

C₁₈键合硅胶柱在线富集/FIA-FAAS 系统测定海水中痕量重金属

庄峙厦 洪华生[†]

(厦门大学分析测试中心, 厦门 361005)

([†]厦门大学海洋系, 厦门 361005)

提要 基于8-羟基喹啉金属螯合物在 C₁₈ 键合硅胶上的吸附原理, 在海水样品中加入少量8-羟基喹啉溶液, 建立在线 C₁₈ 键合硅胶柱富集, 甲醇洗脱, 洗脱液直接进入火焰的流动注射-火焰原子吸收光谱系统(FIA-FAAS)测定海水中痕量 Cu, Ni, Cd 和 Zn 的方法。富集倍数达 80, 进样频率为每小时 30 次。对 Cu, Ni, Cd 和 Zn 测定的特征浓度分别为 0.30, 0.26, 0.12 和 0.07 μg/L; 检出限 (2σ) 分别为 0.07, 0.05, 0.02 和 0.01 μg/L; 相对标准偏差分别为 2.7, 2.1, 2.8 和 2.5%; 回收率分别为 102, 98, 96 和 102%。本法快速简便, 污染少, 灵敏度高。

关键词 C₁₈ 键合硅胶柱 在线富集流动注射分析(FIA) 火焰原子吸收光谱 (FAAS)
海水 痕量重金属

测定海水中痕量重金属通常需要进行预富集和基体分离, 目前应用的方法有共沉淀法^[1]、溶剂萃取法^[3,7]及螯合离子交换树脂法^[9,10]等。在海水样品中加入少量 8-羟基喹啉溶液, 然后采用 C₁₈ 键合硅胶柱富集, 用 ICP-AES 和 GFAAS 测定海水中的痕量重金属已有报道^[6,11], 但该方法在富集后的处理上有许多繁琐步骤, 影响分析的速度和质量。近年来, 流动注射预富集天然水中痕量组分的 AAS 测定新技术已得到广泛应用^[4,5,8,12]。本文报道了以 C₁₈ 键合硅胶柱在线富集 8-羟基喹啉金属螯合物和流动注射火焰原子吸收光谱系统, 测定海水中痕量重金属的方法。

一、实验部分

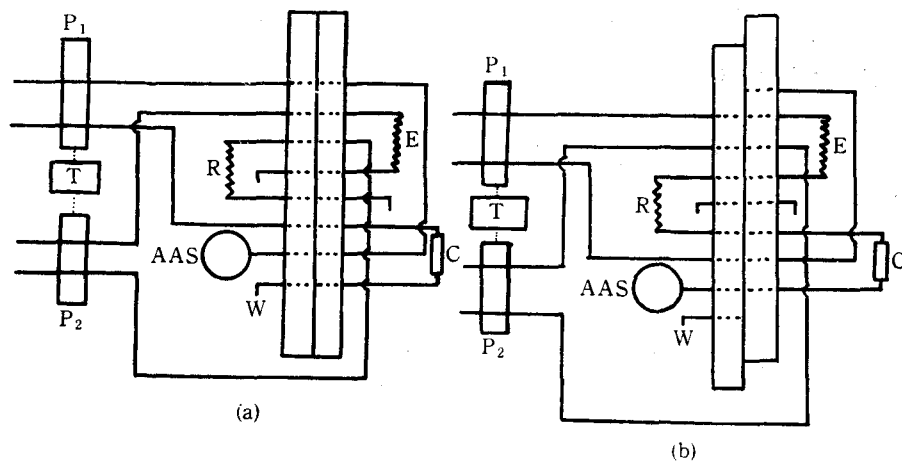
1. 仪器装置

Perkin-Elmer 3030 B 型原子吸收光谱仪, P-E 产 Cu, Ni, Cd 和 Zn 空心阴极灯, 测量中均用氘灯扣背景。FIA-21 型流动注射分析器 (中国科学院科学仪器厂东方设备公司)。CPT-A 可编程时间控制器 (福建省机械科学研究所)。

C₁₈ 键合硅胶柱是, 用粒径 50 μm 的 C₁₈ 键合硅胶 (μ Bondapak Porasil B, Waters Associates, Milford, MA), 充填于内径 3.0 mm, 长 15 mm 的硬质玻璃柱。

在流动注射分析仪上, 除了与火焰喷雾器连接管 (200 mm 长) 内径为 0.5 mm 外, 其余各连接管、试剂环均采用内径为 0.8 mm 的聚四氟乙烯管。系统管线图见图 1。

接受日期: 1989 年 11 月 3 日。

图1 C_{18} 键合硅胶柱富集系统的管线流程图Fig. 1 Manifold for online C_{18} -bonded silica gel column concentration system with FAAS detection

(a)富集态流程图; (b)洗脱态流程图。P.蠕动泵; R.清洗液; E.洗脱液(甲醇); T.时间控制器; W.废液; C. C_{18} 键合硅胶柱; AAS.原子吸收光谱仪。

2. 试剂

实验所用试剂均采用分析超纯试剂,部分分析纯试剂进行重蒸纯化。标准溶液用稀释 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 标准贮备液(日本和光纯药工业株式会社)配制而成。实验中所用水均为去离子二次亚沸重蒸水。

试剂的配制和水样的预处理,均在超净工作台(苏州净化设备厂)中进行。各试剂、水样和标准溶液均贮存于聚乙烯瓶中。

3. 操作步骤

取天然海水,用 $0.45\mu m$ 滤膜过滤。在 100ml 海水样品中加入 0.5ml 1% 8-羟基喹啉溶液。用 2mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液调节 pH 至 8.9。另取 1L 二次亚沸蒸馏水加入 5ml 1% 8-羟基喹啉溶液。用 2mol/L $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液调节 pH 值至 8.9,该溶液用作配制标准溶液和作清洗液。

系统各部管线如图 1 所示。流动注射仪上的二台蠕动泵,16 通道旋转阀和原子吸收光谱仪的读数系统均由一台四通道可编程时间控制器控制动作。当系统处于富集态时(图 1a),泵 1(P_1) 将已处理过的海水泵入 C_{18} 键合硅胶柱进行富集。富集时间为 120s,富集流速为 7.5ml/min。同时 P_1 也不断地将空白清洗液(R)泵入火焰喷雾器,流速为 7.0 ml/min。泵 2(P_2) 开动 15s 将清洗液和洗脱液甲醇(E)泵入 R 采样环(200 μ l)和 E 采样环(100 μ l),流速为 2.0ml/min。富集结束后,旋转阀转至洗脱态(图 1b)。E 环、R 环与 C_{18} 键合硅胶柱互相串联。清洗液首先进入富集柱,将柱上残留海水洗去,接着洗脱液甲醇将柱上所吸附的 8-羟基喹啉金属螯合物洗下带入火焰原子吸收喷雾器,进行测定。随后清洗液又将柱上残留甲醇洗净。在阀转至洗脱态的同时 AAS 开始读数记录吸收峰值。10s 的洗脱态结束后,旋转阀转至富集态,进行下一个样品的测试。整个过程 130s。

二、结果与讨论

1. 实验条件的选择

(1) C_{18} 键合硅胶填充柱的尺寸 取天然海水加入少量 Cu^{2+} 标准溶液进行不同柱径试验(图 2),富集柱径以 3.0mm 为佳。在柱长实验中,柱长基本上不影响吸收峰值。为减小管阻,取 15mm 柱长为宜。

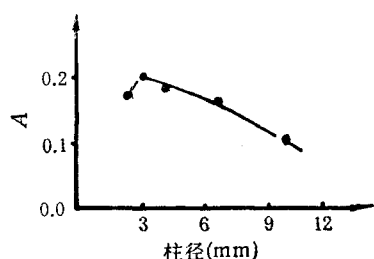


图 2 柱径对峰高的影响

Fig. 2 Effect of column diameter on peak height

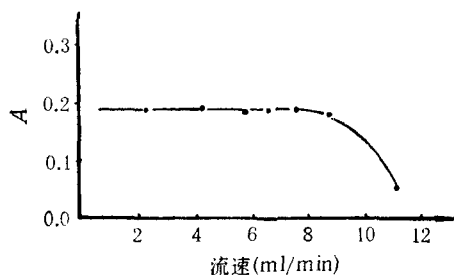


图 3 富集流速对峰高的影响

Fig. 3 Effect of flow rate of concentration on peak height

(2) 富集流速 取上述相同体积的海水样品多份,以不同的流速进行富集。测定结果如图3。当富集流速大于 8ml/min 时,由于流速过大造成金属螯合物穿透,引起吸收峰值下降;若采用较小流速,并要保证一定的富集倍数,就需要有较长的富集时间,这又影响了分析速度。因此,以取 7.5ml/min 的富集流速为宜。

(3) 洗脱流速 随着洗脱流速的增加,试样带在管线中的扩散减少,吸收峰值增大。基于洗脱流速应稍大于喷雾器吸喷速度这一原则,本实验所选择的洗脱流速为稍大于喷雾器吸喷 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 的甲醇溶液所达到最佳灵敏度时的流速,均为 7.0 ml/min。

(4) 富集时间 富集时,在富集柱顶端可见一明显的暗绿色层。随富集时间的增加,

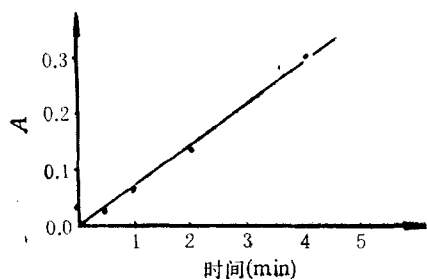


图 4 富集时间对峰高的影响

Fig. 4 Effect of the time of concentration on peak height

色层逐渐加厚。在小于 8.0ml/min 的富集流速下,柱上所吸附的金属螯合物量应与富集时间成正比。于不同富集时间,富集流速为 7.5 ml/min 的 $10\mu g/L$ Cu^{2+} 的吸收值,见图 4。可见,在一定的流速下,富集时间决定富集倍数。本实验所选择的 2min 富集时间富集倍数达 80 倍。富集倍数的测定按文献[5]所述方法。因此,本方法可根据实际样品中金属的浓度范围确定适当的富集时间。

2. 甲醇对测定灵敏度的影响

加入水溶性有机溶剂可以提高火焰原子吸收测定的灵敏度。黄本立等研究了醇类溶剂提高测定灵敏度的机理^[2]。他们认为,醇类的表面张力较小而使雾化率增加是提高测定

灵敏度的主要原因。本实验采用流动注射法分别将 100 μl Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ 的甲醇和水溶液注入喷雾器测定, 结果表明, 100 μl 的甲醇溶液的 Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ 的测量灵敏度分别比 100 μl 水溶液的同种金属离子测量灵敏度高几倍(表 1)。因此, 采用少量甲醇洗脱直接进入火焰测量能够提高分析的灵敏度。

表 1 甲醇对灵敏度的影响

Tab. 1 Effect of methanol on the sensitivity

金属离子浓度	0.25 μg Cu ²⁺ /ml	0.05 μg Zn ²⁺ /ml	0.18 μg Cd ²⁺ /ml	0.28 μg Ni ²⁺ /ml
灵敏度(格)				
CH ₃ OH	0.65	0.90	1.20	1.15
H ₂ O	0.11	0.15	0.25	0.20
提高倍数	6	6	4.8	5.8

表 2 仪器参数

Tab. 2 Optimum instrumental parameters

元 素	波 长 (nm)	带 宽 (nm)	灯 电 流 (mA)	空气/乙炔 [(ml/min)/(ml/min)]
Cu	324.8	0.7	11	13/1.8
Ni	232.0	0.2	25	13/1.8
Cd	228.8	0.7	4	13/1.8
Zn	213.9	0.7	15	13/1.8

3. 方法的灵敏度、检出限和精密度

配制 Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ 和 Zn²⁺ 的系列标准溶液, 按实验步骤以表 2 的仪器工作条件绘制工作曲线(图 5)。测得各元素的特征浓度和检出限(2 σ)。取海水样品重复 11 次测定, 测得各元素的相对标准偏差值列于表 3。

表 3 灵敏度、检出限和相对标准偏差 (富集因子 80)

Tab. 3 The sensitivity, DL and RSD of the method (enrichment factors of 80)

元 素	特征浓度 ($\mu\text{g/L}$)	检出限 (2 σ) ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)
Cu	0.30	0.07	2.7
Ni	0.26	0.05	2.8
Cd	0.12	0.02	2.1
Zn	0.07	0.01	2.5

4. 海水样品的测定、回收率和柱寿命

取九龙江河口海水样品, 按实验方法测定, 并作回收实验。将测定值与 Co-APDC 共沉淀预富集石墨炉原子吸收法所测得的数据进行比较, 结果见表 4。表上各值为 3 次测定平均值。

C₁₈ 键合硅胶柱的寿命与所使用的富集流速有关。流速越大, 寿命越短。采用本实验所用的富集流速, 寿命在 30—80 次。

表 4 海水样品的分析和回收率

Tab. 4 Analysis of seawater sample and recovery

元素	测得值 ($\mu\text{g/L}$)	加入值 ($\mu\text{g/L}$)	回收值 ($\mu\text{g/L}$)	RSD(%)	回收率(%)	石墨炉法测得值 ($\mu\text{g/L}$)
Cu	1.31	5.0	5.1	3.0	102	1.34
Ni	0.60	5.0	4.9	2.9	98	0.62
Cd	0.034 ^{a)}	5.0	4.8	2.5	96	0.033
Zn	0.35	5.0	5.1	3.0	102	—

a) 富集 4min。

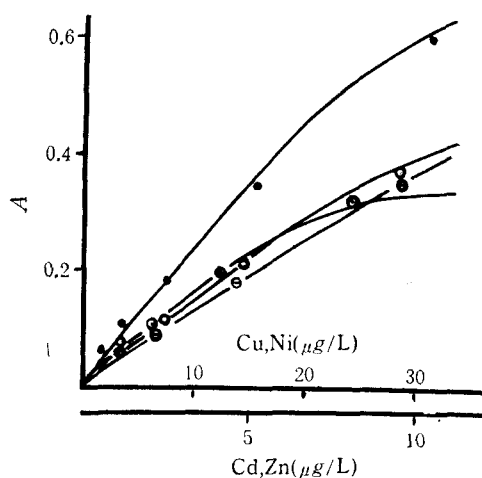


图 5 Cu, Ni, Cd 和 Zn 的校正曲线

Fig. 5 Calibration curves of Cu, Ni, Cd and Zn

● Zn; ○ Cu; □ Ni; △ Cd。

三、结 论

本文所建立的 C_{18} 键合硅胶柱在线富集海水中痕量重金属的 FIA-FAAS 系统测定方法,具有以下优点: 1. 海水样品用量少, 富集倍数大和富集时间可根据具体情况调整, 因此可测定金属离子浓度范围较大的海水样品。2. 在线富集直接测定, 方法快速、简便、污染少, 适宜批量样品的分析。3. 采用甲醇洗脱液直接进入火焰测定, 使测定的灵敏度提高, 所测 Cu, Ni, Cd 和 Zn 的检出限低、精密度和回收率好, 适用于天然水中痕量重金属的测定。4. 此方法还可用于海水中 Mn, Fe, Co 等元素的测定。

参 考 文 献

- [1] 林杰等, 1988, Co-APDC 共沉淀预富集, 石墨炉原子吸收分光光度法测定海水中铜、镍、镉, 海洋环境科学, 7: 63—68。
- [2] 黄本立等, 1966, 原子吸收光谱法及火焰光度法测定钠时几种醇类溶剂的影响, 物理学报, 22, (7), 733—742。
- [3] Dipankar, C., et al., 1987, Determination of trace metals in natural waters at absorption spectrometry after extraction with sodium diethyldithiocarbamate. Anal. Chim. Acta, 196: 23—31.

- [4] Fang Zhaolum, et al., 1984, The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a flow-injection system including ionexchange preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, **164**: 41—51.
- [5] Fang Zhaolum, et al., 1984, An efficient flow-injection system with on-line ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metal by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **164**: 23—39.
- [6] Hiroto Watanabe, et al., 1981, Preconcentration of trace elements in seawater by complexation with 8-Hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈ bonded silica gel, *Anal. Chem.*, **53**: 738—739.
- [7] Konji Hayase, et al., 1986, Determination of organically associated trace metals in estuarine sea-water by solvent extraction and atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **33**: 754—756.
- [8] Malamas, F., et al., 1984, On-line trace metal enrichment and matrix isolation in atomic absorption spectrometry by a column containing immobilized 8-quinolinol in a flow-injections system, *Anal. Chim. Acta*, **164**: 1—10.
- [9] Michael, B. C., et al., 1980, Poly (acrylamido-doxime) resin for determination of trace metals in natural waters, *Anal. Chem.*, **52**: 2347—2350.
- [10] Riley, J. P. and Taylor, D., 1968, Chelating resins for the concentration of trace element from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **40**: 479—485.
- [11] Sturgeon, R. E., et al., 1982, Concentration of trace metals from seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈-bonded silica gel. *Talanta*, **29**: 167—171.
- [12] Schwedt, G., 1979, In topics in current chemistry, *In Instrumental Inorganic Chemistry*, Vol. 85, Springer-Verlag, New York, P. 159

A FLOW-INJECTION/ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY SYSTEM WITH C₁₈-BONDED SILICA GEL COLUMN ONLINE FOR THE CONCENTRATION AND DETERMINATION OF TRACE METALS IN SEAWATER

Zhuang Zhixia and Hong Huasheng[†]

(Analysis & Test Center, Xiamen University, Xiamen 361005)

([†]Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

Based on combination of multielement chelation by 8-hydroxyquinoline with subsequent adsorption on C₁₈-bonded silica gel following elution with methanol, a flow-injection system with online concentration is described for determination of Cu, Ni, Cd and Zn in seawater by flame atomic absorption spectrometry. Enrichment factors of 80 are obtained and the enrichment factors can be easily adjusted based on the metal content in the seawater sample. The sampling frequency can be 30 samples per hour. All operations including enrichment from seawater samples and elutions were made online so it is easy to avoid contamination. This method applied to determine Cu, Ni, Cd and Zn in seawater gives satisfactory results. The detection limits, relative standard deviations, characteristic concentration and the recovery for Cu, Ni, Cd and Zn were 0.07, 0.05, 0.02, 0.01 $\mu\text{g/L}$; 2.7, 2.8, 2.1, 2.5%; 0.30, 0.26, 0.12, 0.07 $\mu\text{g/L}$ and 102, 98, 96, 102%, respectively.

Key words C₁₈-bonded silica gel column, Online concentration flow injection analysis (FIA), Flame atomic absorption spectrometry (FAAS), Seawater, Trace heavy metal.