

# 阳离子交换树脂吸附石墨炉原子吸收法测定海水中痕量铜、铅、镉

徐英江<sup>1</sup>, 刘永明<sup>2</sup>, 张秀珍<sup>1</sup>, 孙玉增<sup>1</sup>, 高继庆<sup>1</sup>, 秦华伟<sup>1</sup>

(1.山东省海洋水产研究所, 山东 烟台 266003; 2.烟台大学 应用化学系, 山东 烟台 266003)

**摘要:** 用阳离子交换树脂吸附石墨炉原子吸收法测定海水中痕量 Cu、Pb、Cd。实验选定了最佳的测定条件。结果表明, 在弱碱性条件下, Cu、Pb、Cd 能同时被阳离子交换树脂定量吸附。方法的相对标准偏差 $< 3\%$ , 样品加标回收率 $93\% \sim 102\%$ , 检出限分别为 Cu  $0.06 \mu\text{g/L}$ , Pb  $0.06 \mu\text{g/L}$ , Cd  $0.005 \mu\text{g/L}$ 。本法操作简便、快速、无干扰、无污染, 已用于海水中铜、铅、镉的分析, 取得了令人满意的结果。

**关键词:** 阳离子交换树脂; 石墨炉原子吸收法; 海水; 铜; 铅; 镉

中图分类号: O69 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2007)03-0009-04

用石墨炉原子吸收法测定海水中的铜<sup>[1]</sup>、铅<sup>[2]</sup>、镉<sup>[3]</sup>的方法有直接测定法、APDC-DDTC/MIBK-环己烷体系萃取法<sup>[5]</sup>、双硫脲-醋酸丁酯萃取石墨炉法<sup>[4]</sup>。但由于海水中这些元素含量很低, 有时甚至低于仪器检出限, 而且还存在产生严重基体干扰的大量盐类, 因此直接测定法就很难获得满意的分析结果。APDC-DDTC/MIBK-环己烷体系萃取法所用试剂种类较多, 易带入较高的试剂空白值。对于双硫脲-醋酸丁酯萃取石墨炉法, 加入试剂也较多, 存在较大的干扰, 回收率会降低, 而且所用萃取剂为毒性很大的有机溶剂, 会造成极大的人体危害和环境污染。本法用阳离子交换树脂吸附, 用酸液洗脱后直接用石墨炉原子吸收法测定洗脱液中的铜、铅、镉, 大大提高了回收率和试验效率, 并且减少了人体危害和环境污染。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器及测试条件

美国 PE AAnalyst 800 原子吸收分光光度计, PE 专用铜、铅、镉空心阴极灯, 塞曼背景校正器, PE 专用石墨管, AA 800 自动进样器。经试验选定的仪器最佳测试条件列于表 1 中。

### 1.2 主要试剂及处理装置

主要试剂: 标准贮备液  $0.2 \text{ g/L}$  Cu, Pb, Cd(中国

标准物质中心)。移取此标准贮备液用  $0.5\%$  的硝酸逐级稀释至  $10 \mu\text{g/L}$  Cu,  $100 \mu\text{g/L}$  Pb,  $10 \mu\text{g/L}$  Cd 的标准工作液。硝酸为优级纯硝酸, 水为去离子水, D001 型阳离子交换树脂(江苏苏青水处理工程集团有限公司生产)。

阳离子交换树脂的预处理:

漂洗: 先将树脂置于塑料盆中, 用自来水反复漂洗, 将黄色水和杂质除去, 并用自来水浸泡 24 h。

醇浸泡: 除去清水, 用  $95\%$  乙醇浸没树脂, 搅拌数次后浸 24 h, 以除去醇溶性物质。

静态处理: 除去乙醇, 用自来水反复漂洗至无色、无嗅。加入  $7\%$  的盐酸溶液至浸没树脂层(液面高出  $1 \text{ cm}$ ), 搅拌数次, 浸  $2 \sim 3 \text{ h}$ 。然后用自来水漂洗至 pH  $3 \sim 4$  止, 除去清水, 再用  $8\%$  的氢氧化钠溶液同样浸  $2 \sim 3 \text{ h}$  然后用自来水漂洗至 pH  $8 \sim 9$  止。

装柱: 取老树脂(处理过的树脂)装入层析柱( $42 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ ), 大约装到  $10 \text{ cm}$  左右高度, 然后用  $100$

收稿日期: 2005-03-20; 修回日期: 2005-08-12

作者简介: 徐英江(1979-), 男, 山东潍坊人, 研究实习员, 主要从事海洋环境和水产品质量工作, E-mail: StarforceIII@yahoo.com.cn

mL 0.5 % 的硝酸 ( 优级纯 ) 溶液淋洗层析柱 , 然后用 去离子水冲洗层析柱 , 直到流出液 pH7 ~ 9 止 , 待用。

表 1 仪器测试条件

Tab.1 Determination conditions of instrument

测试条件	Cu	Pb	Cd
波长 ( nm )	324.8	283.3	228.8
狭缝宽度 ( nm )	0.7	0.7	0.7
灯电流 ( mA )	15	10	4
氩气流量 ( L/min )	1.0	1.0	1.0
进样量 ( $\mu$ L )	20	20	20
干燥温度 ( )	130	130	130
升温/恒温时间 ( s )	15/30	15/30	15/30
灰化 <sup>1)</sup> 温度 ( )	1000	400	250
升温/恒温时间 ( s )	10/20	10/20	10/20
原子化 <sup>2)</sup> 温度 ( )	2000	1600	1500
升温/恒温时间 ( s )	0/5	0/5	0/5
清洗温度 ( )	2450	2450	2450
升温/恒温时间 ( s )	1/3	1/3	1/3
冷却温度 ( )	0	0	0
降温时间 ( s )	20	20	20

1) 灰化后 2s; 2) 原子化时为停气

### 1.3 实验方法

用量筒量取 100 mL 经 0.45  $\mu$ m 微孔滤膜过滤后的海水 , 直接过处理好的阳离子交换树脂层析柱 , 使水慢慢流下 , 再用 60 mL 去离子水 ( 分 3 次 ) 冲洗量筒 , 同样过层析柱 , 弃去流出液。然后用 40 mL 0.5 % 的硝酸溶液分数次淋洗层析柱 , 收集淋出液 , 用 0.5 % 的硝酸溶液定容至 50 mL。待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 pH 值对吸附效果的影响

按照上述方法和仪器条件 , 以 10  $\mu$ g/L Cu , 10  $\mu$ g/L Pb , 2  $\mu$ g/L Cd 的标准溶液为实验溶液 , 观察在不同 pH 介质中各元素的吸附效果。3 个元素最佳吸附的 pH 范围都比较宽 , pH 在 7 ~ 9 之间 , 吸光度都能稳

定在最高值 , 本试验选定 pH7 ~ 9。

### 2.2 酸度对洗脱效果的影响

按照上述方法和仪器条件 , 以 10  $\mu$ g/L Cu , 10  $\mu$ g/L Pb , 2  $\mu$ g/L Cd 的标准溶液为实验溶液 , 观察在不同浓度的硝酸溶液条件下的洗脱效果。洗脱液的酸度从 5% 到 0.5% , Cu , Pb , Cd 的吸光度都保持在最高值。由于 0.5% 的硝酸正是仪器测定时所需的酸度条件 , 用更低浓度的硝酸去洗脱已无意义。本试验选 0.5% 的硝酸为洗脱液。

### 2.3 灰化和原子化温度对吸光度的影响

仍以 10  $\mu$ g/L Cu , 10  $\mu$ g/L Pb , 2  $\mu$ g/L Cd 的标准溶液为实验溶液 , 按照上述方法和仪器条件 , 观察不同的灰化和原子化温度条件下的吸光度。Cu 在 1 000 灰化时仍然没有损失 ; 在不加基体感应剂的条件

下, Pb 的灰化温度高于 550 时吸光值明显下降, 200~550 为稳定的灰化区间; 而 Cd 的灰化温度升至 350 时吸光值就下降很多, 说明开始大量挥发损失。3 种元素的原子化温度高低之间范围都比较宽, 吸光度达到最大之后一直很平稳。经反复尝试本试验选定了最佳灰化和原子化温度 (表 1)。

## 2.4 吸附率

仍以 10  $\mu\text{g/L}$  Cu, 10  $\mu\text{g/L}$  Pb, 2  $\mu\text{g/L}$  Cd 浓度的

标准溶液为实验溶液, 按照以上的方法和仪器条件观察流出液中 3 种元素的吸光度, 结果是 3 种元素吸光度都接近于零。可见阳离子交换树脂对铜、铅、镉的吸附都非常完全。

## 2.5 回收率试验

按照上述方法和仪器条件, 在已知浓度的海水样品中作添加回收试验, 结果见表 2, 说明本方法准确可靠。

表 2 回收试验结果 ( $n=5$ )

Tab.2 Results of recovery tests ( $n=5$ )

Cu			Pb			Cd		
加入量	测得量	回收率	加入量	测得量	回收率	加入量	测得量	回收率
(ng)	(ng)	(%)	(ng)	(ng)	(%)	(ng)	(ng)	(%)
0	5.633		0	3.263		0	0.261	
5	10.51	97.5	10	12.96	97.0	0.5	0.736	95.0
10	15.41	97.8	20	22.01	93.7	1	1.284	102.0
15	20.28	97.6	40	42.37	97.8	1.5	1.706	96.3
20	25.37	98.7	60	62.07	98.0	2	2.207	97.3

## 2.6 干扰及消除

本方法是用阳离子交换树脂对海水中的阳离子直接吸附, 用 0.5 % 的硝酸很容易洗脱下来, 不存在洗脱干扰问题。洗脱后, 各阳离子都以硝酸盐的形式存在, 形态单一, 克服了由碱金属卤盐的分子吸收带来的背景干扰问题。

## 2.7 控制低空白和降低检出限

玻璃器皿需用 30% 的硝酸 (分析纯) 彻底浸泡清洗。试验用硝酸须经亚沸蒸馏装置重蒸后存放于石英玻璃瓶中, 并在冰箱中保存备用。经如此提纯后的试剂溶液用于上述实验方法的试剂空白试验, 经 11 次平行测定其平均空白值质量浓度分别为 Cu 0.15  $\mu\text{g/L}$ , Pb 0.12  $\mu\text{g/L}$ , Cd 0.004  $\mu\text{g/L}$ 。按 11 次平行测定空白吸光值的标准偏差的 3 倍除以标准曲线斜率计算求得本法的检出限分别为 Cu 0.06  $\mu\text{g/L}$ , Pb 0.06  $\mu\text{g/L}$ , Cd 0.005  $\mu\text{g/L}$ 。大洋海水的本底值分别为 Cu 3  $\mu\text{g/L}$ , Pb 0.03  $\mu\text{g/L}$ , Cd 0.1  $\mu\text{g/L}$ 。本法如此低的检出限对于一般的海水已经足够了。

## 2.8 线性范围和方法精密度

在上述最佳实验条件下, 测得的线性范围和相关系数分别为: Cu 0~10  $\mu\text{g/L}$ ,  $r=0.9997$ ; Pb 0~50

$\mu\text{g/L}$ ,  $r=0.9996$ ; Cd 0~10  $\mu\text{g/L}$ ,  $r=0.9998$ ; 对 Cu 4.23  $\mu\text{g/L}$ , Pb 5.2  $\mu\text{g/L}$ , Cd 0.877  $\mu\text{g/L}$  的海水样品用本法进行 10 次平行测定, 算得其相对标准偏差分别为 Cu 1.8%、Pb 2.0%、Cd 1.9%。

## 2.9 海水样品分析

用本法对近岸海水、咸淡混合水等大量实际样品中 Cu, Pb, Cd 分析, 部分结果列于表 3 中。

表 3 样品分析结果 ( $n=5$ )

Tab.3 Determination results of samples ( $n=5$ )  $\mu\text{g/L}$

样品	元素		
	Cu	Pb	Cd
乳山海水	3.55	1.62	0.224
莱州海水	3.91	1.82	0.207
养马岛海水	6.80	3.88	0.407
烟台开发区海水	4.02	3.91	0.438
蓬莱海水	5.63	3.26	0.261

## 3 结论

本试验建立了用石墨炉测定海水、咸淡混合水痕量铜、铅、镉的新方法, 找出了测定的最检条件, 方

法稳定性好、结果准确、简便快速、无干扰、无污染，适用于多种元素的同时吸附测定。

参考文献：

- [1] Hydes D J. Reduction of matrix effects with a soluble organic acid in the carbon furnace atomic absorption spectrometric determination of Cobalt, Copper, and Manganese in seawater[J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 52(6):959-963.
- [2] 于村, 汤璠, 俞莎, 等. 高盐食品及海水中痕量元素 Pb, Ni 检测方法的研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2005, 2: 40-41.
- [3] Pruszkowska E, Carnrick G R, Slavin W. Direct determination of Cadmium in coastal seawater by atomic absorption spectrometry with the stabilized temperature platform furnace and zeeman back ground correction[J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(2):182-186.
- [4] 金学根. 双硫脲-醋酸丁脂萃取石墨炉原子吸收法测定海水中痕量铜、铅、镉[J]. *环境科学*, 1996, 17(3):61-63.
- [5] 张碧珍, 高生泉, 张美. 石墨炉原子吸收法测定海水中的铜、铅、镉[J]. *东海海洋*, 1983, 1: 64-66.

## Determinations of trace Copper, Lead and Cadmium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with cation exchange resin

XU Ying-jiang<sup>1</sup>, LIU Yong-ming<sup>2</sup>, ZHANG Xiu-zhen<sup>1</sup>, SUN Yu-zeng<sup>1</sup>, GAO Ji-qing<sup>1</sup>, QIN Hua-wei<sup>1</sup>

(1. Marine Fisheries Research Institute of Shandong, Yantai 266003, China; 2. Applying Chemistry Department, Yantai University, Yantai 266003, China)

Received: Mar., 20, 2005

**Key words:** cation exchange resin; graphite furnace atomic absorption spectrometry; seawater; copper; lead; cadmium

**Abstract:** In this paper, a method for determinations of trace copper, lead and cadmium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with cation exchange resin was established. The optimum conditions of the determinations were discussed. The results showed that copper, lead and cadmium in the weak alkaline medium (pH7 ~ 9) can be quantitatively absorbed simultaneously. The relative standard deviation is less than 3 % and the recoveries for the added standard are between 93 % ~ 102 %. The determination limits (  $\mu\text{g/L}$  ) for copper, lead and cadmium are 0.06, 0.06 and 0.005, respectively. Without interferences and contamination, this method is simple and rapid. The method has been successfully applied to the determinations of trace copper, lead and cadmium in seawater with satisfactory results.

( 本文编辑：张培新 )