配制得到再生锌模拟液。此时再生锌模拟液中铅和镉的质量浓度均为 1.00 $\mu\text{g/mL}$, 碘化钾浓度为 0.10 mol/L, 锌的质量浓度分别为 100、200、500 和 1000 $\mu\text{g/mL}$ 。按照实验方法进行处理, 并用 ICP-AES 测定洗脱液中锌、铅和镉含量, 并计算铅和镉的回收率, 结果见表 7。

表 7 再生锌模拟液中锌、铅、镉的加标回收试验结果

Table 7 Recovery test results of zinc, lead and cadmium in simulated samples of regenerated zinc

锌含量 Zinc content/ $(\mu\text{g/mL})$		Pb			Cd		
再生锌模拟液 Simulated solution of regenerated zinc	洗脱液 Eluent	测定值 Found/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 Recovery/ %	RSD ($n=5$)/ %	测定值 Found/ ($\mu\text{g/mL}$)	回收率 Recovery/ %	RSD ($n=5$)/ %
100	1.25	0.970	97	0.63	0.985	98	0.42
200	1.42	0.995	100	0.98	0.992	99	0.51
500	1.34	0.998	100	0.66	0.994	99	1.0
1000	1.78	1.04	104	0.73	0.992	99	0.54

2.8.2 样品加标回收试验

分别称取 0.2000 g 再生锌 3 号样品, 按照实验方法测定铅和镉含量, 同时分别加入 50.00 $\mu\text{g/mL}$

铅和镉的单元素标准工作溶液进行加标回收试验, 结果见表 8。从表 8 的结果可以看出, 回收率为 99%~101%。

表 8 加标回收试验结果

Table 8 Results of recovery test

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	本底值 Background value/ μg	加标量 Added/ μg	测定总量 Total found/ μg	回收率 Recovery/%
Pb	4.55	9100	9000	18210	101
			18000	26971	99
Cd	1.31	2620	2500	5131	100
			5000	7592	99

2.9 方法比对试验

选择 2 个再生锌实际样品和 1 个与再生锌成分相似的锌精矿标准样品 YSS030-2013 ($w_{\text{Zn}}=52\%$;

$w_{\text{Pb}}=1.57\%$; $w_{\text{Cd}}=0.35\%$), 分别按照本法和标准方法 YS/T 1171.3—2017《再生锌原料化学分析方法 第 3 部分: 铜、铅、铁、钢、镉、砷、钙和铝量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法》测定铅和镉含量,比对结果如表 9。结果表明,实验方法与认定值较为吻合;而采用标准方法时,测定结果较认定值偏高,这可能是由于没有对锌进行分离,锌对铅、镉的测定产生正偏差而引起的。综上所述按照实验方法对铅和镉萃取分离后再测定,可消除锌对铅和镉测定的影响。

表 9 铅、镉的方法比对试验结果

Table 9 Comparison test results of lead and cadmium

方法 Method	w/%					
	1#		2#		YSS030-2013	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
标准方法	0.57	1.38	2.71	0.033	1.74	0.43
本法	0.46	1.24	2.52	0.025	1.55	0.34

参考文献:

[1] 吴雪英,魏雅娟,刘晓玲,等.EDTA 滴定法测定再生锌原料中铁[J].冶金分析,2016,36(5):53-57.
WU Xue-ying, WEI Ya-juan, LIU Xiao-ling, et al. Determination of iron in regenerated zinc by EDTA titration [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5):53-57.

[2] 江荆,魏雅娟,伍斯静,等.强碱性阴离子交换纤维吸附-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定含锌物料中镉[J].冶金分析,2016,36(12):38-43.
JIANG Jing, WEI Ya-juan, WU Si-jing, et al. Determination of cadmium in zinc containing materials by adsorption-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with strongly alkaline anion exchange fibers[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(12):38-43.

[3] 向德磊.EDTA 滴定法测定铅冶炼原料中铅含量结果正确度的探讨[J].冶金分析,2016,36(8):35-40.
XIANG De-li. Discussion on the accuracy of determination of lead content in lead smelting raw materials by EDTA titration[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(8):35-40.

[4] 胡健平,王日中,杜宝华,等.火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌[J].岩矿测试,2018,37(4):388-395.
HU Jian-ping, WANG Ri-zhong, DU Bao-hua, et al. Determination of silver, copper, lead and zinc in sulfide ore by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 37(4):388-395.

[5] 黄俭惠,卢汉堤.火焰原子吸收光谱法测定高锑烟尘中的银、铅、镉[J].中国无机分析化学,2014,4(4):28-31.
HUANG Jian-hui, LU Han-ti. Determination of silver,

lead and cadmium in high antimony dust by flame atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(4):28-31.

[6] 王松君,常平,王璞珺,等.电感耦合等离子体发射光谱法直接测定黄铜矿中多元素[J].岩矿测试,2004,23(3):228-230.
WANG Song-jun, CHANG Ping, WANG Pu-jun, et al. Direct determination of multiple elements in chalcopyrite by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(3):228-230.

[7] 王奎,张尼,魏增,等.微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定砂仁中的铜、铅、砷、镉[J].化学分析计量,2018,27(5):25-28.
WANG Kui, ZHANG Ni, WEI Zeng, et al. Determination of copper, lead, arsenic and cadmium in amomum chinensis by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2008, 27(5):25-28.

[8] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 1171.2—2017 再生锌原料化学分析方法 第 2 部分:铅量的测定 原子吸收光谱法和 Na₂EDTA 滴定法[S].北京:冶金工业出版社,2017.

[9] 中华人民共和国工业和信息化部.YS/T 1171.3—2017 再生锌原料化学分析方法 第 3 部分:铜、铅、铁、钢、镉、砷、钙和铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].北京:冶金工业出版社,2017.

[10] GONG Qi, WEI Xiao-ling, WU Jing-na, et al. A solid phase extraction method for determination of trace gallium in aluminum iron samples by atomic spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(11):1920-1927.

[11] 杨姝丽,余焘,龚琦.强碱性阴离子交换纤维富集-石墨炉原子吸收光谱法测定海水中痕量铅和镉[J].理化检验:化学分册,2017,53(2):172-176.
YANG Shu-li, YU Tao, GONG Qi. Determination of trace amounts of lead and cadmium in seawater with strong alkaline anion exchange fiber enrichment using graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2017, 53(2):172-176.

[12] 孟时贤,邓飞跃,杨远,等.电感耦合等离子体发射光谱法测定铅锌矿中 15 个主次量元素[J].岩矿测试,2015,34(1):48-54.
MENG Shi-xian, DENG Fei-yue, YANG Yuan, et al. Determination of fifteen primary and secondary elements in lead-zinc ore by inductively coupled plasma emission spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(1):48-54.

Determination of lead and cadmium in regenerated zinc by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction separation with strongly basic anion exchange fiber

ZHENG Xiang-ming^{1,2}, YE Ling-ling^{*1,2}, WEI Ya-juan^{1,2}, JIANG Jing^{1,2}
WU Xue-ying^{1,2}, WU Wei-cheng¹

(1. China Certification & Inspection Group Guangxi Co., Ltd., Fangchenggang 538001, China;

2. Guangxi Zhongjian Testing Technology Service Co., Ltd., Fangchenggang 538001, China)

Abstract: During the direct determination of lead and cadmium in regenerated zinc by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), the coexisting elements such as zinc and iron would cause interference. When the content of zinc in testing solution was 20 times higher than that of lead and cadmium, the relative error of both lead and cadmium by direct determination was higher than 5%. In fact, the content of zinc in regenerated zinc was much higher than this fold compared to lead and cadmium. In presence of I^- , it was found that Pb^{2+} and Cd^{2+} in regenerated zinc sample could form PbI_4^{2-} and CdI_4^{2-} complex anions with the structure of 8-hydroxyquinoline chelate. Meanwhile, the cations such as Zn^{2+} , Fe^{2+} and Ca^{2+} would not react with I^- to form complex anions. PbI_4^{2-} and CdI_4^{2-} in solution were extracted with strongly basic anion exchange fiber (SBAEF). SBAEF could specifically absorb 8-hydroxyquinoline chelates (PbI_4^{2-} and CdI_4^{2-}), realizing the separation of lead and cadmium from interference elements including zinc, iron and calcium. Then PbI_4^{2-} and CdI_4^{2-} were simultaneously eluted with EDTA solution for the determination by ICP-AES. Thus the determination method of lead and cadmium in regenerated zinc was established. The proposed method could effectively eliminate the interference of coexisting elements such as zinc and iron. The determination range was $0.10\% \leq w_{Pb} \leq 10.00\%$ and $0.050\% \leq w_{Cd} \leq 5.00\%$. The proposed method was applied to the determination of lead and cadmium in actual samples of regenerated zinc. The relative standard deviations (RSD, $n=5$) of determination methods were between 0.89% and 1.7%, and the recoveries were between 99% and 101%. The contents of lead and cadmium in certified reference material of zinc concentrate with similar composition to regenerated zinc were determined according to the experimental method. The found results were consistent with the certified values. The simulated solution of regenerated zinc was determined according to the experimental method. The recoveries of lead and cadmium were between 97% and 104%.

Key words: strongly basic anion exchange fiber; regenerated zinc; inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); lead; cadmium