

腐植酸/凹凸分离富集-FAAS 测定水中的痕量镉^①蒋顶云^② 石莹莹 朱怡 陈舒

(淮阴工学院生化学院 江苏省淮安市枚乘路 1 号 223003)

摘 要 用腐植酸/凹凸固相萃取富集水中痕量镉,然后用火焰原子吸收光谱法测定。实验研究了溶液 pH 值、分离柱上样速度、洗脱剂的类型、用量、浓度、洗脱速度等因素对镉回收率的影响。在最优条件下,材料对镉的最大吸附量为 46.56mg/g,回收率为 97.8%—102.2%。该方法抗干扰能力强,可用于环境水样中痕量镉的检测。

关键词 腐植酸;凹凸棒石黏土;分离富集;火焰原子吸收光谱法;镉

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-3309-05

1 引言

镉离子(Cd^{2+})是一种生物毒性很大的重金属元素^[1], Cd^{2+} 的摄入会引起肾、肺、肝以及骨骼方面的病变^[2],因此, Cd^{2+} 含量的准确测定对于保护公众健康具有非常重要的意义。然而,水中 Cd^{2+} 浓度很低,与之共存的无机盐浓度却非常高,常规分析方法包括电感耦合等离子体-原子发射光谱法,质谱法和光度法^[3-7]都难以直接测定。为了提高分析方法的灵敏度和选择性,各种 Cd^{2+} 的分离与富集技术被广泛研究和使用,为此,本文以腐植酸(富里酸)/凹凸复合材料(FA)为分离富集材料,采用腐植酸/凹凸分离富集-FAAS 测定水中痕量镉,并对相关参数进行优化。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TAS-990 原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司);WHG-103A 型流动注射仪(北京普析通用仪器有限公司);pHS-3C 精密酸度计(上海雷磁仪器厂);微型分离柱($\varnothing 20\text{mm} \times 100\text{mm}$,上海析友分析仪器有限公司)。

NaOH 、 HCl 、 HNO_3 、丙酮及无水乙醇均为分析纯;金属镉(纯度:大于 98%,上海国药集团化学试剂有限公司);FA(实验室自制)。实验用水为去离子水(自制)。

2.2 实验方法

2.2.1 Cd^{2+} 标准储备液及工作液的制备

称取 0.2500g 高纯金属镉于 100mL 烧杯中,加入 10—15mL HNO_3 (与水体积比 1:1),盖上表面皿,加热至微沸,冷却,转液于 500mL 容量瓶中,用 0.5mol/L 的 HNO_3 定容并储存于棕色试剂瓶

① 淮安市工业支撑项目(HAG2010013)

② 联系人,电话:(0517)83591165;传真:(0517)83591165;E-mail: d. y. jiang1966@163.com

作者简介:蒋顶云(1966—),女,江苏省淮安市人,中教高级,主要从事化学合成分析研究工作。

收稿日期:2011-05-31;接受日期:2011-06-30

中,得到 0.500g/L 的储备液。取 Cd^{2+} 标准储备液用 0.5mol/L 的 HNO_3 逐级稀释得到各种浓度 Cd^{2+} 工作液。

2.2.2 仪器条件

测定波长: 228.8nm, 灯电流: 4.0mA, 光谱通带: 0.4nm, 负高压: 311.05mV, 燃气流量: 1200mL/min, 燃器高度: 5mm。

2.2.3 实验步骤

将 200mg FA 材料采用湿法装填到一“耐热、端部有 3 号砂芯、底部有旋塞”的分离柱 ($\varnothing 20\text{mm} \times 100\text{mm}$) 中,用 $\text{pH} = 6.86$ 的磷酸缓冲溶液平衡分离柱,将分离柱采用外接法装入流动注射仪中,移取一定量 Cd^{2+} 工作液,调节适当 pH 值后,缓慢上样于分离柱中,控制适当流速对 Cd^{2+} 进行分离富集。待试液上样完备后,用去离子水洗涤分离柱至流出液呈中性,选择适当洗脱液,以一定洗脱流速进行洗脱,用 FAAS 测定洗脱液中 Cd^{2+} 的含量。每次使用后,滤柱要用水、5% HNO_3 彻底洗涤,然后储存于水中等待下次使用。

3 结果与讨论

3.1 溶液酸度的选择

根据预实验研究结果显示, pH 值对 FA 空间结构和表面电位特性有较大影响,从而影响 FA 对 Cd^{2+} 的螯合吸附。实验分别将待测标准溶液 pH 调整为 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0、12.0,用“2.2”项中的实验方法进行分离、富集,测定其 Cd^{2+} 回收率,以考察不同酸度对 Cd^{2+} 分离富集的影响,结果见图 1。图 1 实验结果表明,当 pH 为 5.0,其回收率最大,故在后续处理中溶液酸度宜选择在 $\text{pH} = 5.0$ 条件下操作。此外,实验还发现 pH 在 3.0—6.0 范围内,回收率均大于 90%,可用于实际工作中 Cd^{2+} 测定。

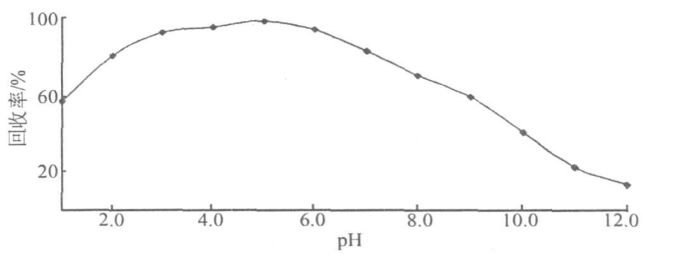


图 1 pH 对 Cd^{2+} 回收率的影响

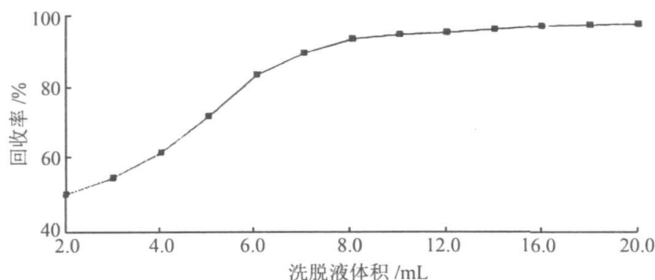
3.2 洗脱液类型、浓度、用量对解吸过程的影响

洗脱液的类型、用量、浓度对解吸过程存在很大影响。洗脱液用量少、 Cd^{2+} 回收率高,是洗脱液的理想选择。预实验中发现:在酸性条件下, Cd^{2+} 在 FA 柱上的残留相对较少,因此本实验考察了不同浓度的 HNO_3 、 HCl 的丙酮、乙醇、水溶液对 FA 柱上吸附的 Cd^{2+} 洗脱效果,结果见表 1。从表 1 的实验结果可以看出, HNO_3 、 HCl 的丙酮溶液对 Cd^{2+} 的洗脱效果较好,其中 1.5mol/L HNO_3 的丙酮溶液与 2.0mol/L HNO_3 的丙酮溶液的回收率均在 95% 以上,且其差异不显著,因此,从节约和易操作的角度考虑,宜选择 1.5mol/L HNO_3 的丙酮溶液为洗脱液。

表 1 洗脱液的类型对 Cd^{2+} 回收率的影响

洗脱液类型	回收率(%)	洗脱液类型	回收率(%)
0.5mol/L HCl 丙酮溶液	71.6	1.5mol/L HNO ₃ 丙酮溶液	96.9
1.0mol/L HCl 丙酮溶液	87.7	2.0mol/L HNO ₃ 丙酮溶液	97.1
1.5mol/L HCl 丙酮溶液	84.5	1.0mol/L HCl 乙醇溶液	77.4
2.0mol/L HCl 丙酮溶液	78.3	1.0mol/L HNO ₃ 乙醇溶液	81.9
0.5mol/L HNO ₃ 丙酮溶液	89.3	1.0mol/L HCl	83.1
1.0mol/L HNO ₃ 丙酮溶液	93.1	1.0mol/L HNO ₃	85.5

为了考察该洗脱液用量对解吸过程的影响,实验用 2.0—20.0mL 的 1.5mol/L HNO_3 丙酮溶

图 2 洗脱液的用量对 Cd^{2+} 回收率的影响

液洗脱 Cd^{2+} ，结果见图 2。图 2 的结果表明：洗脱液用量大于 8.0 mL 时，回收率升高的变化不大，故从节约时间和成本考虑，宜选择洗脱液用量为 8.0 mL。

3.3 样品与洗脱液流速对回收率的影响

固相萃取达到平衡需要一定的时间，若样品溶液流速过快，则会影响回收率。为此，本实验用 100 mL Cd^{2+} 标准溶液以 1.0—29.0 mL/min 流速上样吸附，然后用 8.0 mL 1.5 mol/L HNO_3 的丙酮溶液以 10.0 mL/min 的流速洗脱，以考察上样流速对富集效果的影响，结果见图 3。

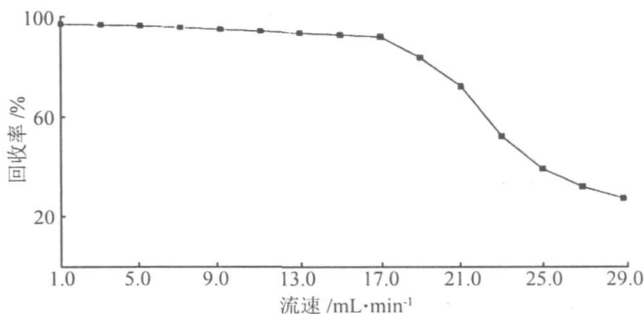
图 3 流速对 Cd^{2+} 回收率的影响

图 3 结果表明：样品流速在 1.0—17.0 mL/min 变化时，回收率基本没有变化，而流速超过 17.0 mL/min 后，回收明显不完全。因此，样品采用 17.0 mL/min 的上样流速。

此外，本实验还考察了洗脱液流速在 1.0—35.0 mL/min 变化时对 Cd^{2+} 回收率的影响，结果发现：10.0 mL/min 为最佳洗脱液流速。

3.4 样品用量对回收率的影响及富集倍数

为了考察样品用量对回收率和富集倍数的影响，实验用含有 $50 \mu\text{g}$ Cd^{2+} 的样品溶液，测定样品用量从 50—1500 mL 变化时的回收率。实验表明，在 1000 mL 范围内，回收率变化不大；大于 1000 mL，回收率迅速降低且开始小于 90%。本研究中，溶液最后体积是 10 mL，因此，其最大富集倍数为 100。

3.5 动态吸附容量、分离柱的重复性和使用寿命

按 2.2 项中的实验方法和上述优化的实验参数，对 Cd^{2+} 进行动态吸附和解吸，得 Cd^{2+} 的动态吸附容量为 46.56 mg/g 。对含 $20\text{--}80 \mu\text{g}$ 的 Cd^{2+} 工作液，重复使用 36 次，其回收率变化不显著。

3.6 方法的线性范围、检出限与精密度

配制 Cd^{2+} 分别为 0.45、0.90、1.80、2.70、5.40 mg/L 的工作液，按本方法测定 Cd^{2+} ，以吸光度 A 为纵坐标，工作液浓度 C (mg/L) 为横坐标，绘制校准曲线。得线性回归方程为： $A = 0.5224C - 0.0134$ ($r = 0.9991$)，表明：在 0.45—5.40 mg/L 的范围内，本方法线性关系良好；其检出限 ($3\sigma, n = 11$) 为 $0.99 \mu\text{g/L}$ 。对 1.80 mg/L 的 Cd^{2+} 工作液连续进样测定 6 次，得 $\text{RSD} = 1.83\%$ ，表明本方法测定 Cd^{2+} 的精密度良好。

3. 7 共存离子的影响

在实际的分析测量中痕量 Cd^{2+} 通常与其他高浓度盐分共存,故向 1.80mg/L Cd^{2+} 工作溶液中加入可能在环境中存在的一部分盐分,并按本方法测定回收率,以考察共存离子对该方法测定痕量 Cd^{2+} 的影响。结果发现,样液中存在 $0\text{—}500\text{mg/L}$ 的 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- , $0\text{—}100\text{mg/L}$ 的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} ; $0\text{—}10\text{mg/L}$ 的 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} , 将不影响“FA-FAAS”对痕量镉的测定。样品中 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 存在,无论浓度大或小,其对 FA 材料分离富集 Cd^{2+} 的回收率均影响不大。

3. 8 实际样品分析

取淮阴工学院先鸣湖(简称:先鸣湖)和洪泽湖水样,按“2.2”项中实验方法和优化的实验参数条件,对 Cd^{2+} 含量进行测定,结果见表 2。由表 2 的实验结果可知:测得先鸣湖和洪泽湖水样 Cd^{2+} 含量分别为 0.86mg/L 和 0.32mg/L ,在此基础上进行加标回收实验,得先鸣湖回收率为 97.8% , $\text{RSD}=1.43\%$ ($n=6$),洪泽湖水样回收率为 102.2% , $\text{RSD}=1.62\%$ ($n=6$),表明本实验建立的分析方法在实际分析中可行,所得结果可靠。

表 2 水样品的 Cd^{2+} 含量分析结果 (n= 6)

样品	样品中 Cd^{2+} 含量 (mg/L)	加入量 (mg/L)	Cd^{2+} 测定量 (mg/L)	回收率 (%)
先鸣湖	0.86 ± 0.19	0.45	1.30 ± 0.13	97.8
洪泽湖	0.32 ± 0.11	0.45	0.78 ± 0.24	102.2

4 结论

FA 分离富集 Cd^{2+} 的最佳工艺条件为:上样液 $\text{pH}=5.0$ 、上样流速为 17.0mL/min 、洗脱剂种类为 1.5mol/L HNO_3 的丙酮溶液、洗脱剂用量为 8.5mL 、洗脱剂流速为 10.0mL/min 。动态吸附容量为 46.56mg/g 。线性范围为 $0.45\text{—}5.40\text{mg/L}$, $r=0.9991$,检出限(3σ , $n=11$)为 $0.99\mu\text{g/L}$,相对标准偏差为 1.83% 。在一定浓度范围内,其他共存离子存在对 Cd^{2+} 的测定无影响,这些参数能满足水中痕量 Cd^{2+} 检测需要。

参考文献

[1] 魏筱红,魏泽义. 镉的毒性及其危害[J]. 公共卫生与预防医学, 2007, 18(4): 44—46.
[2] Nordberg G, Jin T, Bemard A *et al.* Low Bone Density and Renal Dysfunction Following Environmental Cadmium Exposure in China[J]. *Ambio*, 2002, 31(5): 478—481.
[3] Herzig I, Hamp I J, Docekalova H *et al.* The Effect of Sodium Huminate on Cadmium Deposition in the Organs of Chickens[J]. *Vet. Med.*, 1994, 39(9): 175—185.
[4] Zeng X, Jin R, Zhou Y *et al.* Changes of 8 Erlm Sex Hormone Levels and Mrm RNA Expression in Mts Orally Exposed to Cadmium[J]. *Toxicology*, 2003, 186(1): 109—118.
[5] 梁玉珍,李妍,高连斌. 碘化钾-乙基紫-水体系固相浮选分离镉的研究[J]. 理化检验(化学分册), 2004, 40(2): 82—83.
[6] 朱洪涛,周秋香,杨莉丽. 溶剂萃取-火焰原子吸收光谱法测定指甲中的 Cu、Zn、Fe、Cd[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2003, 23(4): 398—401.
[7] 范哲锋,郝利玲,刘秀美等. 固相萃取 ICP-AES 法测定多种微量元素的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 1999, 5(3): 171—173.

Determination of Trace Cadimium in Water by FAAS with Separation and Concentration by Fulvic Acid/ Attapulgite

JIANG Ding-Yun SHI Ying-Ying ZHU Yi CHEN Shu
(Faculty of Life Sciences and Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an, Jiangsu 223003, P. R. China)

was determined by FAAS. The influence of pH, rate of sample injection for splitter, eluent type, concentration and volume of the eluent, and flow rate etc on recovery of Cd were discussed. Under the optimum conditions, the maximum adsorption capacities of Cd(II) was 46.56mg/g, and the recovery was 97.8%—102.2%. The method has strong anti-interference capability and can be used to determine the trace lead Cd²⁺ in environmental water samples.

Key words Fulvic Acid; Attapulgit; Separation and Concentration; FAAS; Cadimium

拟向作者赠送书刊的通知

——致本刊 2011 年各期每篇论文作者的联系人

各有关联系人同志:

《光电光谱分析》、《邮票上的光谱学和化学史》等书刊是我们编辑出版的两套丛书(外一本),如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你两套又一本,或其中一套或一本(邮资自付,可用邮票支付),有意者可来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在挂号信中寄来。

联系地址:北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室《光谱实验室》编辑部,邮政编码:102100,电话:(010) 52513126,电子信箱(E-mail):gpss@chinajournal.net.cn。

《光谱实验室》编辑部

这套书刊的内容简介如下:

1 《光电光谱分析》,共 4 册,16 开,1236 页,净重 1.7kg,原价 110 元。只收邮资 11 元,含挂号费。

第 1 册:光电光谱分析原理,30 万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。原价每册 20 元。

第 2 册:光电光谱仪,70 万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构,特点,功能,软件,日常操作等。由各个公司提供材料,主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。原价每册 40 元。

第 3 册:光电光谱分析方法和应用,65 万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。原价每册 35 元。

第 4 册:附录.光电光谱分析简明手册,20 万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数,常用分析线波长,谱线和背景干扰状况,试样化学处理方法,计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写,中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。原价每册 15 元。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验,比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用,是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

2 《邮票上的光谱学和化学史》,共 4 册,16 开,658 页,净重 1.4kg,原价 200 元。只收邮资 10 元,含挂号费。

1. 邮票上的光谱学和化学史》,周开亿等编,《科学出版社》1991 年出版,16 开,158 页,附有 67 个国家和地区的彩色邮票(复印件,下同)176 枚,原价每册 10 元。

2. 邮票上的化学、光学和光谱学史》,周开亿主编,《光谱实验室》2006 年第 1 期彩色抽印本(收藏本),16 开,64 页,附有 77 个国家和地区的彩色邮票 314 枚,原价每册 30 元。

3. 邮票上的科学家——佼佼者之路》,周开亿主编,《光谱实验室》2007 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本),16 开,196 页,附有 91 个国家和地区的彩色邮票 533 枚,原价每册 70 元。

4. 邮票上的杰出科学家》,周开亿主编,《光谱实验室》2008 年第 1 期彩色抽印本(珍藏本),16 开,240 页,附有 104 个国家和地区的彩色邮票 515 枚,原价每册 90 元。

3 《数理统计在化学、光谱分析中的应用》,纳利莫夫著,余生等译,16 开,396 页,净重 270g,原价每册 10 元。只收邮资 5 元,含挂号费。