

综述与评论

固相萃取富集在原子吸收光谱分析中的应用进展

邓 勃

(清华大学化学系 北京 100084)

摘 要 固相萃取是在液-固萃取和柱液相色谱技术相结合的基础上发展起来的一种环境友好的绿色样品预处理技术。其优点是:预富集倍数大;不需使用或只使用很少量的有毒有害有机溶剂,减少了环境污染;没有液-液萃取中常出现的乳化现象,无相分离操作;能处理小体积样品,试剂消耗量小;操作简便;可使用连续流动或流动注射系统,易于实现自动化。本文介绍了近年来固相萃取分离富集技术在原子光谱分析中的应用概况,引用文献 51 篇。

关键词 固相萃取;固相微萃取;螯合萃取;纳米吸附剂;分子印迹聚合物;原子吸收光谱分析;化学修饰;分离富集
中图分类号 O657

Advances on Application of Solid Extraction Separation and Preconcentration in Atomic Absorption Spectrometry

Deng bo

(Chemistry Department, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract The solid phase extraction(SPE) is based on liquid-solid extraction and column liquid chromatography. It is a environment-friendly "green" technique for sample pretreatment. The solid phase extraction has some advantages over conventional liquid-liquid extraction. These advantages are: (1) high extraction efficiency and enrichment factor; (2) no use or only use small quantity of volatile, toxic and flammable organic solvents, thereby to reduce environmental pollution; (3) no emulsification and phase separation procedure; (4) can handle small volume sample and only consume small quantity of reagent and solvent. (5) procedure simple and fast; (6) can combine with continuous flow or flow injection system and to be easy to carry out automation. The solid phase extraction is very promising in area of separation and preconcentration of trace metal ions. In this paper, the recent developments on application of solid phase extraction in atomic absorption spectrometry were introduced and surveyed. 51 references were cited.

Key words Solid phase extraction; Solid phase microextraction; chelation extraction; Nanometer adsorbent; Molecule imprinted polymer; Atomic absorption spectrometry; Chemical modification; Separation and concentration

随着科学技术的发展,对分析方法的检出限、灵敏度和准确度提出了更高的要求,多年来虽然发展了多种先进的检测方法,如电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)等,但在分析复杂样品(如海水、沉积物、生物样品等)和测定痕量组分时,基体分离和分析物富集仍是不可避免的。液-液萃取作为有效的分离富集技术,已广泛地用于工业和分析化学中,但常规的液-液萃取处理样品量大,需使用大量的有机溶剂,由于有机溶剂的高挥发性、毒性和可燃性,造成环境污染和易引发安全事故,且有时还会遇到分相的困难,效率较低。多年来,分析工作者致力于发展快速、'绿色'萃取技术,固相萃取(Solid Phase Extraction, SPE)

是其中之一。固相萃取出现在 20 世纪 70 年代,是基于分析物在固-液两相之间的分配,是在液-固萃取和柱液相色谱技术相结合的基础上发展起来的一种绿色样品预处理技术^[1]。其优点是:预富集倍数大;不需使用或只使用很少量的有毒有机溶剂,减少了环境污染;没有液-液萃取中常出现的乳化现象,无相分离操作;能处理小体积样品,试剂消耗量小;操作简便;可使用连续流动或流动注射系统,易于实现自动化。固相萃取已在环境样品、生物样品和食品分析中得到广泛应用,但用于有机物分析居多,而用于无机痕量金属分离富集方面的文献相对较少。本文就固相萃取技术在原子光谱分析中的应用做一简要介绍和评述。

收稿日期: 2011-04-23

作者简介: 邓勃,教授,主要从事原子吸收光谱分析和分析化学计量学的教学和研究工作

1 应用

1.1 固相吸附剂直接用于固相萃取富集

1.1.1 硅胶材料用作固相萃取吸附剂

叶映雪等用 C18 固相微柱在 1,10-二氮菲 (Phen)-C18-乙醇体系内固相萃取预富 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Cd^{2+} 30s, 富集倍数分别是 32、32、19 和 22。FAAS 测定的检出限分别为 0.3、0.5、3 和 $6 \mu\text{g/L}$, RSD 分别是 3.0%、1.4%、1.1% 和 1.2%, 线性范围上限分别是 50、50、250 和 $250 \mu\text{g/L}$; 在丁二酮肟-C18-乙醇体系内固相萃取预富 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} (样品溶液中加入柠檬酸来掩蔽 Fe^{3+}) 30s, 富集倍数是 22, 检出限为 $3.0 \mu\text{g/L}$, RSD 是 1.6%, 线性范围上限是 $250 \mu\text{g/L}$; 在 1-亚硝基-2-萘酚-C18-乙醇体系内固相萃取预富 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 30s, 富集倍数分别是 20 和 48, 检出限分别为 $1.8 \mu\text{g/L}$ 和 $3.0 \mu\text{g/L}$, RSD 分别是 1.7%、2.1%, 线性范围上限都是 $250 \mu\text{g/L}$ 。分析贻贝和海水中的钴, 加标回收率分别是 98.4% 和 99.3%。分析贻贝和钢样中的钴, 结果与标准值相符^[2]。 $\text{Fe}(\text{II})$ 与 1,10-二氮菲生成带正电荷的阳离子配合物在 C18 柱上富集, $\text{Fe}(\text{III})$ 在柱上不保留。用乙醇洗脱 C18 柱上预富集的 $\text{Fe}(\text{II})$, 原子吸收光谱测定痕量 $\text{Fe}(\text{II})$ 。用 0.1mg/mL 抗坏血酸还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 为 $\text{Fe}(\text{II})$ 测定总铁含量, $\text{Fe}(\text{III})$ 含量用差值求得。富集倍数 19, 检出限为 $3 \mu\text{g/L}$, 特征浓度为 $11 \mu\text{g/L}$, 测定 $100 \mu\text{g/L}$ 铁, RSD 是 1.1%($n=10$)。测定水样中痕量 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$, 回收率为 98%~105%。浓度为 5mg/L $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 为 $\text{Fe}(\text{III})$ 引起严重干扰, 加入固体抗坏血酸, 使浓度达到 0.1mg/mL 可消除 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的干扰^[3]。

M.Kim 等提出了全自动化 FI-SPE-ETAAS 测定 Cr(VI) 和 Cr(III) 系统, 用实验室合成的具有丙胺功能基有机-无机中空多孔性固体, 将 pH 2 的样液以 2mL/min 通过体积 $7.9 \mu\text{L}$ 中空多孔性固体微柱 60s, Cr(VI) 以 HCrO_4^- 形式保留预富集。用 $75 \mu\text{L}$ 0.1mol/L 盐酸羟胺 + 1mol/L HCl 以 0.5mL/min 淋洗, 吸附的 Cr(VI) 以阳离子形式洗脱。富集倍数为 27。用热解涂层石墨管 GFAAS 测定, Cr(VI) 检出限是 1.2ng/L , RSD 是 2.5%, 线性范围是 $0.004 \sim 0.5 \mu\text{g/L}$; Cr(III) 检出限是 30ng/L , RSD 是 1.5%, 线性范围是 $0.10 \sim 10 \mu\text{g/L}$ 。分析去离子水、渗析水、矿物水和河水中的 Cr(VI), 加标回收率是 76%~104%^[4]。

干宁等建立了固相萃取-石墨炉原子吸收光谱法测定铝合金中铍的方法。在 1mL 铝合金消解溶液, 内加入 5.0mL 5.0mol/L 乙酸铵缓冲溶液 ($\text{pH}=6.0$) 与 $50 \mu\text{L}$ 的 5% 7-(2'-膦酸基-5'-羧酸) 苯偶氮-8-羟基喹啉-5-磺酸 (H_2L), H_2L 与 Be^{2+} 形成螯合物 BeL 后, 以 1.5mL/min 流经填充 300mg C18 硅烷颗粒的 ODS 柱, BeL 被保留, Al^{3+} 不被保留而除去。用 2.0mL 50% (V/V) 的甲醇水溶液洗脱并定容至 5mL , 取 $5 \mu\text{L}$ 注入石墨炉原子化器, 用标准加入法测定铍。检出限为 $0.025 \mu\text{g/L}$, 测定 $0.1 \mu\text{g/L}$ 铍, RSD=2.3% ($n=5$), 线性范围为 $0.05 \sim 16 \mu\text{g/L}$ 。测定三个铝合金标准样品中的铍含量, 测定值与标准参考值基本一致, 加标回收率在 92%~108%^[5]。

1.1.2 有机聚合物用作固相萃取吸附剂

Adriá-Cerezo 等在 Cr(III) 和 Cr(VI) 溶液中, 加入 HAc/Ac (1:10 v/v) 缓冲溶液 (pH 4-9) 和 0.1mol/L EDTA, Cr(III) 与 EDTA 形成 CrY。试液通过含 500mg 三甲胺基丙基氯强阴离子柱 (SAX), CrY 和 Cr(VI) 保留在柱上。用 0.5mol/L NaCl 淋洗, Cr(III) 比 Cr(VI) 洗脱快, 在第一份 1mL 淋洗液中测定 Cr(III), 第二份 1mL 淋洗液弃去, 第三和第四份 1mL 淋洗液中测定 Cr(VI), 不存在 Cr(III) 干扰。对 Cr(III) 和 Cr(VI), 检出限分别是 $0.4 \mu\text{g/L}$ 和 $1.1 \mu\text{g/L}$, 回收率分别是 100% 和 80%, 线性范围上限分别是 2.4 和 4.8mg/L 。RSD 是 9%。分析废水中铬形态, 结果与标准方法在 95% 置信水平没有显著性差异^[6]。Pedro 等将 $\text{pH}=10.3 \sim 10.8$ 的样品以流速 3mL/min 通过强碱性阴离子交换剂 Dowex 1X8 微柱, 亚碲酸根和碲酸根留在柱上, 用 1mol/L 乙酸淋洗, 富集倍数为 42 ± 2 。检出限 (3s) 是 7ng/L , 测定 200ng/L Te 的 RSD($n=7$) 是 5.8%, 线性范围是 $23 \sim 400 \text{ng/L}$ 。将 pH 8.6~8.9 样液和 $18 \sim 32 \text{mg/L}$ $\text{La}(\text{OH})_3$ 溶液以 3mL/min 通过 Amberlite XAD 柱, 碲与 $\text{La}(\text{OH})_3$ 共沉淀保留在 XAD-4 树脂上, 保留效率 72%。用 5% v/v 硝酸淋洗, 富集倍数为 25 ± 2 。检出限 (3s) 是 66ng/L , 测定 200ng/L Te 的 RSD($n=7$) 是 8.3%, 线性范围是 $220 \sim 1000 \text{ng/L}$ 。石墨炉测定自来水中 Te 和分析标准物质, 加标回收率是 95%~101%^[7]。García 等将 50mL 经 0.1% m/v 四甲基氢氧化铵稀释至 15% v/v (液奶), 5% m/v (婴儿奶粉) 或 4% m/v (蜂蜜) 试液, 调节 $\text{pH}=11$ 。以 1mL/min 通过 Amberlite IRA-743 阴离子交换柱, 碲定量保留在柱上。用

2mol/L HCl以0.5mL/min洗脱硼。进样10 μ L到原子化器,检出限分别是0.03 μ g/g(蜂蜜),0.04 μ g/g(婴儿奶粉)和0.08 μ g/mL(牛奶)。特征质量35pg,分析范围0.02~0.3 μ g/mL,RSD(n=10)是7%。不经固相萃取富集,进样10 μ L,以20 μ g Pd和0.5 μ g Mg为化学改进剂,直接测定蜂蜜中的硼,检出限2ng,特征质量392pg,分析范围0.3~3 μ g/mL,RSD(n=10)是2.5%^[8]。Berkkan等用GFAAS测定渗析液(溶解的总固体量达8.4%~40%)中铅,移取pH调到6.0的样品溶液,以0.5mL/min通过填充Chelex-100树脂Teflon柱。用2.0mol/L HNO₃洗脱分析物。加入50 μ g Mg(NO₃)₂化学改进剂,GFAAS测定铅,测定结果与用流动注射-氢化物发生原子吸收法(FI-HGAAS)测定结果一致^[9]。周陶鸿等将处理好的样品10%盐酸溶液以2mL/min流量通过填充Cleanert Goldax阴离子交换剂的固相萃取柱,金以AuCl₄⁻保留在柱上,用20mL 30g/L硫脲盐酸溶液定量洗脱柱上的金,用FAAS测定铜精矿、粗铜中金,加标回收率为95.7%~97.4%。大部分易挥发元素及常见金属离子以及1mg Pt、Pd、Ir、Rh、Ru、W和Mo对测定50 μ g金没有显著影响,微量的As、Sb、Bi、Pb、Ni、Zn等对测定没有影响。大部分S、C等易挥发元素焙烧时被除去,过柱后绝大部分贱金属被分离,不影响测定^[10]。

侯春芳取地下水、海水200mL,在pH 6~8,以流速8.0mL/min通过粒度为40~60目的胺基膦酸螯合树脂柱,Cu、Pb、Cd、Hg富集10~20倍。用3.0mol/L HNO₃或3.5mol/L HCl洗脱。GFAAS测定铜、铅和镉,检出限分别为0.001、0.005和0.005mg/L。测定标准样品的相对误差分别为-4.4%、1.5%和6.5%。RSD分别是6.7%、11%和8.7%。回收率分别是95.5%~98.9%、94.2%~99.0%和93.6%~96.5%^[11]。氨基异丙基]硫醇型螯合树脂(YPA₄),对贵金属有优越的吸附性能,树脂对Hg²⁺静态吸附容量是38mg/g。Hongmei Jiang将湖水样品调到pH=6.0,通过粒度为140mesh的YPA₄填充微柱,用5%(m/V)硫脲+1.0mol/L HCl能定量解吸柱上的汞。用Pd为化学改进剂,测定汞的检出限(3 σ)是0.2ng/mL,特征质量是114pg,测定10ng/mL Hg,RSD(n=5)是2.8%,测定武汉东湖水样的加标回收率是91%~105%。至少250 μ g/mL碱金属、碱土金属,4 μ g/mL的钙、镁、铜、钴、锰、镍、锌、铁、铅、镉等离子不干扰10ng/mL Hg²⁺的测定^[12]。Shige-

hiro Kagaya等制备了羧甲基化五乙烯六胺(CM-PEHA)螯合树脂,能定量回收Ag、Cd、Co、Cu、Fe、Ni、Pb、Ti、U和Zn,稀土元素,以含氧阴离子存在的Mn在pH>5,V和Mo在酸性和中性条件下有良好的亲和力。对溶液中碱金属,碱土金属Mg、Ca、Sr和Ba在pH<7不被提取。对Cd、Co、Cu、Fe、Mn、Mo、Ni、Pb、V和Zn等10元素的分离和富集的能力进行评价,在pH<5,除Mn之外所有元素能同时从含大量的Na、K、Mg、Ca、Cl⁻或硫酸根溶液如海水内提取;在pH 5~7,所有10元素(包括Mn),能从其他样品溶液中有效分离和富集。将100~500mL表面海水调到pH 4.0,其他样品调到pH 5.5,以5mL/min通过柱,所有目标元素的提取率大于89%。用0.1mol/L硝酸能定量洗脱Cd、Mn;不完全洗脱Zn、Co、Fe、Ni、Pb和V;几乎不被洗脱Cu和Mo。用3mol/L硝酸定量洗脱各元素。分析处理后的废水和表面海水,加标回收率Mn和Zn<90%,其他元素在92%~112%^[13]。

黄章杰等以甲基丙烯酸甲酯为单体,二乙烯苯与二甲基丙烯酸乙二醇酯组成复合交联剂,经聚合反应形成共聚物骨架,具有带一定极性的酯基官能团,包埋于其中的己基苯并咪唑硫醚(HBMS)萃取剂硫醚分子中带有极性基团。HBMS-Pd(II)萃合物通过苯并咪唑基上的氮原子与PdCl₄²⁻直接配位,萃合物的组成为n_{Pd(II)}:n_{HBMS}=1:2。将一定体积的Pd(II)和Pt(IV)溶液以1mL/min流过柱,当盐酸浓度为0.1mol/L时,选择性萃取Pd(II),HBMS树脂对Pd(II)的萃取率>99%,对Pt(IV)的萃取率很小,可在低盐酸浓度下实现Pd(II)与Pt(IV)的分离。Pd(II)与Pt(IV)的分离因数是2.1 \times 10³。在室温下用酸性硫脲溶液以2mL/min从HBMS树脂上反萃Pd(II),原子吸收测定钯^[14]。

1.1.3 纤维素用作固相萃取吸附剂

郑永章用微型8531纤维柱分离富集金,用2%(v/v)的王水-0.5g/L(m/v)硫脲溶液以3mL/min洗脱金,洗脱液率可达97%。测定金的RSD为2%~4%。利用FIA装置的自动时序电路进行控制。在FIA的进样速度为8mL/min、进样时间为90s时,通过分离富集使金的灵敏度提高了30倍。石墨炉测定检出限为0.0019ng/mL(绝对检出限为0.038pg),特征浓度为0.0029ng/mL(特征量为0.06pg)。方法测定下限为1 \times 10⁻⁶。分析了含10⁻⁶%的试样,RSD为2.6%(n=5)。平均回收率为

103%^[15]。Yu Muqing 等将经滤膜过滤后的现场水样,调节 pH 1.5 ~ 2.0,以流速 20-40mL/min 通过填充 0.10 ~ 0.20g 巯基棉(TCF)富集柱,离子态金吸附在柱上。再用滤膜过滤悬浮态 Au,载有悬浮态金的滤膜带回实验室于 700℃ 灰化,用饱和 NaCl 和王水消化,除去硝酸后用 1mol/L HCl 溶解残留物,再通过 TCF 柱富集。用 2mL HCl 和 1 滴 HNO₃,在沸水浴中加热 3min 溶出巯基棉吸附的金,再用 1.00mL MIBK 萃取。GFAAS 分别测定可溶态和悬浮态金。对水样, Au 的检出限是 0.02ng/L,测定 1.44ng/L Au, RSD(n=7) 是 9.4%。加标回收率是 80% ~ 95%。控制 pH 1.5 ~ 2,共存阳离子不干扰。能与金结合的共存阴离子、络合剂和有机物有干扰。溶液中任何氧化剂如 H₂O₂, HNO₃, KMnO₄ 和残留氯会破坏 TCF 的巯基,降低 TCF 吸附容量^[16]。

Per é nyi 等将蔗糖、葡萄糖、甘露醇、扑热息痛、硬脂酸 Mg、Na₂HPO₄、CaHPO₄、磷酸可待因、磷酸丙吡胺等药物溶于水,用 H₂SO₄ 调到 pH 2,以 1mL/min 流过 H⁺ 型 2,2'-亚氨基二乙酸乙酯螯合纤维素(IDAEC)微柱, Sb(III) 富集在微柱上,萃取效率是 (80 ± 5)%。Sb(V) 不形成螯合物富集。用 1.5mol/L HCl 洗脱 Sb(III),收集在自动进样器内 GFAAS 测定 Sb。富集 25 倍,检出限(3s) 是 0.18 μg/L Sb(III),测定 2 μg/L Sb(III), RSD(n=5) 是 4.6%。固相萃取无机 Sb[Sb(III) + Sb(V)] 样品,调节溶液 pH 2.5,流过填充 40mg Cl⁻ 型 2,2'-二胺基二乙胺(DEN)微柱, Sb(III) 和 Sb(V) 的萃取效率分别是 (75 ± 5)% 和 (72 ± 5)%。用 2 mol/L HCl 洗脱。分析水溶液和水样的检出限是 0.25 μg/L Sb(V)。线性范围是 1.25 ~ 5.0 μg/L Sb。50g/L 乳糖、蔗糖、葡萄糖,甘露醇和磷酸可待因的加标回收率是 95% ~ 105%,分析磷酸丙吡胺的加标回收率是 80%。分析各种水样,加标回收率是 90.0% ~ 95.2%^[17]。

1.1.4 纳米材料用作固相富集吸附剂

纳米粒子的粒径在 1 ~ 100 nm 之间,比表面积非常大,吸附容量大,对许多金属离子具有很强的吸附能力,达到吸附平衡时间短,是一种较为理想的固相萃取的吸附剂。纳米 TiO₂ 是两性氧化物,表面氧原子尚未饱和,等电点的 pH 值是 6.2。pH 值影响着纳米 TiO₂ 的表面电势 ζ,影响吸附金属离子的能力。pH 值较大时结合水中的 OH⁻,使其表面带负电荷,能吸附金属阳离子;反之,其表面带正电荷,易吸附阴离子。施踏青等在 pH 值 4.0 的 0.1 mol/L NH₄Cl 吸附介质内,纳米 TiO₂ 对 Pb²⁺ 的静

态吸附容量为 8.7mg/g,超声振荡时间 ≥ 5 min 后 Pb²⁺ 的吸附率在 90% 以上。使用 5 mL 0.1 mol/L 的 HNO₃ 可将吸附的 Pb²⁺ 完全洗脱。GFAAS 测定 Pb²⁺ 的检出限为 52 ng/L, RSD 为 4.7%(n = 10, C = 0.02 mg/L)。分析实际水样中铅回收率是 97% ~ 103%。测定 1.0 mg/L Pb²⁺, 各离子的最大允许量为 2000 倍的 Na⁺, K⁺, 1000 倍的 Ca²⁺, Mg²⁺, 200 倍的 Al³⁺, Zn²⁺, 50 倍的 Fe³⁺ 和 5000 倍的 SO₄²⁻, 2000 倍的 PO₄³⁻^[18]。孙景章等用纳米 TiO₂ 固相萃取火焰原子吸收光谱法测定工业废水中铅与镉, pH > 7.5 时, 纳米 TiO₂ 对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 有较高的萃取率。在 pH = 8.0, 试液以 1.5mL/min 通过用三种粒径(20、40、80nm) 纳米 TiO₂ 和石英砂混合物填充的石英微柱, Pb²⁺ 的回收效率分别是 100.1%、85.4% 和 71.2%, Cd²⁺ 的回收效率分别是 99.5%、61.8% 和 43.3%。用 2.0 mol/L HCl 洗脱 Cd²⁺, 用 0.5 ~ 1.0mol/L HNO₃ 洗脱 Pb²⁺。洗脱效率大于 99%。分析工业废水水样中的镉与铅, 检出限分别为 0.010 和 0.046 μg/L, RSD 分别是 2.6% ~ 11.4% 和 0.8% ~ 3.2%, 加标回收率分别是 94% ~ 101% 和 96% ~ 106%。在 20mL 20 μg/L 的分析物溶液中共存离子的最大允许量分别是 6000mg/L 的 K⁺, Na⁺, 3000mg/L Ca²⁺, Mg²⁺^[19]。

1.1.5 分子迹聚合物用作固相富集吸附剂

分子迹是集高分子合成、分子设计、分子识别、仿生生物工程等学科优势而发展起来的,是近年来正在发展的制备分子识别功能材料的新技术。用印迹技术制备的分子印迹聚合物(MIP)和离子印迹聚合物(IIP)的优点是:具有高度预定的选择性、识别性和实用性,是按照模板分子定做的,可专一地识别印迹分子或离子,从而能有效地消除共存元素和背景对目标物分析的干扰。印迹技术与固相萃取联用在痕量组分的选择性分离和预富集方面有着广阔的应用前景。邓勃对印迹聚合物在痕量金属富集中的应用进行过综述^[20]。

Liu 等用金属印迹聚合物技术制备了聚 - Cd(II)-DAAB-VP 螯合树脂, Cd(II)/Cu(II), Cd(II)/Zn(II) 和 Cd(II)/Hg(II) 的相对选择性因数分别是 51.2, 45.6 和 85.4。印迹树脂的平均最大吸附容量是 92.3 μmol/g。发展了用印迹树脂填充柱从水溶液中高选择性固相萃取和富集 Cd(II) 的方法。将 pH 6.0 样液以 0.5mL/min 流过柱, 吸附率达 95%。用 0.2 mol/L HCl 和去离子水淋洗,富集倍数是 200。FAAS 测定的检出限(3σ)

和定量限分别是 0.093 和 0.21 $\mu\text{g/L}$, 线性范围是 0.093 ~ 30 $\mu\text{g/L}$, 测定 100 mL 水样中 10 μg Cd(II), RSD(n=11) 是 3.7%。分析河流沉积物标样中 Cd(II), 干扰基体在预富集过程中几乎全被除去。印迹树脂能很好地富集含有相似化学性质的 Cu(II), Zn(II) 和 Hg(II) 基体内的 Cd(II)^[21]。用金属离子印迹聚合物技术制备了 Hg(II) 印迹和非印迹共聚物。Hg(II) 印迹共聚物的吸附容量为 205 $\mu\text{mol/g}$ 干共聚物, 是非印迹共聚物的 3.5 倍。Hg(II)/Cu(II)、Hg(II)/Zn(II)、Hg(II)/Cd(II)、Hg(II)/CH₃HgCl 和 Hg(II)/CH₃CH₂HgCl 的相对选择性因数分别是 45.5, 63.5, 55.1, 49.6 和 84.0。对其他电解质如 NaCl, KBr, KI, NaNO₃, Na₃PO₄, Na₂SO₄ 和 Mg(NO₃)₂ 的允许限比非印迹共聚物改善 10 ~ 100 倍。使用 Hg(II) 印迹共聚物柱, 开发了从稀水溶液中选择性固相萃取和富集 Hg(II) 的方法。选用 0.1 mol/L HCl + 0.5mol/L 硫脲和纯水为淋洗剂, 富集倍数达到 200。检出限和定量限对冷蒸气原子吸收光谱法 (CVAAS) 分别是 0.05 和 0.13 $\mu\text{g/L}$ (3 σ), 线性范围是 0.13 ~ 25 $\mu\text{g/L}$ 。测定 100 ml 水样内的 1.0 μg Hg(II) 的 RSD(n=11) 是 2.4%。用 Hg(II) 印迹共聚物柱有效地测定了含有与 Hg(II) 具有相似化学性质的 Cu(II)、Zn(II)、Cd(II), CH₃HgCl 和 CH₃CH₂HgCl 的基体中的 Hg(II)。分析自来水, 河水和海水中的 Hg(II), 加标回收率是 94% ~ 105%^[22]。

Lu 等以 Cd(II) 和表面活性剂胶束溴化十六烷基三甲铵 (CTAB) 为模板, 通过自水解自凝聚, 再与交联剂 (四乙氧基硅酸盐) 和功能先导物 3-(2-胺基乙胺基)-丙三甲氧硅酸盐) 在碱性介质中共凝聚和凝胶化。硅酸盐沉积在表面活性剂小管 (气孔), 在介孔材料上进行表面形成分子印迹溶胶凝胶材料 (MISGMs), 用酸浸取和乙醇萃取从吸附剂中除去 Cd(II) 离子模板, 得到网络状有机-无机杂交吸附剂, 在 Zn(II) 存在下, Cd(II) 的最大选择性系数大于 100, Cd(II)/Zn(II) 相对选择性系数大于 200。在 pH 5 ~ 6, 5min 内 Cd(II) 吸附量达到 95%。用 4 mol/L HCl 能有效地解吸 Cd(II), 用 GFAAS 测定解吸出来的 Cd(II) 和 Zn(II)。Cd(II) 回收率达 95%^[23]。Fang 等用表面印迹技术合成了新的离子印迹硫醇功能基硅胶凝胶吸附剂, 用于选择性在线固相萃取 Cd(II)。最大静态吸附容量是 284 $\mu\text{mol/g}$ 。在 Pb(II) 存在下, Cd(II) 最大选择性系数大于 220。用 0.1 mol/L HCl 能定量从微柱上洗脱

Cd(II)。以 8.8mL/min 流量负载样品 45s, 富集倍数达到 56, 检出限 (3 σ) 是 0.07 $\mu\text{g/L}$ 。在线测定 8 $\mu\text{g/L}$ Cd(II) 的 RSD(n=11) 是 0.9%, 线性范围是 0.3 ~ 64 $\mu\text{g/L}$ 。分析肌肉、米粉、茶、人发和土壤 5 个标准物质, 测定值与标准值一致。加标回收率是 97% ~ 101%。Na(I)、K(I)、Ca(II)、Mg(II)、La(III)、Co(II)、Ni(II)、Fe(III)、Zn(II)、Hg(II)、Cu(II)、Pb(II) 和 As(III) 不干扰 $\mu\text{g/L}$ 级 Cd(II) 的测定^[24]。

Say 等用分散共聚方法制备了 Cu(II)-印迹的聚(二甲基丙烯酸乙烯乙二酯-甲(基)丙烯酰胺基组氨酸/Cu(II))微球。Cu(II) 印迹微球能从金属溶液内吸附 Cu(II), 最大吸附量是 48 mg/g。Cu²⁺/Zn²⁺, Cu²⁺/Ni²⁺ 和 Cu²⁺/Co²⁺ 相对选择性系数分别是 7.4, 9.5 和 12.3。用印迹微球预富集, 检出限至少改善 1000 倍, 此方法用于海水样品富集 GFAAS 测定铜。在 pH 7.0 从 100 mL 水溶液中富集 1.0 ng/mL Cu(II), 检出限是 0.4 ng/mL, 特征浓度是 30 ng/mL。用 FI-AAS 测定, 检出限是 4.0 ng/mL, FI-ETAAS 测定的检出限是 0.017 ng/mL。测定 2.5 ng/mL Cu(II), RSD (n=7), 线性范围是 0.4 ~ 25.0 ng/mL^[25]。Wang 等用离子印迹聚合物 (IIP) 技术合成了环氧-二乙烯基三胺和甲基丙烯酸-丙烯酰胺-N,N'-亚甲基-二-(丙烯酰胺)Cu(II)-印迹渗透聚合物网状 (IPN) 凝胶。Cu²⁺ 的最大静态吸附容量是 76 mg/g, Cu²⁺/Ni²⁺ 和 Cu²⁺/Zn²⁺ 相对选择性因数分别是 1.68 和 2.54。吸附平衡和完全解吸速度快, 在 pH 5, 平衡 10 min, Cu²⁺ 吸附回收率 >95%; 用 0.5mol/L HNO₃ 淋洗, 解吸率 >97%。离子印迹凝胶吸附剂固相萃取与 AAS 联用测定实际水样中的痕量铜, 萃取 100mL 溶液中 20 ng/mL Cu²⁺, 回收率是 95% ~ 100%, 分析实际样品回收率是 98.8% ~ 103.8%。检出限 (3 σ) 是 0.5 ng/mL, RSD (n=11) 是 3.4%^[26]。

Ers z 等用合成的无水 Ni(II)-甲(基)丙烯酰胺基组氨酸络合物单体, 再与交联剂二甲基丙烯酸乙二酯反应得到 Ni(II) 印迹聚合物, 洗去 Ni(II) 后得到 Ni(II) 印迹吸附剂。Ni(II)/Zn(II), Ni(II)/Cu(II) 和 Ni(II)/Co(II) 的相对选择性系数分别是 57.3, 53.9 和 17.3。将 100 mL pH 5.0 含镍水样以 1.0 mL/min 通过 Ni(II) 印迹微球柱, 用 0.1mol/L HNO₃ 淋洗, 富集倍数达到 72.7。用 0.1 mol/L HNO₃ 和 0.1mol/L EDTA 洗脱 Ni(II), 解吸效率分别大于 96.8 和 94.3%。MIP-SPE 富集 FAAS

测定 Ni(II) 的检出限 (3s) 是 0.3 ng/mL, 线性范围是 0.3 ~ 25 ng/mL。测定 5.0 ng/mL Ni(II) 的 RSD(n=9) 是 4.1%。分析海水加标回收率是 98.2% ~ 100.1%。测定海水中的 Ni(II) 不受基体中共存离子的干扰^[27]。

辉永庆等制备了铅的分子印迹聚合物。吸附容量为 725 μg/g。在 pH 为 4.5 ~ 5.5 时, 对铅的吸附效率可达到 95%, 用 5% 的硝酸溶液解吸 10 min, 解吸效率可达 97%。对矿石样品溶液中的铅, 原子吸收光谱测定, 回收率为 107% ~ 115%, RSD 为 7.7%^[28]。采用预组装方法结合表面印迹技术合成具有双环螯合结构的铅离子的分子印迹聚合物, 对铅离子最大吸附量为 725 μg/g。应用于地表水样中痕量铅的测定, 分配系数是其它金属离子的 10 倍以上。具有良好的吸附及选择性识别能力。在 pH=4.5 时, 在 10 min 达到最大吸附及解吸能力。分析 3 个废水水样, 不加入基体改进剂用 GFAAS 测定, 显著提高了石墨炉原子吸收光谱的检出能力, 加标回收率为 90.0% ~ 96.7%^[29]。

1.1.6 生物材料用作固相富集吸附剂

曲霉菌是一种微生物, 固定在甲基丙烯酸酯共聚物 Diaion HP-2MG 树脂上, 相当亲水性。表面积是 500m²/g。Soylak 等取 150mg 干曲霉菌粉末与 1g Diaion HP-2MG 树脂混合, 用 2mL 2 次蒸馏水润湿并充分混合, 在烘箱内于 105℃ 烘 1h, 润湿和烘干操作反复进行多次, 使曲霉菌与 Diaion HP-2MG 之间紧密接触以改善固定效率。对 Cu、Pb、Zn、Fe、Ni 和 Co 的吸附容量分别是 5.7、7.1、8.5、4.9、6.8 和 4.4mg/g 树脂。将 pH 8 试液以 5mL/min 流速通过用缓冲溶液活化后曲霉菌 Diaion HP-2MG 树脂柱, Cu(II)、Pb(II)、Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Fe(III) 吸附在柱上, 用 1 mol/L HCl 以 5mL/min 洗脱吸附的金属。回收率 ≥ 95%。用 0.5 和 1 mol/L HNO₃ 以 5mL/min 流速淋洗, 能定量洗脱 Cu(II)、Zn(II)、Fe(III) 和 Co(II)。富集因数是 50。回收率 ≥ 95%。检出限 (3s, n=11) 对 Cu、Fe、Zn、Pb、Ni 和 Co 分别是 0.30、0.32、0.41、0.52、0.59 和 0.72 μg/L。RSD 是 <7%。分析河水, 苹果叶和茶叶标准物质, 证实了方法的可靠性。方法已用来分析街道尘埃, 番茄酱, 红茶等的分析, 回收率是 95% ~ 103%。通常存在于水内的离子不干扰测定^[30]。

Zou 等将 pH 6 的样液先流过小球藻微柱, 保留 Cr(III), 再流过 717 阴离子交换树脂微柱保留 Cr(VI)。小球藻柱对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附效率

分别是 99.7% 和 3%, 717 树脂对 Cr(III) 和 Cr(VI) 的吸附效率分别是 55% 和 99%。用 50 μL 0.04mol/L HNO₃ 以 5.0 μL/s 通过小球藻柱, 收集 Cr(III), 转移到石墨炉测定。洗脱 Cr(VI) 速度慢, 需往返淋洗以改善淋洗效率, 50 μL 1.0 mol/L HNO₃ 以 10.0 μL/s 通过 717 树脂柱, 淋洗液收集于储存环管, 接着以 10 μL/s 返回再次流过树脂柱, 往返重复 9 次, 淋洗物 Cr(VI) 最后转移到 ETAAS。使用 600 μL 样液, 吸附效率分别是 99.7% Cr(III) 和 99% Cr(VI), 富集倍数分别是 10.5 和 11.6。测定 Cr(III) 和 Cr(VI) 的检出限分别是 0.02 μg/L 和 0.03 μg/L, 测定 1.0 μg/L 的 RSD(n=11) 分别是 1.9% 和 2.5%。线性范围分别是 0.1 ~ 2.5 μg/L 和 0.12 ~ 2.0 μg/L。测定 2.0 μg/L 铬, 50mg/L Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 1.0mg/L Ag⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ 和 Al³⁺ 不干扰 Cr(III) 测定, 50 mg/L Cl⁻, 20 mg/L SO₄²⁻, 10mg/L CO₃²⁻ 和 PO₄³⁻, 1.0mg/L As(V), Se(VI) 和 MoO₄²⁻ 不干扰 Cr(VI) 测定。分析河水和城市自来水中的 Cr(III) 和 Cr(VI), 加标回收率分别是 102% ~ 104% 和 96% ~ 102%。分析河水、自来水的铬形态标准物质证实了方法的可靠性^[31]。

1.2 化学修饰固相萃取吸附剂

用螯合剂对固体材料进行化学修饰, 是获得固相萃取吸附剂的有效方法。化学修饰有两种方式, 一种是先将能与金属离子发生螯合反应的螯合剂负载于吸附剂上, 经化学修饰后的吸附剂再在适宜的条件下, 螯合吸附样品中的金属离子。制备化学修饰螯合吸附剂比制备化学键合螯合树脂型吸附剂要简便得多, 通常是将吸附剂浸泡在螯合剂有机溶剂内或将螯合剂有机溶剂流过填充柱, 即可制得化学修饰螯合吸附剂。此种螯合吸附剂的不足之处是吸附容量较小, 且负载的螯合剂容易流失。另一种修饰方式是先将螯合剂与金属离子反应生成螯合物, 后者再为聚合物吸附。化学修饰固相吸附剂具有高选择性, 制备简便, 实用, 是一种有发展前途的制备固相萃取吸附剂技术。

1.2.1 化学修饰硅胶吸附剂

Yamini 等用双 (2,4,4-三甲基戊基) 二硫代磷酸 (cyanex 301) 修饰的 (正) 十八烷基硅萃取柱, 选择性萃取预富集结合 GFAAS 测定了水溶液中 μg/L 水平 Bi。用 500 mg 粒度 40 μm 的 (正) 十八烷基硅装入 6 mL 注射器制成微萃取柱, 用甲

醇, 0.1 M HNO₃ 和去离子水洗微柱。再用溶解在 0.5 mL 甲醇内的 10 mg cyanex 301 溶液流过固相微柱, 对微柱进行修饰。用 0.1 mol/L HCl, 含 1 μg Bi 离子样液以 1 ~ 5 mL/min 通过微柱, Bi-cyanex301(1:1) 疏水螯合物保留在 C18 柱上。用 3 mol/L HNO₃ 能定量洗脱吸附的 Bi, 富集倍数为 20。进样 20 μL, 热解平台原子化, GFAAS 测定 Bi 的检出限 (3s) 是 0.01 ng/mL, 线性范围是 0.5 ~ 10 ng/mL。微柱能定量萃取 Bi³⁺、Pb²⁺ 和 Cu²⁺, 用 1 mol/L HCl 可定量洗脱 Pb, 1.5 mol/L HCl 洗脱 Cu²⁺, 用 3.0 mol/L HNO₃ 洗脱 Bi³⁺, 表明 Bi³⁺ >> Cu²⁺ > Pb²⁺ 与 cyanex 301 的络合物形成常数是 Bi³⁺ >> Cu²⁺ > Pb²⁺^[32]。

Tokalioğlu 等将 1g 硅胶 - 水悬浮液填充到玻璃柱内, 用 75mL 含 3.0mL 1% (w/v) 二甲基乙二醛脲 (DMG) pH 3 ~ 5 的样液通过硅胶吸附柱, 钯以 Pd(DMG)₂ 吸附在柱上, 用 1mol/L HCl 丙酮溶液洗脱保留在柱上的钯络合物。富集倍数是 75。用 FAAS 和 GFAAS 测定钯, 检出限 (3s) 分别是 1.2 μg/L 和 0.4 μg/L。用标准加入法测定废水、海水、街道尘埃和岩石中的钯, 回收率分别是 97%、96%、93% 和 101%。2500 μg/mL Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Al³⁺ 和 Fe³⁺; 5000 μg/mL Ca²⁺, 500 μg/mL Pb²⁺, 125 μg/mL Zn²⁺, 50 μg/mL Cu²⁺ 和 25 μg/mL Ni²⁺ 不干扰钯的测定^[33]。Jamali 等制备了 3-丙胺基三乙氧硅烷 (APS) 修饰的中空分子筛 (MCM-41) 吸附剂 APS-MCM-41, 再将 APS-MCM-41 悬浮于甲醇内, 加入过量噻吩-2-碳乙醛, 经回流、过滤、二氯乙烷和乙醇洗涤、乙醇索氏抽提, 制得硫代-APS-MCM-41 吸附剂。吸附剂具有活性给予原子 S 和 N。在 pH 4.0 的乙酸缓冲溶液内, 能将 100mL 水中 1.0 μg Pd²⁺ 定量萃取, 用 1.0mol/L 硫脲反萃取, 富集倍数为 100。检出限是 0.2 μg/L, RSD(n=10) 是 3.2%。线性范围是 1 ~ 1000 μg/L。分析自来水、河水和海水水样, 加入 5.0 和 10.0ng/mL 钯, 加标回收率是 97% ~ 102%。硫代-APS-MCM-41 能从高盐溶液中萃取 Pd²⁺。测定 10mL 溶液中 0.1 μg/mL Pd²⁺, 其他各种离子的允许量是: 10,000 倍 Li⁺、K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺ 和 1000 倍 Cl⁻、Br⁻、SO₄²⁻、Ag⁺、Co²⁺、Cd²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Mn²⁺、Pb²⁺、Al³⁺、Cr³⁺、Fe³⁺ 和 Pt⁴⁺^[34]。

Leticia 等在流动注射系统平行装有两根微柱: 分别填充实验室自制的分别用 3-丙胺基三乙氧基

硅烷 (APS) 和内多孔性硅石 MCM-41 功能化的内多孔性硅石, 样液以 1mL/min 流过柱, V(V) 在 pH 3 吸附在填充 APS 的微柱上, V(IV) 在 pH 5 吸附在填充内多孔性硅石 MCM-41 微柱上。用 0.1mol/L 盐酸羟胺的 0.5mol/L HCl 以 0.5mL/min 分别洗脱 V(V) 和 V(IV) 到不同容器内, 回收率分别为 95% 和 85%, 富集倍数为 10。用 GFAAS 测定 V(V) 和 V(IV) 的检出限 (3s) 分别是 0.5 和 0.6 μg/L, 特征质量分别是 23pg 和 25pg, 灵敏度分别是 0.015 和 0.013 μg/L, RSD(n=5, 50 μg/L) 分别是 1.8% 和 2.3%, 线性范围 2 ~ 100 μg/L。进样频率是 6/h。柱寿命 200 次。分析标准物质总钒测定值与标准值在 95% 水平很好一致。分析自来水、渗透水、矿物水、去离子水, 样品用 50 μg/L 加标回收 (n=3, 95% 置信水平), V(V) 和 V(IV) 的回收率分别是 94% ~ 97% 和 72% ~ 80%^[35]。

Tokman 等在注射器内, 填充 0.5g 用 3-氨基丙基三乙氧硅烷 (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NH₂ 修饰过的硅胶的甲醇悬浮液 (1mmol 硅烷 / 1g 硅胶), 在真空下除去甲醇。修饰后的硅胶吸附容量是 0.032mmol Cu/g 吸附剂。在 15s 将 5mL pH ≥ 5 的样液吸入注射器, 保持 15s (总时间 30s) 固相萃取钼、铅和镍。用水洗 1 ~ 2 次, 然后将 2.0mol/L HCl 淋洗剂吸入注射器, 解吸分析物。石墨炉原子吸收光谱测定钼、铅和镍, 检出限是 0.5ng/L, 回收率是 95% ~ 99%, 分析海水的加标回收是 > 95%, RSD 是 ± 2% ~ 3%^[36]。

1.2.2 化学修饰有机聚合物吸附剂

聚亚安酯泡沫塑料 (PUF) 是很好的固相萃取的吸附材料。PUF 可用有机和无机配位体修饰, 修饰后的 PUF 有了更广泛的应用。修饰的配位体可根据分析物和分析要求来选择。用二甲基乙二脲修饰可选择性富集镍, 用二硫代氨基甲酸修饰可同时从水中富集 As、Bi、Hg、Sb、Se 和 Sn, 用硫氰化物修饰可富集水和生物材料中的 Co, 用 2-(2-噻唑基偶氮)-对-甲酚 (TAC) 修饰可富集生物材料中的铅。金属离子先与络合剂生成络合物, 再用 PUF 萃取, 热解除去 PUF 后进行测定。1998 年第一个用 PUF 填充的微柱在线预富集系统用于生物材料中的锌的分光光度法测定, 1999 年用聚亚安酯泡沫塑料在线预富集 FAAS 测定水和生物材料中的锌。Lemos 等 PUF 的物理和化学特性、吸附过程、批分离和预富集、在线分离富集痕量金属中的应用进行了评论^[37]。王淑梅等将市售聚氨脂泡塑预先用 v(三辛

胺): $v(\text{三氯甲烷})=1:10$ 的溶液浸泡 30 min。取出挤干后,再浸入磷酸三丁脂中,待浸泡完全后,形成稳固的萃取体系。在试液内放入一块三辛胺处理过的泡塑,振荡萃取 30 min,对 $400\ \mu\text{g}$ 金的萃取率可达 99.5% 以上。在沸水浴中用 $20\ \text{g/L}$ 的硫脲加热解脱 30 min,金解脱率为 90%~101%。测定金的检出限为 $0.96 \times 10^{-12}\text{g/mL}$, $\text{RSD}(n=8)$ 为 1.2% ~ 5.8%。分析 5 个标准物质系列,测定值与标准值相符。 RSD 为 1.19%~5.79%。在 10 mL 体积中,测定 50 ng 金,共存离子允许量分别是 $100\ \mu\text{g}$ Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} ; $150\ \mu\text{g}$ Sb^{2+} ; $200\ \mu\text{g}$ Ni^{2+} , Co^{2+} ; $500\ \mu\text{g}$ Mn^{2+} ; $1000\ \mu\text{g}$ Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ; $300000\ \mu\text{g}$ Si^{2+} , $100000\ \mu\text{g}$ ClO_4^- 和 $1000000\ \mu\text{g}$ NO_3^- 能产生负干扰^[38]。

Yebra 等用浸有 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)的 Amberlite XAD-4 填充微柱,连接到流动注射系统,海水样品经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后,不需调节 pH,以 $1\ \text{mL/min}$ 流量泵入微柱, Cd-PAN 在柱上保留和预富集,盐分基体被分离。用 $1\ \text{mol/L}$ 盐酸的 10% 乙醇溶液直接淋洗到载流内,以 $3.5\ \text{mL/min}$ 喷入火焰燃烧器。测定海水中 Cd,富集倍数为 1059 时,检出限是 $3.8\ \text{ng/L}$ 。测定 $25 \sim 100\text{ng/L}$ 镉, RSD 是 4.1% ~ 6.5%。大量的碱金属和碱土金属离子以及较多量 Zn(II) 、 Al(III) 、 Fe(III) 等量的 Cu(II) 、 Mn(II) 、 Pb(II) 、 Ni(II) 、 Cr(III) 等不干扰测定^[39]。Narin 等用浸渍 PAN 的 Amborsorb 563 树脂填充在柱内,使用前用缓冲溶液预处理树脂柱。将 pH 9.0 的样品溶液以 5mL/min 通过填充柱,固相萃取水溶液中的痕量铜、镍、镉、铅、铬和钴离子。用 1mol/L HNO_3 丙酮溶液以 5mL/min 洗脱保留在柱上的金属离子。铜、镍、镉、铅、铬和钴的检出限 ($3s, n=20$) 分别是 $0.67, 0.23, 0.23, 1.4, 0.5$ 和 $0.21\ \mu\text{g/L}$, 增加样品体积,检出限还可降低一个数量级。10 次重复测定的 $\text{RSD} \leq 10\%$ 。大量 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 以及相当量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 PO_4^{3-} 等离子无干扰。方法已用于分析土耳其各地的水样,包括高含盐量的水。试样体积 $50 \sim 250\text{mL}$,回收率大于 95%^[40]。

程永华等用 8-羟基喹啉螯合 Amberlite XAD-2000 树脂固相萃取富集,火焰原子吸收法测定水中痕量铜。将 $1000\ \text{mL}$ 经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔过滤器过滤的 pH 为 6 的环境水样,以 $15\ \text{mL/min}$ 流过用 8-羟基喹啉修饰的 Amberlite XAD-2000 树脂

柱,回收率 96%。用 $2.0\ \text{mol/L}$ HNO_3 的丙酮溶液以 $10\ \text{mL/min}$ 洗脱柱上的金属螯合物,富集倍数为 100。用 FAAS 测定铜离子浓度。用于环境水样(海水、河水、深井水)中痕量铜的检测,回收率为 96% ~ 97%。大量的碱金属、碱土金属无干扰。 Al^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Se^{4+} 、 V^{5+} 各 $2.5\ \text{mg/L}$ 的硝酸盐对铜离子的回收率无明显影响^[41]。

Chwastowska 用盐酸将矿质水样或 20% 盐碱水样酸化到 pH 3.5,加入 3% APDC 溶液和 1g Diaion HP-2MG 树脂, Cr(VI) 与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)形成螯合物,吸附在树脂上,而 Cr(III) 是强烈水合的,在通常温度下与 APDC 的反应非常慢, Cr(III) 被分离。用 1mL 浓硝酸洗脱吸附在树脂上的 Cr(VI) 螯合物,在洗脱物中加入 $150\ \mu\text{L}$ 20mg/mL $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 化学改进剂,用热解涂层石墨管测定 Cr(VI)。直接由样品溶液中测定总铬,由差值计算 Cr(III) 浓度。测定 Cr(VI) 和总铬的检出限 ($3s$) 分别是 $0.03\ \mu\text{g/L}$ 和 $0.3\ \mu\text{g/L}$ 。测定 $0.14\ \mu\text{g/L}$ 和 $5.6\ \mu\text{g/L}$ 铬, RSD 分别是 9% 和 5%。Cr(VI) 的回收率是 94% ~ 100%。样液中存在还原剂, Cr(VI) 被还原到 Cr(III),会造成 Cr(VI) 回收率低^[42]。Saygi 等在 40mL 含 $0.50\ \mu\text{g}$ Se(IV) 溶液内,加入 10mL 缓冲溶液和 3.0mL APDC 溶液,将 Se(IV)-APDC 溶液以 5mL/min 通过 Diaion HP-2MG 柱, Se(IV) 在 pH 1.0 ~ 2.5 被定量吸附, Se(VI) 的萃取率 $< 10\%$ 。富集倍数最大可达到 100。用 $1\ \text{mol/L}$ HNO_3 丙酮溶液淋洗吸附在 Diaion HP-2MG 柱上的螯合物,用石墨热解平台炉测定 Se(IV) ,检出限 ($3s, n=21$) 是 $0.010\ \mu\text{g/L}$ 。 Se(IV) 回收率是 $(98 \pm 2)\%$ (95% 置信水平)。用 $4\ \text{mol/L}$ HCl 加热还原 Se(VI) 到 Se(IV) ,测定总硒, Se(VI) 由差值计算。方法用于天然水中、大蒜,洋葱,大米,小麦和榛子等微波消解液中的总硒测定。分析土壤,米粉和小麦麸质标准参考物质,相对误差和 RSD 分别小于 6% 和 10%。 Se(VI) 含量达到 $100\ \text{mg/L}$,不干扰 Se(IV) 的测定^[43]。

样品以 9.0mL/min 流过 PTFE 微球(球径 $100\ \mu\text{m}$) 填充的微柱,分析物与二硫代磷酸二乙脂(DDPA)生成螯合物吸附在微柱上,用 $50\ \mu\text{l}$ 乙醇以流速 1.8mL/min 洗脱分析物,随后用空气分隔将分析物引入石墨炉测定。GFAAS 测定与样品在顺序注射(SI)系统预富集同步进行。填充柱的预富集效率比编结反应器(KR)显著改善,装载 75mg 微球的微柱,表面积相当于 130cm 长内径 0.5mm 的 PTFE

管做成的 KR 反应器。在 4.5mL/min 负载 40s, 吸附效率达 99%, 富集倍数是 59.4。检出限是 1.3ng/L, RSD 是 1.3%; 相似内表面积的内结反应器吸附效率是 46.7%, 富集倍数是 28.0, 检出限是 1.2ng/L, RSD 是 1.5%。分析了海莴苣、河流沉积物和天然水 3 种标准物质。回收率分别是 93.1%、103% 和 86.3%。0.1mg/L Cu(II)、10mg/L Fe(III) 不干扰, 加入 0.2% 硫脲, 10mg/L Cu(II)、100mg/L Fe(III) 不干扰。10mg/L Pb(II)、Ni(II), 1mg/L Co(II)、2.3mg/L Na⁺ 和 2.0mg/L Ca(II) 不干扰测定^[44]。

2 固相微萃取

固相微萃取 (Solid phase microextraction, SPME) 是在固相萃取 (SPE) 法基础上发展起来的一种集萃取、浓缩、解吸、进样等功能于一体的新型的绿色样品前处理技术。1990 年加拿大 Waterloo 大学的学者 Arthur 和 Pawliszyn 首次发表 SPME 的论文^[45]。固相微萃取的优点是萃取相体积很小, 富集倍数高; 分析物引入检测系统的时间非常短, 改善了信噪比; 避免了通常溶剂萃取的乳化现象; 操作简便; 易于与仪器分析技术联用, 实现自动化。可对未知体积的样品直接取样, 很适合于现场应用, 可直接从周围空气、水和生产流程取样^[46]。固相微萃取已在环境、医药及食品等领域得到广泛的应用。与 ICP、AAS 等联用时, 用小体积合适溶剂洗脱无机痕量金属离子。SPME 用于无机物分析的文献比有机物分析的文献少得多, Mester 等曾对 SPME 在痕量金属形态分析的应用进行过详细的评述^[47]。

Fragueiro 等用 SPME-QTAAS 联用技术结合氯化物和氢化物衍生化测定了海产品角鲨鱼和金枪鱼中甲基汞, 移取含甲基汞试液置于 pH=3.0 的 HOAc-NaOAc 缓冲溶液中, 用硼氢化钠溶液在 20℃ 搅拌 60min 发生 CH₃HgH。或在 3% v/v HCl 溶液中于 95℃ 搅拌发生 CH₃HgCl。用石英纤维和‘固相’涂层聚二甲基硅氧烷-二乙烯基苯 (PDMS/DVB) 在样液上方分别顶空萃取汞 CH₃HgH 或 CH₃HgCl, 转移到管型蒸发器于 250℃ 热解吸 CH₃HgH 和 CH₃HgCl, 用流量 700mL/min N₂ 载气载入石英管原子化器测定。检出限 (3s, 以甲基汞计) 分别是 0.4ng/mL 和 0.06ng/mL, 线性范围上限分别是 150ng/mL 和 20ng/mL。测定 40 和 10 ng/mL 甲基汞, RSD(n=10) 分别是 6.2% 和 4.3%。与氢化物发生相比, 氯化物衍生化提高了选择性^[48]。这些作者用 SPME-QTAAS 联用技术又

检测了汽油和水中四乙基铅和甲基环戊二烯-三羰基锰 (MMT)。四乙基铅是挥发性和非极性的, 对非极性的聚二甲基硅氧烷有更大的亲和力, 在顶空扩散很快, 迅速达到萃取平衡。将 20mL 样液 (甲醇: 水 = 1:1) 在温度 20 ± 2℃ 和 1000rpm 搅拌下, SPME 纤维顶空取样 10min 后, 纤维缩回到注射器针头转移到蒸发器, 在 244℃ 解吸 1min 之后, 随 675mL/min 载气引入石英炉于 900℃ 测定 Pb217.1nm 的峰高或峰面积。检测汽油和水中四乙基铅 (TEL), 检出限是 0.43ng/mL (峰高) 和 0.23ng/mL (峰面积), 测定 10ng/mL 四乙基铅的 RSD(n=5) 是 6%, 校正曲线线性上限是 50ng/mL。Pb(II) 是非挥发的, 不被萃取^[49]。甲基环戊二烯-三羰基锰 (MMT) 代替四乙基铅作为抗震剂和非铅汽油辛烷值改进剂。MMT 是挥发性非极性化合物, 在顶空扩散快, 迅速达到萃取平衡。SPME 纤维悬于搅拌的 10 mL 汽油和水试液 (样液温度 20 ± 2℃) 上方, 顶空取样 15 min, 萃取效率达到平台。含富集物的萃取纤维转移到管型蒸发器, 于 244℃ 解吸 1min。随 2300 mL/min N₂ 载入炉温 1000℃ 的石英原子化器测定 MMT, 检出限是 0.71ng/mL (以 Mn 计), 测定 25 ng/mL Mn 的 RSD(n=6) 是 4.2%, 校正曲线线性上限是 100 ng/mL。用峰高测量分析合成汽油、无铅汽油和水样实际样品, 校正曲线法和标准加入法测定结果在 95% 置信度没有显著性差异。非挥发性组分不产生干扰。Mn(II) 不被萃取, 高至 5 μg/mL Mn(II) 不干扰^[50]。

在通常的 SPME 中, 萃取剂涂覆在纤维的外表面, 空心纤维液相微萃取 (HF-LPME) 是将萃取剂吸入空心纤维的空腔内。有机溶剂被空心纤维保护, 减慢了它在水相中的溶解速度, 允许比通常 SDME 更快的搅拌速度和更长的萃取时间。Jiang 等用 10 μL 微量注射器支持纤维, 针头插入空心纤维, 浸入有机溶剂中移取 4 μL 甲苯, 立即浸入搅拌的 pH 3.5 样液内, 从注射器压出 4 μL 甲苯进入空心纤维, 萃取 As(III)-APDC 螯合物 10min, As(V) 留在水相。将有机溶剂注入 Pd 持久化学改进剂处理过的石墨管原子化器, GFAAS 测定 As(III)。首先用 0.5% (w/v) 半胱氨酸在沸水中将 As(V) 还原 20min 到 As(III), 测定总砷, 减量法求 As(V)。富集倍数是 78, 检出限是 0.12ng/mL。测定 5ng/mL As(III), RSD(n=5) 是 8%, 线性范围是 1 ~ 50ng/mL。分析天然水和人发硝酸液中的 As(III) 和 As(V) 形态, 加标回收率是 86% ~ 109%。1 μg/mL Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II),

Cd(II), Hg(II) 和 Pb(II), 5 $\mu\text{g/mL}$ Mn(II)、Cr(VI) 和 1mg/mL K(I), Na(I), Mg(II) 和 Ca(II) 等局外离子不干扰测定^[51]。

3 结语

合适地选用吸附剂是固相萃取能否取得成功的关键因素,多种多样的固相吸附剂为发展固相萃取提供了有利的条件。用化学方法对吸附剂进行修饰可以获得性能优异而实用的固相萃取吸附剂,选用不同的螯合剂修饰固体材料,可以制备出适用于多种金属离子萃取的通用性固相萃取吸附剂,也可以制备出只适用于某一金属离子的专用吸附剂。化学修饰固相吸附剂,方法简便实用,是一种有发展前途的制备固相吸附剂技术。

分子(离子)印迹是近年来正在发展的制备分子识别功能材料的新技术,可以用来制备具有专一识别功能固相萃取吸附剂。分子(离子)印迹固相吸附剂能有效地消除样品中共存元素的干扰,是一种从稀水溶液中固相萃取金属离子的优良吸附剂。

纳米材料的比表面积非常大,吸附容量大,达到吸附平衡速度快,对许多金属离子具有很强的吸附萃取能力,是一种较为理想的固相萃取吸附剂。由于纳米材料的表面电势 ζ 依赖于溶液酸度,调节溶液的 pH,可以调控其表面电势,改善吸附金属离子的能力和吸附选择性。

固相微萃取是一种集萃取、浓缩、解吸、进样等功能于一体的新型的绿色样品前处理技术,优点是萃取相体积很小,富集倍数高,易于与仪器分析技术联用。特别适合于在现场对未知体积的样品如从周围空气、水体等直接取样。

参考文献

- 江桂斌等编著. 环境样品前处理技术. 化学工业出版社, 2004, 24-25, 74-95
- 叶映雪. 有机配合试剂在流动注射固相萃取预富集原子吸收光谱检测中的应用. 浙江师大学报(自然科学版), 2000, 23(2):176-179
- 徐光明, 叶映雪, 殷学锋等. 在线固相萃取预富集-原子吸收联用测定痕量 Fe(II) 和总铁量. 高等学校化学学报, 2000, 21(3):350-353
- M. Kim, J. Stripeikis, M. Tudino. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. Spectrochim. Acta, 2009, 64B(6):500-505
- 干宁, 王峰, 巫远招. 固相萃取-石墨炉原子吸收法光谱分析铝合金中痕量铍的研究. 分析科学学报, 2010, 26(4):183-186
- D. M. Adriá - Cerezo, M. Llobat - Estellés, A. R. Maurí - Aucejo. Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry. Talant, 2000, 51(3):531-536
- J. Pedro, J. Stripeikis, A. Bonivardiet al. Determination of tellurium at ultra-trace levels in drinking water by on-line solid phase extraction coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometer, Spectrochim. Acta, 2008, 63B(1):86-91
- I. L. Garc í a, P. Vi as, R. R. Romero, et al. Preconcentration and determination of boron in milk, infant formula, and honey samples by solid phase extraction-electrothermal atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, 2009, 64B(2):179-183
- A. Berkkan, N. Erta. Determination of lead in dialysis concentrates using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. Talanta, 2004, 64(2): 423-427
- 周陶鸿, 黄健, 田琼等. 阴离子交换固相萃取在测定铜矿和粗铜中金的应用. 冶金分析, 2010, 30(8):66-69
- 侯春芳. 胺基膦酸树脂过滤器的制备及其在 AAS、AFS 分析中的应用研究. 生命科学仪器, 2005, 3(1):32-34
- Hongmei Jiang, Bin Hu, Zucheng Jiang, et al. Microcolumn packed with YPA₄ chelating resin on-line separation/pre-concentration combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry using Pd as a permanent modifier for the Determination of trace mercury in water samples. Talanta, 2006, 70(1):7-13
- Shigehiro Kagaya, Emiko Maeba, Yoshinori Inoue, et al. A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenehexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples. Talanta, 2009, 79(2):146-152
- 黄章杰, 陈景, 谢明进. 己基苯并咪唑硫醚树脂固相萃取钡. 中国有色金属学报, 2010, 20(5):983-989
- 郑永章. 流动注射在线分离富集-石墨炉原子吸收光谱法测定氧化铅中痕量金. 分析试验室, 2000, 19(4):22-26
- Muqing Yu, Daowei Sun, Rui Huang, et al. Determination of ultra-trace gold in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry after in situ enrichment with thiol cotton fiber. Anal. Chim. Acta, 2003, 479(2):225-231
- K. Z. Per é nyi, P. Jankovics, . Sug ó r, et al. Solid phase chelating extraction and separation of inorganic antimony species in pharmaceutical and water samples for graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta, 2008, 63B(3):445-449
- 施踏青, 梁沛, 李静, 江祖成, 胡斌. 纳米二氧化钛分离富集石墨炉原子吸收光谱法测定水样中痕量铅. 分析化学, 2004, 32(11):1421-1425
- 孙景章, 王丽亚. 纳米 TiO₂ 固相萃取原子吸收光谱法测定工业废水中铅与镉. 中国环境监测, 2007, 23(6):8-10
- 邓勃. 印迹技术在痕量金属分离和富集中的应用进展. 中国无机分析化学, 2011, (1): 1-6
- Yongwen Liu, Xijun Chang, Sui Wang, et al. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns[J]. Anal. Chim. Acta, 2004, 519 (2):173-179
- Yongwen Liu, Xijun Chang, Dong Yang, et al. Highly selective determination of inorganic mercury(II) after preconcentration with Hg(II)-imprinted diazoaminobenzene vinylpyridine copolymers[J]. Anal. Chim. Acta. 2005, 538(1-2):85-91

- [23] Yun-Kai Lu, Xiu-Ping Yan. An Imprinted Organic-Inorganic Hybrid Sorbent for Selective Separation of Cadmium from Aqueous Solution. *Anal. Chem.* 2004, 76(2): 453-457
- [24] Guo-Zhen Fang, Jin Tan, Xiu-Ping Yan. An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol-Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium(II). *Anal. Chem.* 2005, 77(6): 1734-1739
- [25] Ridvan Say, Ebru Birlik, Arzu Ersöz, et al. Preconcentration of copper on ion-selective imprinted polymer microbeads. *Anal. Chim. Acta.* 2003, 480(2): 251-258
- [26] Sui Wang, Ruifeng Zhang. Selective Solid-Phase Extraction of Trace Copper Ions in Aqueous Solution with a Cu(II)-Imprinted Interpenetrating Polymer Network Gel Prepared by Ionic Imprinted Polymer technique[J]. *Microchim. Acta.* 2006, 154(1-2): 73-80
- [27] Arzu Ersöz, Ridvan Say, Adil Denizli. Ni(II) ion-imprinted solid-phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 502(1): 91-97
- [28] 辉永庆, 何小波, 邓义. 分子印迹聚合物对复杂体系中铅的分离富集. *中国工程物理研究院科技年报*, 2008, (1): 132-133
- [29] 辉永庆, 钟志京, 何小波等. 铅分子印迹聚合物合成及其在痕量测量中的应用[J]. *应用化学*, 2009, 26(6): 721-725
- [30] M. Soylak, M. Tuzen, D. Mendil, et al. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus fumigatus* immobilized Diaion HP-2MG resin for their atomic absorption spectrometric determinations. *Talanta*, 2006, 70(5): 1129-1135
- [31] A. M. Zou, M. L. Tang, J. H. Wang. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 2008, 63B(5): 607-611
- [32] Yadollah Yamini, Marzieh Chaloosi, Homeira Ebrahimzadeh. Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples. *Talanta*, 2002, 56(4): 797-803
- [33] Erife Tokaloğlu, Tülay Oymak, Şenol Kartal. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Anal. Chim. Acta.* 2004, 511(2): 255-260
- [34] M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, et al. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Talanta*, 2007, 71(4): 1524-1529.
- [35] Manuela Leticia Kim, Mabel Beatriz Tudino. Non-chromatographic determination of ultratrace V(V) and V(IV) based on a double column solid phase extraction flow injection system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2009, 79(3): 940-946
- [36] Nilgun Tokman, Suleyman Akman, Mustafa Ozcan. Solid-phase extraction of bismuth, lead and nickel from Seawater using silicagel modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, 59(1): 201-205
- [37] V. A. Lemos, M. S. Santos, E. S. Santos, et al. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - A review. *Spectrochim. Acta.* 2007, 62B(1): 4-12
- [38] 王淑梅, 蒋莉. 泡塑负载正三辛胺萃取-石墨炉原子吸收法测定痕量金. *分析实验室*, 2000, 19(4): 95-96
- [39] M. C. Yebra, A. García, N. Carro, et al. Design of a field flow preconcentration system for cadmium determination in seawater by flow-injection-atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2002, 56(4): 777-785
- [40] Ibrahim Narin, Mustafa Soylak. The uses of 1-(2-pyridylazo)2-naphthol(PAN) impregnated Amber MB3 resin on the solid phase extraction of traces Heavy Metal ions and their determinations by atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2003, 60(1): 215-221
- [41] 程永华, 李青彬. Amberlite XAD-2000 树脂固相萃取富集-火焰原子吸收法测定水中痕量铜. *化学试剂*, 2010, 32(8): 718-720
- [42] J. Chwastowska, W. Skwara, E. Sterlińska, et al. Speciation of chromium in mineral waters and salinas by solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 2005, 66(5): 1345-1349
- [43] Kadriye O. Saygi, Esra Melek, Mustafa Tuzen, Mustafa Soylak. Speciation of selenium(IV) and selenium(VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG. *Talanta*, 2007, 71(3): 1375-1381
- [44] Jianhua Wang and Elo Harald Hansen. Sequential injection on-line matrix removal and trace metal preconcentration using a PTFE beads packed column as demonstrated for the determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, 17(3): 248-252
- [45] Catherine L. Arthur, Janusz Pawliszyn. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *Anal. Chem.* 1990, 62(19): 2145-2148
- [46] 周珊, 赵立文, 马腾蛟等. 固相微萃取 (SPME) 技术基本理论及应用进展. *现代科学仪器*, 2006, (2): 86-90
- [47] Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn. Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation. *Spectrochim. Acta.* 2001, 56B(3): 233-260.
- [48] S. Fragueiro, I. Lavilla, C. Bendicho. Direct coupling of solid phase microextraction and quartz tube-atomic absorption spectrometry for selective and sensitive determination of methylmercury in seafood: an assessment of chloride and hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, 19(2): 250-254
- [49] M. S. Fragueiro, F. A. Moreno, I. Lavilla, et al. Determination of tetraethyllead by solid phase microextraction-thermal desorption-quartz furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15(6): 705-709
- [50] M. S. Fragueiro, F. A. Moreno, I. Lavilla, et al. Determination of methyl-manganese tricarbonyl by solid phase microextraction direct thermal desorption-quartz furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta.* 2001, 56B(2): 215-222
- [51] Hongmei Jiang, Bin Hu, Beibei Chen et al. Hollow fiber liquid phase microextraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of arsenic (III) and arsenic (V) in fresh waters and human hair extracts. *Anal. Chim. Acta.* 2009, 634(1): 15-21