

## 空气隔离法流动注射在线预富集火焰原子吸收 测定水样中的痕量铜和镉

苏耀东, 朱文颖, 覃 俐, 陈龙武

同济大学化学系, 上海 200092

**摘要** 研究了高效的在线流动注射编结反应器预富集火焰原子吸收系统直接测定水样中的痕量铜和镉。实验中将样品溶液和作为沉淀剂的氨水溶液输入编结反应器中, 产生的铜和镉的氢氧化物沉淀被吸附在反应器壁内, 然后通入一段空气流, 再用硝酸洗脱并直接输送至火焰原子化器。在 pH 5 条件下, 样品流速为  $4.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 经 90 s 预富集, 测定铜和镉的灵敏度分别提高 34 倍和 36 倍, 检测限达 1.9 和  $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对铜和镉含量分别为 30,  $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液连续测定 11 次的相对标准偏差分别为 2.3% 和 2.6%。此法用于饮用水和环境水样中痕量铜和镉的测定, 获得了满意的结果。

**主题词** 流动注射在线预富集; 火焰原子吸收光谱法; 编结反应器; 铜; 镉

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)05-0959-04

### 引言

镉被认为是高毒性金属, 它在生物机能中起到重要作用。铜是必需的微量元素, 同时也可能对动植物产生毒性<sup>[1]</sup>。水样中的镉和铜含量很低, 因此在测定时需先进行萃取、浓缩和共沉淀等预富集处理, 才能用火焰原子吸收法测定, 因为是间歇操作, 处理耗时, 操作繁琐, 易引起环境污染。

在过去 20 年中, 流动注射技术与火焰原子吸收光谱法联用被认为是代替传统石墨炉原子吸收光谱法最有效的方法。有学者采用流动注射在线预富集技术和火焰原子吸收光谱法测定铜或镉, 包括萃取<sup>[2]</sup>、柱体系<sup>[3, 4]</sup>、沉淀<sup>[5]</sup>、共沉淀<sup>[6, 7]</sup>和固相萃取<sup>[8]</sup>。编结反应器(KR)灵敏度高, 反压小, 不易堵塞, 可以长期使用, 不必定期清洗等优点。近年来, 利用 KR 代替滤器和填充柱, 在痕量元素共沉淀和螯合物吸着预富集方面的研究很多<sup>[6-8]</sup>。但 KR 在收集大量沉淀时效率较低, 而收集有机螯合物时又需要采用有机溶剂洗脱从而使流路变得复杂。

近来, 关于在线流动注射编结反应器预富集火焰原子吸收系统, 有学者提出了一个更为简便, 环保, 省时, 高效的方法, 创新性地采用空气隔离步骤分隔样品溶液和洗脱溶液, 减少了溶液间的干扰, 提高了测定灵敏度<sup>[9]</sup>。本文对此

进行了进一步的研究, 应用沉淀吸附的原理, 建立了在线流动注射(KR)预富集空气隔离步骤联用火焰原子吸收光谱测定铜和镉的痕量分析方法; 对实验条件和流动注射各项参数进行了优化, 结果证明此法准确可靠, 操作简便易行, 已成功运用于水样中痕量铜和镉的测定。另外, 康维钧等<sup>[10]</sup>也用相似的方法分析过水中的痕量镉。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

3510 型原子吸收光谱仪(安捷伦科技上海有限公司): 配有氘灯扣背景校正装置和铜、镉的空心阴极灯; 仪器工作条件: 铜和镉的测定波长分别为: 324.7, 228.8 nm; 狭缝宽度为 0.2 nm; 乙炔流量  $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 空气流量  $7.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 雾化器的提升速度为  $10.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

FIA-3110 型流动注射分析仪(北京吉大小天鹅仪器有限公司): 配有双蠕动泵及八通道注射阀; 泵的驱动、转速、时间及阀位选择均由计算机程序控制。

pHS-25 型 pH 计(上海雷磁仪器厂); 编结反应器(KR): 用长 200 cm, 内径 0.8 mm, 外径 1.8 mm 的聚四氟乙烯管打结系成外径为 15 mm 相互交联的扣结;  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的工作溶液分别由  $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的标液逐级稀释而成, 并调 pH 为 5;  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  溶液; 浓氨水, 当日稀释备用; 所有

收稿日期: 2004-12-18, 修订日期: 2005-06-02

基金项目: 国家自然科学基金(29973029)资助项目

作者简介: 苏耀东, 1947 年生, 同济大学化学系教授

试剂均为分析纯以上级别, 水为二次亚沸蒸馏水。

## 1.2 流动注射在线预富集火焰原子吸收通空气体系的流路图和操作步骤

流路图见图 1 的(a), (b), (c)。

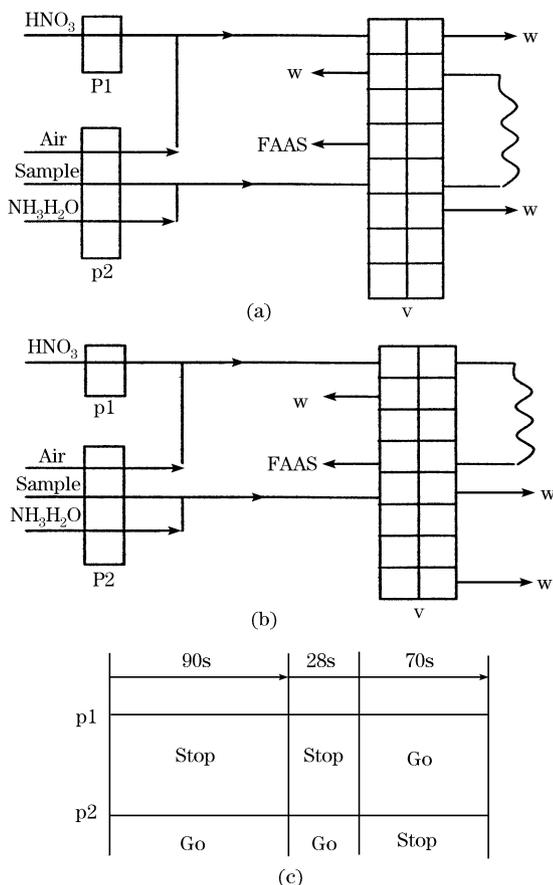


Fig. 1 FI manifold for the on-line preconcentration coupled with FAAS

操作过程:

(1) 阀门处于 Fill 位, 泵 1 停止, 泵 2 开启, 将样品溶液和作为沉淀剂的氨水溶液输入编结反应器中, 持续时间为 90 s。

(2) 阀门处于 Inject 位, 泵 1 停止, 泵 2 开启, 在编结反应器中输入一段空气流, 持续时间为 28 s。

(3) 阀门处于 Inject 位, 泵 1 开启, 泵 2 停止, 将  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液作为洗脱剂输入 KR 中, 持续时间为 10 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FI 预富集流路的设计

本文采用双泵一阀的流动注射分析仪设计了如图 1 所示的流路。在富集阶段, 样品溶液和氨水汇合在 KR 内生成了铜和镉的水解产物。富集 90 s 后, 在编结反应器中输入一段空气流, 持续时间为 28 s, 使 KR 中原有溶液排出, 从而避免洗脱时相邻相的渗透作用, 提高浓集倍率。同时输入下一测定样品, 并将原样品溶液排出, 以备下次测定。在洗脱阶段,

阀门切换,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液输入 KR 中, 将内壁上吸着的沉淀溶解洗脱并送入 FAAS 中进行测定。实验结果证明加入空气隔离步骤后, 铜和镉的富集倍数都有进一步的提高, 见表 1。

### 2.2 流动注射各参数的选择

#### 2.2.1 KR 的长度及富集时间的影响

KR 太短时沉淀反应不完全, KR 过长时内压太大影响传输, 试验证明 200 cm 长的 KR 较适合本系统。

从样品收集时间的试验结果来看, 样品收集时间达到 90 s 后, 吸光度值变化不大, 即富集倍数基本恒定, 本文中采用 90 s 为样品收集时间。

#### 2.2.2 流速对测定吸收值的影响

样品收集速度较低时, 溶液通过 KR 的离心力不足, 而速度过快则使沉淀来不及吸着, 本文试验了从  $3.3 \sim 5.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  样品流速对富集倍数的影响, 结果显示样品流速为  $4.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  效果较好。此外, 本文还比较了  $\text{HNO}_3$  流速在  $4.8 \sim 8.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的洗脱能力, 流速过快会影响测定精度, 同时考虑到洗脱剂流速与检测器提升量的匹配, 实验中选择的流速为  $6.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

### 2.3 沉淀剂种类及浓度对测定灵敏度的影响

为了避免使用置换瓶使流路复杂化, 本文采用了以  $\text{OH}^-$  为沉淀剂的沉淀吸着-溶解体系, 并比较了不同浓度下  $\text{NaOH}$  和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的沉淀效果, 试验证明氨水效果更佳。在线沉淀的 pH 值主要由样品的酸度以及氨水的浓度决定。将样品酸度控制在 pH 5 的条件下, 改变氨水浓度,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的情况分别见图 2 和图 3。同为沉淀吸附, 必须达到该离子的水解 pH 值, 但  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  均能和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  形成配位离子影响沉淀吸附, 故严格控制  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  浓度至关

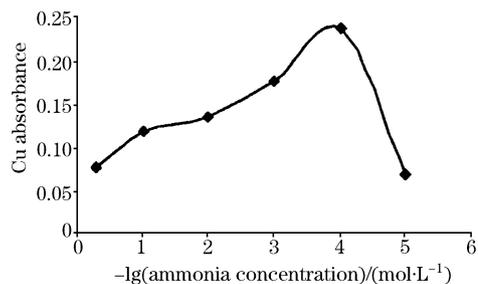


Fig. 2 Effect of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  on determination sensitivity of  $\text{Cu}^{2+}$

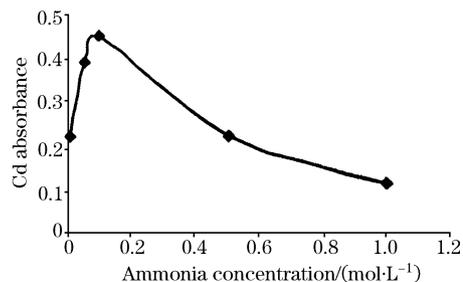


Fig. 3 Effect of  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  on determination sensitivity of  $\text{Cd}^{2+}$

重要。由图可见  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的适宜氨水浓度分别为  $0.000\ 1$  和  $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 2.4 洗脱剂种类及浓度对测定灵敏度的影响

试验了不同浓度下  $\text{HNO}_3$  和  $\text{HCl}$  的洗脱效果。结果显示：在  $0.5\sim 2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的范围内， $\text{HNO}_3$  的洗脱效果基本相同，而等浓度的  $\text{HNO}_3$  比  $\text{HCl}$  的洗脱效果好。本文选取  $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HNO}_3$  作为洗脱剂。

### 2.5 共存离子的干扰

试验表明：在  $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cu}^{2+}$  和  $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cd}^{2+}$  的溶液中加入  $5.0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}^+$ ， $0.8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{K}^+$ ， $5.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Ca}^{2+}$ ，均不会干扰测定。由上可见，该方法在样品盐分较低时有一定的抗干扰性，理论上可以适用于硬度较低的水样，如一般环境水样、自来水等。

### 2.6 灵敏度、检测限、精密度和分析速度

直接测定  $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cu}^{2+}$ ， $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cd}^{2+}$  的标准溶液，及在线预富集后测定  $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cu}^{2+}$ ， $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cd}^{2+}$  标准溶液和在线空气隔离步骤预富集后测定  $0.1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cu}^{2+}$ ， $0.05\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cd}^{2+}$  标准溶液的吸光值如表 1 所示，并由增敏系数公式<sup>[11]</sup>算出各元素的测定灵敏度提高倍数。

Table 1 Results and sensitivity of different methods

进样方式		铜	镉
直接进样	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.0	2.0
	吸光度	0.138	0.500
经 FIA 在线预富集	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.05
	吸光度	0.100	0.187
	增敏倍数 (与直接进样相比)	14	15
经 FIA 空气隔离 在线预富集	浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0.1	0.05
	吸光度	0.237	0.449
	增敏倍数 (与直接进样相比)	34	36

对  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  的标准系列溶液进行测定，绘制成如图 4，图 5 所示的铜和镉的标准曲线(工作曲线)。

流动注射在线空气隔离预富集火焰原子吸收光谱测定铜和镉的性能指数如表 2 所示。

Table 3 Copper and cadmium determination of different water samples

测定离子	项目	校池塘	护校河	自来水	某矿泉水
$\text{Cu}^{2+}$	水样值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$6.3\pm 0.1$	$4.9\pm 0.1$	$4.0\pm 0.1$	$2.2\pm 0.1$
	实测值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	7.4	5.9	4.9	3.3
	加入量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.0	1.0	1.0	1.0
	回收值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.1	1.0	0.9	1.1
	回收率/%	101.4	100.0	98.0	103.1
$\text{Cd}^{2+}$	水样值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$1.0\pm 0.02$	$0.89\pm 0.02$	$0.54\pm 0.02$	<DL
	实测值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.52	1.38	1.01	0.51
	加入量/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.50	0.50	0.50	0.50
	回收值/ $(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.52	0.49	0.47	0.51
	回收率/%	101.3	99.3	97.1	102.0

DL: Detection limit

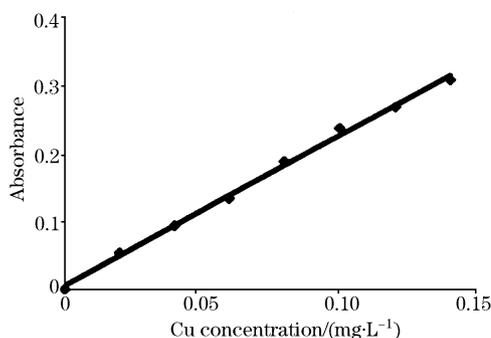


Fig. 4 Calibration function of  $\text{Cu}^{2+}$

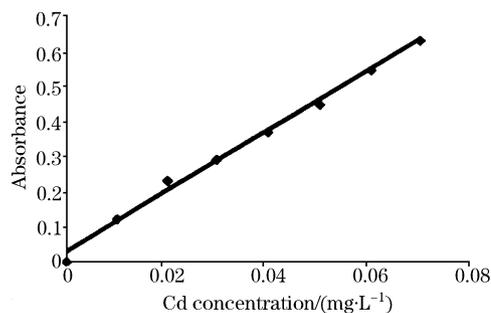


Fig. 5 Calibration function of  $\text{Cd}^{2+}$

Table 2 Analytical characteristics and performance data

元素	铜	镉
工作曲线	$A=2.203\ 6c+0.006\ 2$	$A=8.622\ 6c+0.027\ 3$
线性回归方程	$c:0\sim 0.15\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c:0\sim 0.07\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
线性回归系数	$r=0.997$	$r=0.995$
采样体积/mL	6.6	6.6
分析速度/h	20	20
分析精度 RSD/%	2.3	2.6
检出限 $3\sigma/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	1.9	0.3

注：分析精度 RSD/% 是对铜和镉含量分别为  $30, 20\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  的溶液连续测定 11 次的相对标准偏差

### 2.7 样品测定和回收率试验

我们对四份水样溶液进行了分析，其结果列于表 3。

以表 3 结果可见：回收率测定符合分析测试要求，说明此方法准确可靠。

### 3 结 语

本文研究了流动注射在线编结反应器预富集与火焰原子

吸收系统联用,采取引入空气流的方式直接测定水样中的痕量铜和镉。该方法能在较短时间内取得较高的富集倍数,是一种快速、准确、操作简便的分析方法,具有一定的应用前景和实用价值。

### 参 考 文 献

- [1] Manuel Miró, José Manuel Estela, Víctor Cerdà. *Talanta*, 2004, 63: 201.
- [2] Moreno-Cid A, Yebra M C. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, 57: 967.
- [3] CHEN Shu-yu, SUN Mei(陈树瑜, 孙梅). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2001, 21(3): 377.
- [4] GAO Yan, WANG Dong-hai, LIN Yu-bin, et al(高焰, 王东海, 林玉斌, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2003, 23(2): 383.
- [5] Yebra M C, Enriquez M F, et al. *Talanta*, 2000, 52: 631.
- [6] CHEN Heng-wu, JIN Jin-cai, WANG Yu-feng. *Analytica Chimica Acta*, 1997, 353: 181.
- [7] DONG Li-ping, FANG Zhao-lun(董立平, 方肇伦). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1994, 14(1): 85.
- [8] Cerutti S, et al. *Journal of Hazardous Materials B*, 2004, 112: 279.
- [9] YE Qiao-yun, LI Yan, JIANG Yan, et al. *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51: 2111.
- [10] KANG Wei-jun, LIANG Shu-xuan, JIA Li-hui, et al(康维钧, 梁淑轩, 贾丽辉, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(5): 792.
- [11] XU Shu-kun, FANG Zhao-lun(徐淑坤, 方肇伦). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, 1999, 27: 845.

## Determination of Trace Copper and Cadmium in Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Flow Injection On-Line Preconcentration Using Air Segmentation

SU Yao-dong, ZHU Wen-ying, QIN Li, CHEN Long-wu

Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract** The flow injection on-line preconcentration with a knotted reactor (KR) system for the determination of copper and cadmium in water by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) was described in the present paper. The precipitation preconcentration of trace copper and cadmium was achieved by on-line merging of the sample and ammonia solutions. The resultant precipitates were on-line collected by a knotted reactor (KR) without filtration, and then the authors used a process of air segmentation. A solution of  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$  was employed to dissolve the collected precipitates and to deliver the analyte into the FAAS system for on-line detection. With a sample loading flow rate of  $4.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  and a preconcentration time of 90 s, the enhancement factor was 34 (for Cu) and 36 (for Cd) as compared with the conventional FAAS method. The detection limits ( $3\sigma$ ) are found to be  $1.9$  and  $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  for copper and cadmium respectively. The precision (RSD,  $n=11$ ) was found to be  $2.3\%$  at the level of  $30.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  of Cu (II), and  $2.6\%$  at the level of  $20.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  of Cd (II). The proposed method has been successfully applied to the determination of Cu (II) and Cd (II) in water samples.

**Keywords** Flow Injection on-line preconcentration; Flame atomic absorption spectrometry; Knotted reactor; Copper; Cadmium

(Received Dec. 18, 2004; accepted Jun. 2, 2005)