

监测分析

APDC/DDDC 氟里昂萃取无焰原子吸收分光光度法测定海水中痕量重金属

李 锦 霞

(国家海洋局第三海洋研究所)

K. W. 约翰逊 黄志成

(加拿大海洋科学研究所)

目前国际上普遍认为 1975 年以前有关海水中痕量金属含量的数据不可靠,传统的含量及分布规律概念应予摒弃。准确测定海水中重金属的背景值成为海洋环境保护的重要课题。

针对海水含盐量大、重金属含量极低的特点,本工作采用了严格的洁净技术,参考了文献[1,2]的有关报道,选择了吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC)/二乙基二硫代氨基甲酸二乙基铵 (DDDC) 氟里昂 TF 萃取及稀硝酸反萃取的适宜条件,极大地降低了空白值和检出限,并应用于大洋、近岸和河口海区海水中 Cu、Pb、Zn、Cd、Fe、Co、Ni 等痕量重金属的测定。

一、实 验 部 分

1. 仪器

(1) PE-503 原子吸收分光光度计,配 HGA-400 型石墨炉及 AS-1 自动进样装置。Pb、Cd 用无极放电灯,其余为空心阴极灯。

(2) 分液漏斗 11 及 125 ml, 透明氟化乙丙烯 (FEP) 制品, 活塞为聚四氟乙烯。

(3) 器皿及其处理所用器材均为聚四氟乙烯, 聚乙烯及石英等材料制成。新塑料器皿用洗洁精清洗后, 用氯仿擦洗表面, 于 $55 \pm 5^\circ\text{C}$ 下的 5 mol HNO_3 水溶液中浸泡一周, 用水清洗后于 $55 \pm 5^\circ\text{C}$ 的 0.01 mol HNO_3 水溶液中至少浸泡一周。使用过的器皿浸泡

于 0.01 mol HNO_3 水溶液中。新石英器皿用 10% HF 浸泡 5 min 后, 洗涤程序同上。

(4) 环境化学操作在 100 级洁净实验室进行。身穿洁净服, 头戴洁净帽, 手戴聚乙烯手套。仪器间为一般空调实验室。

2. 试剂

水 自来水经反渗透系统处理后, 再经 Milli-Q 系统(粗过滤、活性炭及混合树脂处理, 最后用 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜过滤), 电阻率大于 $15 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。高纯水再经石英亚沸蒸馏器蒸馏, 用氨水调 pH 至 8, 放置 1 个月 after 使用。

酸 超纯硝酸、盐酸及醋酸用石英亚沸蒸馏器蒸馏, 贮存在 FEP 瓶中。

氨水 气体氨经一系列盛有高纯水的聚乙烯瓶吸收, 取第三瓶以后的氨水使用。或用优级纯氨水于 $48 \pm 5^\circ\text{C}$ 下等压蒸馏, 以盛有高纯水的聚乙烯瓶在冰浴中吸收。

氟里昂 TF (1,1,2-氯, 1,2,2-氟乙烷) 分析纯。使用前加入其 1% 体积的浓硝酸, 振荡 1 min, 放置 5 min, 然后用水萃取两次。

2 mol 醋酸铵溶液 用醋酸和氨水配制, 其缓冲范围为 pH 4.5 ± 0.2 。

1% APDC/DDDC 水溶液 配制后用 40 ml 氟里昂 TF 分三次萃取。此溶液可使用一周。

标准溶液 贮备液浓度 1 mg/ml, 根据需要稀释至相应浓度, 介质为 0.3 mol HNO_3 。

3. 分析步骤

表 1 无焰原子吸收测定条件

元素	波长 (nm)	灯电流 或功率	狭缝 (nm)	进样 体积 (μ l)	干 燥			灰 化			原子化			
					温度 ($^{\circ}$ C)	升温 时间 (s)	保持 时间 (s)	温度 ($^{\circ}$ C)	升温 时间 (s)	保持 时间 (s)	温度 ($^{\circ}$ C)	升温 时间 (s)	保持 时间 (s)	气流 流速 (ml/ min)
Cu	324.7	7.5mA	0.7	20	110	5	20	500	10	10	2250	0	5	0
Pb	283.3	10w	0.7	50	110	10	50	500	5	15	2300	1	6	0
Zn	213.9	7mA	0.7	10	110	5	15	900	5	15	1900	2	5	50
Cd	228.8	5w	0.7	20	110	5	20	380	5	10	2000	1	5	90
Fe	248.3	20mA	0.2	20	110	5	20	700	5	5	2000	0	5	50
Co	240.7	7mA	0.7	25	110	10	30	1000	10	15	2500	0	5	0
Ni	232.0	20mA	0.2	20	110	10	20	900	5	10	2500	0	5	0

将 20ml 氟里昂 TF 加入 1 l 分液漏斗中,称取 100—500g 海水样品(视样品中重金属含量定),再加入 0.5—1.0ml 2mol 醋酸铵缓冲溶液,摇匀,最后加入 0.5—1.0 ml 1% APDC/DDDC 溶液,摇动 2.5 min,静置 15 min,将有机相转入 125ml 分液漏斗中(勿将海水带入)。再加 10 ml 氟里昂 TF 于样品分液漏斗中,摇动 0.5min,静置 5min,有机相合并至小分液漏斗中。加入 0.2ml 浓 HNO_3 于有机相中,振荡 0.5min,放置 5min,加入 10ml 水,振荡 0.5min,放置 30min,将水相转移至 30ml 塑料瓶中,待测定。

无焰原子吸收分光光度测定按 PE-503 及 HGA-2100 型石墨炉原子化器仪器操作规程进行。采用氘灯校正背景,使用标准曲线法,以峰高值计量。测定条件选择如表 1。

二、结果与讨论

1. 萃取酸度

用盐酸、醋酸及氨水分别调节一系列过滤海水,加入混合标准溶液后萃取测定。从图 1 可以看出,同时适合于这七种元素的萃取 pH 范围为 3.5—6.0。采用 2mol 醋酸铵调节 pH 至 4.5 ± 0.5 ,萃取效果良好。pH 大于 6.0 由于氢氧化物的形成,使 Fe、Pb 的结果偏低;pH 值小于 3.5,某些金属螯合物不稳

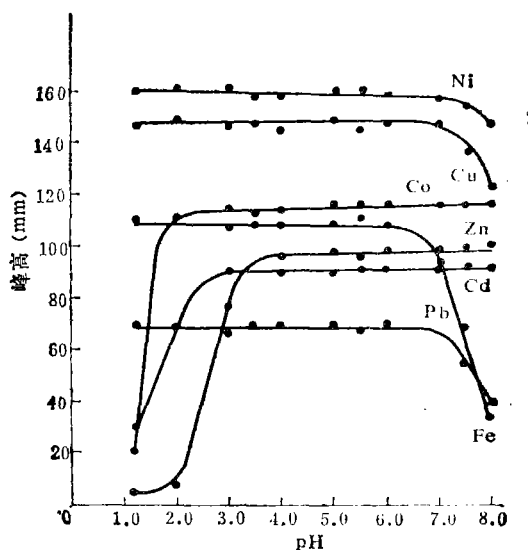


图 1 溶液 pH 值对萃取的影响

定,萃取效果不好。

2. 萃取次数

分别对海水及添加标准海水样品进行萃取,第一次用 20ml 氟里昂,振摇 2.5min;以后相继用 10ml 氟里昂,振摇 0.5min。海水及添加标准海水样品结果基本一致。从表 2 数据可见,萃取两次回收率达 97% 以上。

3. APDC/DDDC 用量

在添加标准曲线最高点的混合标准溶液的海水中,分别加入 0.5、1.0、2.0 ml 1% APDC/DDDC 溶液。测定结果基本一致,对

表 2 萃取次数对回收率之影响(%)

元 素	萃 取 次 序			
	1	2	3	4
Cu	91	9	0	0
Pb	88	9	3	0
Zn	90	7	2	1
Cd	91	6	2	1
Fe	90	10	0	0
Co	87	12	1	0
Ni	84	13	2	1

表 3 盐分对萃取的影响(峰高比)

盐度(‰)	Cu	Pb	Zn	Cd	Fe	Co	Ni
0	100	100	100	100	100	100	100
6.6	100	94	88	89	105	100	101
13.1	99	94	92	90	107	89	94
23.0	92	100	92	92	98	92	98
32.8	101	90	91	93	106	93	106

表 4 空白值与检出限 (ppb)

	试剂空白值	方法空白值	检 出 限
Cu	<0.0003	0.0006±0.0022	0.007
Pb	<0.001	0.001±0.001	0.004
Zn	<0.010	0.040±0.023	0.11
Cd	<0.00010	0.00014±0.00034	0.001
Fe	<0.030	0.074±0.020	0.13
Co	<0.0020	0.0046±0.0006	0.006
Ni	<0.010	0.015±0.005	0.03

大洋海水加 0.5 ml 络合剂, 对近岸及河口海水可加 1ml.

4. 反萃取

金属螯合物在有机相中只能稳定数十小时, 反萃入水相后可稳定数月, 稀酸溶液比有机溶剂更适于无焰原子吸收测定. 反萃取分

表 5 方法精密度

样 品	元素	单次分析结果 (ppb)					平均值 (ppb)	标准偏差 (ppb)	变异系数 (%)
加拿大西海岸海水	Cu	0.103	0.098	0.101	0.101	0.110	0.103	0.005	5
	Pb	0.006	0.005	0.005	0.004	0.005	0.005	0.0007	14
	Zn	0.56	0.59	0.63	0.69	0.57	0.61	0.052	9
	Cd	0.033	0.030	0.031	0.035	0.027	0.031	0.003	10
	Fe	0.25	0.25	0.26	0.23	0.27	0.25	0.015	6
	Co	0.060	0.054	0.054	0.058	0.054	0.056	0.003	5
	Ni	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23	0.23	0.004	2
厦门港海水	Cu	0.28	0.23	0.26			0.26	0.021	8
	Pb	0.010	0.013	0.012			0.012	0.0015	13
	Zn	0.51	0.45	0.55			0.50	0.050	10
	Cd	0.011	0.010	0.013			0.011	0.0015	15
	Fe	0.34	0.38	0.32			0.35	0.03	9
	Co	0.009	0.009	0.010			0.009	0.0006	7
	Ni	0.15	0.16	0.18			0.16	0.012	8

表 6 海水分析结果比较 (ppb)

元 素	本 方 法	IDMS
Pb	0.005 ± 0.0007	0.0040 ± 0.0001
Zn	0.61 ± 0.052	0.543 ± 0.006
Cd	0.031 ± 0.003	0.0300 ± 0.0001

表 7 NASS-1 标样分析 (ppb)

	参 比 值	测 得 值
Cu	0.099 ± 0.010	0.120
Pb	0.039 ± 0.006	0.026
Zn	0.159 ± 0.028	0.156
Cd	0.029 ± 0.004	0.030
Fe	0.192 ± 0.036	0.204
Co	0.004 ± 0.001	0.006
Ni	0.257 ± 0.027	0.220

两步进行：加入浓硝酸破坏金属螯合物；加水后使金属反萃入水相。试验表明下列条件对测定结果无明显影响：反萃取酸度范围

0.15—0.60mol HNO₃；加酸后至加水时间间隔 5—60min；加水后摇动 15s 至 10min；加水后至分相时间 10—120 min。甚至可在

50ml 聚乙烯瓶中进行反萃,不分相保存,待测定时取水相进行测定,也可得到良好的结果。

5. 盐度影响

在相应配比的水与海水混合液中,加入一定量的混合标准溶液。所用海水(盐度 32.8‰)系过滤后经萃取两次的水。若以纯水溶液中某元素的峰高值为 100,则不同配比的海水的相应峰高值见表 3。盐分对萃取影响不大。

6. 空白值及方法检出限

以经萃取提纯之海水为样品,按样品分析步骤进行,测得试剂空白值。以高纯水为样品,测得方法空白值。空白测定 10 次。检出限按方法空白值的 3 倍标准偏差与方法平均空白值之和计算,见表 4。

7. 精密度

对加拿大西海岸海水和厦门港海水过滤后进行分析,结果见表 5。变异系数除 Pb、Cd 在浓度很低时为 $\pm 15\%$ 外,其余均优于 $\pm 10\%$ 。

8. 准确度

为考核方法的准确度,采用了三种检查方法:回收率试验;本方法与质谱同位素稀释法(IDMS)之结果比较,分析标准样品。

(1) 回收率

比较未经萃取的标准曲线与经过萃取的工作曲线之斜率,计算出各元素的回收率。Cu 为 90%; Pb 95%; Zn 85%; Cd 92%; Fe 102%; Co 95%; Ni 90%。

(2) 与 IDMS^[3] 分析结果比较

(上接第 86 页) 全部损失费用约为赔款金额的 5—10 倍。1980 年台湾省由于大气污染造成的农业经济损失约 0.85—1.7 亿元(台币)。

根据我们粗略的分项估算,目前我国每年因大气污染减产粮食约 30 亿斤,经济损失约 15—17 亿元。

参 考 文 献

[1] Newmann, H. H., *Agricultural Meteorology*

对同一样品分别用本方法和 IDMS 分析,所得数值基本一致,见表 6。

(3) 标样 NASS-1 分析

对加拿大国家研究委员会化学部制备的海水痕量金属标准样品 NASS-1 进行了分析,所得结果与参比值符合尚好,见表 7。

三、 结 论

以 APDC/DDDC 络合、氟里昂 TF 萃取、无焰原子吸收测定的方法适合于测定大洋、近岸和河口海水中痕量 Cu、Pb、Zn、Cd、Fe、Co、Ni 等重金属,方法空白值分别为 0.0006、0.001、0.04、0.00014、0.074、0.005 和 0.015 ppb,方法检出限分别为 0.007、0.004、0.11、0.001、0.13、0.006 和 0.03 ppb,操作简便、快速,精密度优于 $\pm 15\%$,准确度好。采用反萃取后,金属元素稳定时间长,便于运输和贮存。

控制沾污是进行 ppb 以下痕量元素分析的关键。采用洁净实验室或洁净操作台,严格水和试剂的纯化,严谨地选择和处理器皿,发展无沾污试样处理技术是准确进行海水中痕量金属分析的重要保证。

参 考 文 献

- [1] Danielson, L. G. et al., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47 (1978).
- [2] Danielson, L. G. et al., *Anal. Chim. Acta*, **144**, 183 (1982).
- [3] Stukas, V. J. and Wong C. S., *Mar. Chem.*, **12**, 133 (1983).
- [4] C.A.G.M. Report, **9**, 5—6 (1982).
- [2] 《光明日报》, 1985 年 6 月 15 日第 4 版。
- [3] 植物生态学译丛(第二集), 24 页, 科学出版社, 1975 年。
- [4] 国家统计局编, 中国统计年鉴, 1983 年。
- [5] 国家统计局编, 中国统计年鉴, 1985 年。
- [6] 郎咸白, 环境科学(台湾省), **2**(2), 10(1982)。
- [7] Guderian, R., *Air Pollution*, p. 95, Springer-Verlag, New York, 1977.