

交联羧甲基魔芋葡甘聚糖微柱预富集-GFAAS 测定痕量铅、镉、铜的研究

陈浩¹, 沈敏¹, 薛爱芳¹, 李胜清^{1*}, 潘思轶²

1. 华中农业大学理学院化学系, 湖北 武汉 430070

2. 华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070

摘要 建立了用交联羧甲基魔芋葡甘聚糖(CCMKGM)作为微柱预富集填料, 分离富集-GFAAS测定环境水样中痕量铅、镉和铜的新方法。研究了溶液酸度、样品的流速和体积、洗脱剂的浓度和体积、共存离子等对CCMKGM微柱吸附重金属离子的影响。结果表明: 在pH为5.0~7.0的条件下, 三种重金属离子可定量吸附在CCMKGM微柱上; 采用1.0 mL 0.5 mol·L⁻¹的盐酸溶液可将吸附在CCMKGM微柱上的铅、镉和铜定量洗脱。Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺的检出限(3σ)分别为0.038, 0.000 5和0.014 μg·L⁻¹, 相对标准偏差(RSD)分别为3.5%, 9.2%和4.7%(初始浓度c_{Pb²⁺}=c_{Cu²⁺}=1.0 μg·L⁻¹, c_{Cd²⁺}=0.1 μg·L⁻¹, n=11), 富集倍数50。将该法用于环境标准样品的测定, 测得值与标准值相符。

关键词 交联羧甲基魔芋葡甘聚糖; 固相萃取; 石墨炉原子吸收; 金属离子

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1422-05

引言

铅、镉、铜等重金属是公认的有毒金属, 在实际样品中非常有必要对其进行检测。但是, 由于环境生物样品中这些重金属的含量很低, 一般低于传统方法的检出限(例如火焰原子吸收、电感耦合等离子体发射光谱等), 直接测定比较困难, 因此需要采用预富集技术^[1]。目前主要的分离富集方法有共沉淀^[2]、液-液萃取^[3]、固相萃取^[4]、浊点萃取^[5]等。其中固相萃取技术, 广泛应用于环境样品中痕量金属离子和微量有机污染物的分离与富集^[6]。

魔芋葡甘聚糖(KGM)是由葡萄糖和甘露糖(摩尔比1.6:1)以β-1,4糖苷键连接起来的高分子杂多糖^[7], 是一种性能独特、应用广泛的天然高分子。由于多糖具有可再生、可降解和可通过物理和化学作用与金属离子结合的特点, 因此国内外很多学者将天然多糖作为吸附剂, 用于痕量元素的分析。这些研究大多集中在甲壳素、淀粉及其衍生物上^[8-10]。由于KGM具有高吸水性、高膨胀性和高粘度等特点, 如果用作吸附剂, 须将其进行改性。Niu等^[11]利用KGM合成了交联羧甲基魔芋葡甘聚糖(CCMKGM), 探讨了其对重金属

的吸附性能, 提出有望作为重金属离子吸附剂。本文用CCMKGM作为微柱预富集填料, 在动态的条件下研究了溶液酸度、样品的流速和体积、洗脱剂的浓度和体积、共存离子干扰等对CCMKGM微柱吸附Pb²⁺, Cd²⁺和Cu²⁺的影响, 建立的微柱预富集-GFAAS法用于环境水样分析, 结果令人满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

TAS-986原子吸收分光光度计(配GFH-986石墨炉)(北京普析通用仪器有限责任公司), Milli-Q纯水仪(Millipore), PHS-3C型精密pH计(上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂), AL204型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司), AVATAR330型FTIR(Nicolet Thermo Electron Corporation), Finnpiptette微量移液器(上海雷勃分析仪器公司); DHL-A电脑恒流泵(上海沪西分析仪器厂)。

重金属离子储备液(高纯金属或金属硝酸盐配制)(天津市光复精细化工研究所), 使用液按要求逐级稀释, 魔芋葡甘聚糖(湖北十堰花仙子魔芋制品有限公司)。盐酸为优级

收稿日期: 2008-01-26, 修订日期: 2008-04-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20705009)和湖北省重大科技攻关项目(2006AA204A04)资助

作者简介: 陈浩, 1963年生, 华中农业大学理学院化学系教授 e-mail: hchenhao@mail.hzau.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: sqingli@mail.hzau.edu.cn

纯, 环境标准样品 (ERMs, GSBZ 50009-88, PR China), 其他试剂均为分析纯, 实验用水为 Milli-Q 水。

1.2 仪器的工作条件

波长: 铅 283.3 nm, 镉 228.8 nm, 铜 324.8 nm; 狭缝宽度 0.4 nm; 灯电流: 铅 1.5 mA, 镉 1.5 mA, 铜 2.0 mA; 测量方式: 峰高定值; 氦气出口压力: 0.4~0.5 MPa; 冷却水流量: $>1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。石墨炉升温程序见表 1。

Table 1 Graphite furnace operating conditions

Element	Dry	Ash	Atomization	Clear
Pb	110 °C 20/10 s	600 °C 10/20 s	1 800 °C 0/4 s	2 100 °C 0/3 s
Cd	110 °C 20/10 s	400 °C 10/20 s	1 500 °C 0/4 s	1 800 °C 0/3 s
Cu	110 °C 20/10 s	600 °C 10/20 s	1 800 °C 0/5 s	2 200 °C 0/2 s

Injected volume: 10 μL ; Deduct from background using deuterium lamp

1.3 CCMKGM 的合成^[11]

将 7.5 g KGM 和 50 mL 异丙醇放入装有搅拌和冷凝装置的圆底烧瓶中, 升温到 50 °C, 在搅拌条件下滴加 7.5 mL 质量分数为 50 wt% 的 NaOH 水溶液; 0.5 h 后将 8.0 mL 质量分数为 80 wt% 的一氯乙酸 (MCA) 水溶液缓慢加入, 搅拌反应 3 h 后, 降温至 40 °C, 用 50 wt% NaOH 水溶液调节 pH 值使其大于 12, 加入 7 mL 环氧氯丙烷 (ECH), 反应 2 h 后停止加热。用水洗至中性, 然后用无水乙醇冲洗数次、过滤, 在 50 °C 的真空干燥箱中烘干至恒重, 碾磨成粉末备用。

1.4 CCMKGM 分离柱的制备

将 10 mg CCMKGM 于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中浸泡约 2 h, 充分溶胀后, 在聚四氟乙烯微柱 ($10 \times 1 \text{ mm i. d.}$) 内充满水的条件下用注射器 (去掉针头) 将其缓慢、均匀地注入柱中, 玻璃棉封口, 用 Milli-Q 水从柱两端冲洗 CCMKGM 至流出液 pH 值呈中性。

1.5 实验方法

1.5.1 动态吸附实验

试液以适当的流速过 CCMKGM 微柱, 然后用 HCl 溶液洗脱。GFAAS 测定洗脱液中重金属离子的含量, 计算回收率 (每次使用前, 用 $2.0 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸洗涤, 再用 Milli-Q 水洗至中性)。

1.5.2 样品测定

取经 $0.45 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤的水样 50 mL, 以 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过柱, 然后用 2.0 mL Milli-Q 水洗涤, 再用 $1.0 \text{ mL } 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 洗脱 (洗脱流速 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)。用 GFAAS 测定其重金属离子的含量 (部分样品超过线性范围, 适当稀释后再测定)。

2 结果与讨论

2.1 CCMKGM 的表征

与 KGM 相比, CCMKGM 的红外图谱上 (图 1) 出现了一 COO^- 的非对称和对称伸缩振动峰 ($1\ 620.26$ 和 $1\ 422.58 \text{ cm}^{-1}$), 表明羧甲基已经接到 KGM 上了。 $1\ 327.16 \text{ cm}^{-1}$ 的振动光谱是由于环氧氯丙烷对 KGM 交联过程中产生

的醚键引起的。

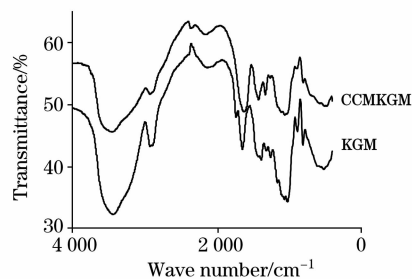


Fig. 1 FTIR spectra of KGM and CCMKGM

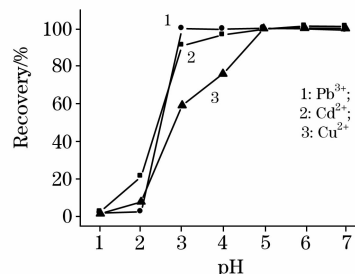


Fig. 2 Effect of pH on the recovery of metal ions

2.2 溶液 pH 值的影响

不同 pH 值的重金属离子溶液以 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速过柱, HCl 溶液洗脱, 测定, 计算回收率, 如图 2 所示。Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ 三种重金属离子定量回收 ($>95\%$) 的最佳 pH 范围分别为 4.0~7.0, 3.0~7.0 和 5.0~7.0。对上述三种重金属离子预富集方法的 pH 范围可以选择 5.0~7.0。后续条件实验中 pH 调节到 5.0, 由于最佳 pH 范围比较宽, 故实际水样分析时, 无需调节 pH 值。

2.3 试样流速的影响

在 pH 5.0 的条件下研究了不同流速 ($0.5 \sim 3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 时重金属离子在柱上的吸附性能。图 3 表明, 在 $0.5 \sim 3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速范围内均能实现定量回收。本文流速控制为 $2.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

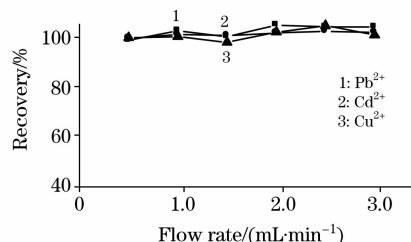


Fig. 3 Effect of flow rate on the recovery of metal ions

2.4 试液体积的影响

配制 50, 100, 500, 1 000 mL 含重金属离子 $1 \mu\text{g}$ 的水溶液, 按 1.5.1 节测量 CCMKGM 对重金属离子吸附的回收率。实验结果表明, 在 50~1 000 mL 试液体积下, 回收率都在 95% 以上。如果按照上述预富集方法, 洗脱剂用量为 1.0 mL 计算, 那么该法的富集倍数可以达到 1 000 倍。在本实验中, 选定水样体积为 50 mL。

2.5 洗脱液浓度和体积的影响

考察了 HCl 和 HNO₃ 两种洗脱液洗脱 CCMKGM 吸附的重金属离子情况。结果表明, HCl 和 HNO₃ 对三种重金属离子都具有良好的洗脱效果(>95%)。本实验选用 HCl 洗脱。在最佳流速条件下, 在 0.5~2.0 mol·L⁻¹ 浓度范围内均能实现定量回收。同时考察了不同体积的 0.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 洗脱液影响, 本文选择 1.0 mL 0.5 mol·L⁻¹ 的 HCl 来洗脱。

2.6 饱和和吸附量

将 20 mg CCMKGM 粉末加入到 50 mL 含有不同浓度(1~150 mg·L⁻¹) 的重金属离子的溶液中, 调节 pH 至 5.0, 在恒温摇床上振荡 60 min 后, 过滤, 测定滤液中剩余重金属离子的浓度。吸附量可以由方程 $Q_E = V(c_0 - c_E)/W$ 计算得到。其中, Q_E 为吸附量[mg metal ions·g⁻¹ CCMKGM], V 为溶液体积(mL), c_0 为溶液中初始的重金属离子浓度(mg·L⁻¹), c_E 为吸附平衡后溶液中重金属离子的浓度(mg·L⁻¹), W 为加入 CCMKGM 的量(g)。绘制平衡浓度与吸附量的关系曲线(图 4), 得出饱和和吸附量分别为 Pb²⁺ 198.5 mg·g⁻¹, Cd²⁺ 181.8 mg·g⁻¹ 和 Cu²⁺ 91.7 mg·g⁻¹。与其他固相萃取剂相比, CCMKGM 具有更高的吸附容量^[6, 12-15]。

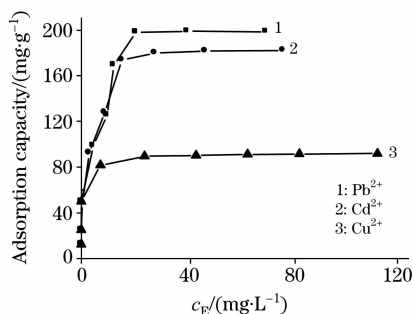


Fig. 4 Adsorption isotherm of metal ions

2.7 共存离子影响

在最佳条件下, 利用动态吸附实验方法, 考察了 Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ 和 Fe³⁺ 等共存离子对 CCMKGM 富集 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的影响。由表 2 中可以看出, 对于 0.1 mg·L⁻¹ 的上述三种待测离子, 若测定的相对误差为 ±10% 时视为不干扰分离富集, 在所选的

实验条件下, 共存离子对 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 的分离富集测定没有明显的干扰。由于实际环境水样中干扰离子的含量要低于实验值, 所以用 CCMKGM 分离富集环境水样中的 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 时, 无需考虑上述共存离子的干扰。

Table 2 Influence of coexistent ions on the determination of trace metals

Co-existence ions	Tolerance limit of ions (Co-existence ions/Metal ions, ρ)		
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺
Na ⁺ , K ⁺	5 000	1 000	5 000
Ca ²⁺ , Mg ²⁺	2 000	500	1 000
Mn ²⁺	1 000	500	1 000
Zn ²⁺	500	400	500
Ni ²⁺	500	200	500
Cr ³⁺	40	20	20
Fe ³⁺	50	40	50

Concentration of the metal ions: Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ 0.1 mg·L⁻¹; eluent: 5.0 mL of 0.5 mol·L⁻¹ HCl; flow rate of sample/eluent: 2.0/3.0 mL·min⁻¹; sample volume: 5.0 mL; pH 5.0

2.8 CCMKGM 微柱的再生性

通过对 Pb²⁺, Cd²⁺ 和 Cu²⁺ 在 CCMKGM 微柱上反复多次吸附、洗脱实验, 利用吸附剂对以上金属离子回收率的变化来考察其再生性, 经过 20 次吸附和洗脱后, CCMKGM 对三种重金属离子的回收率变化很小, 说明 CCMKGM 具有良好的再生性, 制备的分离柱可以多次重复使用。

2.9 方法的检出限和精密性

取 50 mL Mill-Q 水作为空白样品, 过柱, 洗脱, 用 GFAAS 测定三种重金属离子的空白信号。根据 IUPAC 定义, 检出限(D.L) = 3S_b/K。式中: S_b 为空白多次测得信号的标准偏差, K 为方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。得出仪器对 Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ 的检出限分别为 1.92, 0.026 和 0.68 μg·L⁻¹。该方法的富集倍数为 50, 因此, 该方法的检出限分别为 0.038, 0.000 5 和 0.014 μg·L⁻¹。相对标准偏差(RSD)分别为 3.5%, 9.2% 和 4.7% (初始浓度 c_{Pb²⁺} = c_{Cd²⁺} = 1.0 μg·L⁻¹, c_{Cu²⁺} = 0.1 μg·L⁻¹, n=11)。线性范围、回归方程、相关性系数、检出限见表 3。

Table 3 Linear range, linear equation, correlative coefficient (r) and detection limit of metal ions

Metal ions	Blank ^a	Linear regression ^b	Linear ranges/(μg·L ⁻¹)	r	Instrumental D. L./(μg·L ⁻¹)
Pb ²⁺	0.007 8±0.001 47	Y=0.002 3x+0.076 9	10~500	0.997	1.92
Cd ²⁺	0.008 2±0.000 87	Y=0.099 3x+0.015 2	0.1~10	0.999	0.026
Cu ²⁺	0.013 9±0.001 14	Y=0.005 0x+0.033 6	5~200	0.997	0.68

^an=11, ^bThe calibration was achieved with simple aqueous standards

2.10 环境水样分析及加标回收实验

为了确认该方法的可靠性, 将该法用于环境标准样品(ERMs, GSBZ 50009-88, PR China)的测定, 结果见表 4。可以看出, 测得值与标准值相符。

对自来水和湖水水样按 1.5.2 节中实验步骤测定, 并做加标回收实验, 结果见表 5。从表 5 可见, 回收率满足痕量分析要求。

Table 4 Determination of metal ions in certified reference materials($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $n=3$)

Metal ions	Found ^a	Certified
Pb ²⁺	19.84±0.48	20.2±3.7
Cd ²⁺	3.16±0.42	3.28±0.39
Cu ²⁺	9.94±0.97	10.2±1.4

^a Mean±standard deviation($n=3$)

Table 5 Determination of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ in real water samples($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $n=3$)

Metal ions	Tap water			Lake water		
	Added/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery/%	Added/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Found/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	Recovery/%
Pb ²⁺	0.0	0.54±0.06	—	0.0	1.51±0.22	—
	5.0	5.49±0.07	99	5.0	6.65±0.22	103
Cd ²⁺	0.0	0.09±0.008	—	0.0	0.13±0.005	—
	0.2	0.25±0.01	81	0.2	0.29±0.011	83
Cu ²⁺	0.0	5.18±0.12	—	0.0	2.62±0.16	—
	5.0	10.38±0.30	104	5.0	7.55±0.08	98

Lake water: South lake of Wuhan; ^a Mean±standard deviation($n=3$)

参 考 文 献

- [1] Korn M d G A, Andrade J B d, Jesus D S d, et al. *Talanta*, 2006, 69: 16.
- [2] Umashankar V, Radhamani R, Ramadoss K, et al. *Talanta*, 2002, 57: 1029.
- [3] Shan H X, Li Z J, Li M. *Microchim. Acta*, 2007, 159:95.
- [4] Pereira M D, Arruda M A Z. *Microchim. Acta*, 2004, 146: 215.
- [5] Bezerra M A, Arruda M A Z, Ferreira S L C. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2005, 40: 269.
- [6] XIE Fa-zhi, ZHANG Jun-tang, TANG Hai-ou(谢发之, 张俊唐, 唐海鸥). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2006, 34: 1429.
- [7] Li B, Xie B J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93: 2775.
- [8] QIAN Sha-hua, XIANG Luo-jing, DENG Hong-bing, et al(钱沙华, 向罗京, 邓红兵, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(3): 592.
- [9] XUE Ai-fang, CHEN Hao, LUO Xing-cai, et al(薛爱芳, 陈浩, 罗兴才, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(9): 1514.
- [10] Qian S H, Xue A F, Xiao M, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101: 432.
- [11] Niu C M, Wu W H, Wang Z, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141: 209.
- [12] Duran C, Gundogdu A, Bulut V N, et al. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 347.
- [13] Prasad K, Gopikrishna P, Kala R, et al. *Talanta*, 2006, 69: 938.
- [14] SUN Jian-min, XU Peng, SUN Han-wen(孙建民, 徐鹏, 孙汉文). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2004, 32(10): 1356.
- [15] El-Sheikh A H, Sweileh J A, Al-Degs Y S. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 604: 119.

Crosslinked Carboxymethyl Konjac Glucomannan Microcolumn Preconcentration of Trace Lead, Cadmium and Copper in Water Samples and Determination by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

CHEN Hao¹, SHEN Min¹, XUE Ai-fang¹, LI Sheng-qing^{1*}, PAN Si-yi²

1. College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

2. College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract A novel solid phase extraction technique was developed for the determination of trace lead, cadmium and copper in environmental water samples based on separation and preconcentration with a microcolumn packed with crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan (CCMKGM) prior to its determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Various influential factors on the separation and preconcentration of lead, cadmium and copper, such as the acidity of the aqueous solution, sample flow rate and volume, and eluent concentration and volume, were investigated systematically, and the optimized operation conditions were established. The analytes could be quantitatively retained by CCMKGM in the pH range of 5.0-7.0, then eluted completely with 1.0 mL 0.5 mol · L⁻¹ HCl. The detection limits (3σ) for analyte ions were 0.038 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Pb²⁺, 0.0005 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cd²⁺ and 0.014 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ for Cu²⁺ with an enrichment factor of 50, and the relative standard deviations were 3.5% for Pb²⁺, 9.2% for Cd²⁺ and 4.7% for Cu²⁺ ($c_{\text{Pb}^{2+}} = c_{\text{Cd}^{2+}} = 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $n = 11$). The proposed method was successfully applied to the determination of trace lead, cadmium and copper in environmental water samples (local tap water and lake water). In order to validate the method, the developed method was applied to the determination of lead, cadmium and copper in environmental water reference materials (ERMs, GSBZ 50009-88, P. R. China), and the results obtained were in good agreement with the certified values.

Keywords Crosslinked carboxymethyl konjac glucomannan (CCMKGM); Solid phase extraction (SPE); Graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS); Metal ions.

(Received Jan. 26, 2008; accepted Apr. 28, 2008)

* Corresponding author