

# 液膜富集火焰原子吸收法测定水中痕量镉

李龙泉 陈树榆\* 吴纯德 林淑钦\* 李亚栋

(中国科学技术大学十二系,合肥 230026)

**摘要** 研究表面活性剂、流动载体、内相解吸剂、外相酸度、液体石蜡和油内比等因素对分离富集镉的影响,且考察其膜的溶胀程度和破乳难易。确定了 Span80-P204-煤油-HCl 液膜体系的最佳组成及富集条件。分 4 批处理料液,富集倍数达 80 以上,回收率在 97% 以上,且选择性好。与火焰 AAS 法组合可测定 ppb 级的镉。本法灵敏度高准确度高。

**关键词** 镉,液膜,富集,火焰原子吸收法。

镉是对人体有害的重金属元素之一,是环境监测的重要项目。天然水域中的镉的含量甚低,必须高倍数富集后才能用火焰原子吸收法测定。作为简便、快速,选择性好及富集倍数高的液膜分离技术,广泛用于许多领域,近年来,它已被用于分析化学中作为分离富集的手段<sup>[1,2]</sup>。关于液膜处理含镉废水工作已见诸文献<sup>[3-5]</sup>。但将液膜法用于痕量镉的分离富集,尚未见报道。本文用液膜法对天然水和自来水中镉进行富集后,再利用火焰原子吸收法测定,取得了令人满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) IL951 型原子吸收分光光度计及 Cd 空心阴极灯。

(2) D40-2F 型电动搅拌机。

(3) Hy-31 型电热恒温水浴锅。

(4) 制乳器和提取器(自制)。

(5) 离子交换纯水器。

(6) SZC-20A 手持数字转速表。

(7) Span80, P204, P507, 液体石蜡(A. R.), 盐酸(G. R.), 磺化煤油, 镉标准储备液(99.999% 镉粉配制), 醋酸钠(A. R.), 醋酸(A. R.)。

### 1.2 实验条件和方法

#### 1.2.1 制乳

取一定量的 Span80, P204, 液体石蜡和磺化煤油于制乳器中,在搅拌条件下,将 HCl 溶液慢

慢加到制乳器中的膜相溶液中,加完后在 3000r/min 左右转速下搅拌 15min,制成乳状液膜。

#### 1.2.2 提取

在提取器中加入一定体积已调好酸度的含镉外相料液,用 SZC-20A 测定搅拌速度并控制在 200r/min 左右,室温下,滴加一定量液膜,提取 8min。

#### 1.2.3 破乳

提取后静置分层,准确测出外水相体积,以便计算乳状液的溶胀程度。将负载液膜进行水浴加热破乳,分层后接取内水相,准确量其体积或定容在 25ml 的容量瓶中。

#### 1.2.4 测定

用火焰原子吸收光度法,测量内相溶液中 Cd<sup>2+</sup> 的浓度。测定条件:波长 288.8nm,灯电流 3mA,狭缝宽度 0.5nm,采用氙灯和除背景。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜相组成对提取 Cd<sup>2+</sup> 的影响

#### 2.1.1 表面活性剂 Span80 对提取 Cd<sup>2+</sup> 的影响

表面活性剂是影响液膜稳定性的关键因素,直接影响提取效果和溶胀性大小。实验结果列于表 1。

由表 1 可知,Span80 浓度在 2%(V/V)时,回收率偏低,这是由于膜不够稳定,在提取过程

\* 中国科技大学结构分析开放实验室  
1992 年 3 月 14 日收到修改稿

中有破乳现象发生,因而丢失部分  $Cd^{2+}$ 。在 Span80 浓度升高到 4%—8%时,都能定量回收。 $Cd^{2+}$ ,但乳状液膜的溶胀随 Span80 浓度增加而加剧,不利于破乳和富集倍数提高。综合考虑选取 4%。

表 1 表面活性剂浓度对回收率的影响

Span80 用量 (%)	回收量 ( $\mu g$ )	回收率 (%)
2	34.03	85.1
4	40.10	100.2
6	40.14	100.4
8	39.88	99.7
10	38.42	96.0

1)膜相:4%液体石蜡(V/V),4%P204(V/V),82%—90%磺化煤油 2)外相:100mol(含  $Cd^{2+}$  40 $\mu g$ , 0.01mol/L NaAc-0.05mol/L HAc 缓冲溶液, pH = 4) 3)内相:4mol/L HCl, Rew = 1 : 5 Roi = 2 : 1

2.1.2 载体对提取  $Cd^{2+}$  的影响

流动载体决定了传质能力和传质速度,对 P204 和 P507 两种流动载体的实验结果见图 1。

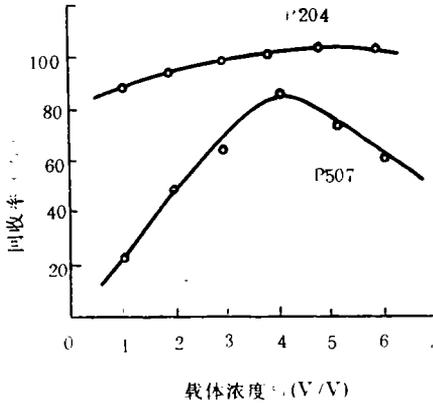


图 1 载体对  $Cd^{2+}$  回收率的影响

膜条件:4%(V/V)液体石蜡,4%Span80(V/V), 86%—91%煤油(V/V),其它条件同表 1

从图 1 可知,在本文条件下,P507 提取  $Cd^{2+}$  的效果不如 P204,故选取 P204。对于 P204 体系,当 P204 的体积小于膜有机相体积 4%时, $Cd^{2+}$  的回收率不高,即在有限时间内不能完全回收,表明 P204 加入量不足,当  $P204 > 4%$  时,回收率均在 98%以上。在 5%以上时,继续增加载体用量,对回收率影响不大;而且过高浓度 P204,反

而使膜稳定性降低,故选用 5%体积浓度 P204。

2.1.3 液体石蜡对提取  $Cd^{2+}$  的影响

固定上述最佳条件,改变液体石蜡用量,实验结果见图 2。

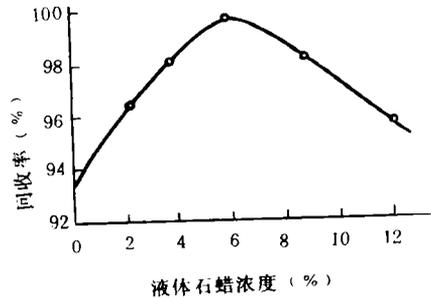


图 2 液体石蜡用量对  $Cd^{2+}$  回收率的影响

由图 2 可知,添加液体石蜡,对提取  $Cd^{2+}$  有一定的影响,实验还发现乳状液膜溶胀随液体石蜡浓度的变化呈曲线变化,显现出低谷。这一现象同文献[6]一致。这是因为液体石蜡既能强化液膜的稳定性和机械强度,又能增加其粘度。较高的提取率和最小的溶胀程度在本实验中正好落在液体石蜡同一浓度区间。故选 6%为宜。

2.2 解吸剂浓度对提取  $Cd^{2+}$  的影响

解吸剂是影响液膜萃取效果及分离速度的重要因素之一,固定上面得到的膜相条件及外相条件,仅改变内相 HCl 浓度,实验结果见图 3。由图 3 可知,HCl 浓度在 2—5mol/L 提取率都在 99%以上。对于 Span80 体系,酸度过高,Span80 易水解,膜稳定性降低;若酸度过低,水浴破乳时间较长。综合考虑,选取 3—4mol/L 为宜。

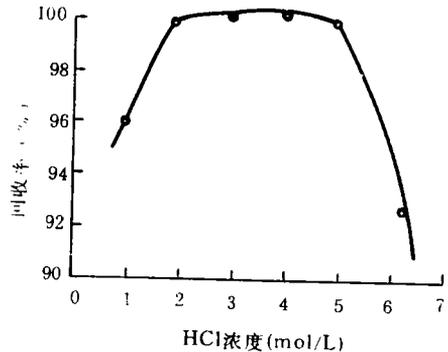


图 3 HCl 浓度对  $Cd^{2+}$  的回收率的影响

### 2.3 外相酸度对 Cd<sup>2+</sup> 的回收率的影响

选取上述最佳条件,改变外相 pH 值,由于酸性磷萃取剂 P204 与 Cd<sup>2+</sup> 作用时进行 H<sup>+</sup> 交换,故外相需加能稳定 H<sup>+</sup> 浓度的缓冲溶液。本研究以 HaAc-HAc 缓冲体系调节外相酸度,实验结果见图 4。

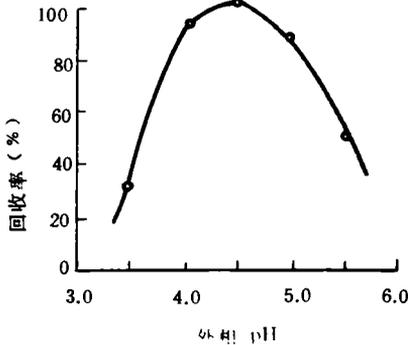


图 4 外相酸度对 Cd<sup>2+</sup> 的回收率的影响

P204 系酸性磷萃取剂,本身存在电离平衡 (pka23.32),pH<4 时 P204 电离受抑制,不利于 Cd<sup>2+</sup> 的交换;当 pH≥5 时,实验发现该乳状液不稳定,易破裂。在选 pH 为 4.0—4.5 时,Cd<sup>2+</sup> 回收率达到最大值。本文选取 pH 为 4.0—4.5。

### 2.4 油内比对提取 Cd<sup>2+</sup> 的影响

油内比是液膜传质速度和稳定性的又一影响因素,实验结果见表 2。

由表 2 可以知,油内比≤4:1 时,回收率均在 97% 以上,油内比提高使回收率呈下降趋势,这是因为提高油内比会使膜厚度增加,增大了传质阻力,减小了反萃剂与有机相接触界面,从而

减少了反萃机会。高油内比破乳也困难。在油内比太低时,富集倍数不高,综合考虑,选油内比为 2:1—3:1 为宜。

表 2 油内比对 Cd<sup>2+</sup> 回收率的影响

油内比	回收量(μg)	回收率(%)
1:1	40.04	100.1
2:1	39.78	99.5
3:1	39.60	99.0
4:1	38.79	97.0
5:1	37.89	94.7

### 2.5 共存离子对提取 Cd<sup>2+</sup> 的影响

对常见 12 种离子进行单一实验和混合实验,结果表明 1000 倍的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Cr<sup>3+</sup> 均无干扰,不影响富集测定;2000 倍的 Pb<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 有干扰,但可加 NaF 予以掩蔽。

### 2.6 富集倍数

采取分批处理料液的方法来增加水样的处理量,以提高 Cd<sup>2+</sup> 的富集倍数。当水样中 Cd<sup>2+</sup> 的浓度为 6ppb,乳水比为 1:10 时,用同一乳状液重复处理 4 批水样,每批 100ml,富集倍数达 80 以上,回收率大于 97%

### 2.7 样品分析和标准加入回收

取 270ml 水样(自来水或池塘水),加入 30ml 0.1mol/L NaAc-0.5mol/L HAc 和 5gNaF 固体制成料液,此时 pH 在 4—4.5 之间。按文中实验条件和方法,用 10ml 液膜分 3 批处理料液,测得结果见表 3.,求出自来水和池塘水中的 Cd<sup>2+</sup> 的浓度分别为 4.1ng/ml,6.3ng/ml。

表 3 样品分析和标准回收

样品	测得值(μg)	平均值(μg)	变异系数(%)	加入 Cd <sup>2+</sup> 量(μg)	测得值(μg)	回收率(%)
自来水(270ml)	1.12	1.09	3.8	2.00	3.15	98.3
	1.10				3.06	
	1.04				2.96	
池塘水(270ml)	1.65	1.70	3.0	2.00	3.63	95.7
	1.71				3.65	
	1.75				3.65	

## 3 结论

根据本实验结果,确定以下最佳分离富集 Cd<sup>2+</sup> 的条件:

(1)膜相组成(体积比):Span80(4%)-P204(5%)液体石蜡(6%)-煤油(85%);

(2)解吸剂 HCl 浓度 3—4mol/L;水样 pH 值 4.0—4.5,用 NaAc-HAc 缓冲体系,油内比 2:1—

3:1;

(3)采用以上条件,分批处理水样,富集倍数可达 80 以上,结合火焰原子吸收法可测定水中 ppb 级  $Cd^{2+}$ ;

(4)精密度与准确度: $Cd^{2+}$ 测定浓度为 4.1—6.3ng/ml 时,变异系数为 3.0%—3.8%,标准加入平均水样回收率为 95.7%—98.3%。

#### 参考文献

- 1 李永涛等.理化检验-化学分册.1990,26(1):18
- 2 顾景贤等.分析试验室.1991,10(1):32
- 3 黄炳辉等.膜科学与技术.1989,9(2):56
- 4 Drioli E et al. .chim. Oggi. 1989,4:25
- 5 Raffaele M et al. .Sep. Sci. Technol. .1989,24(12&13):1015
- 6 曾平等.膜科学与技术.1992,12(2):23

## 国内首家面向地学及环境专家设计的微机地理信息系统 SPACEMAN4.0 介绍

SPACEMAN 太空人高档微机地理信息系统,是由我国首家 GIS 专业企业北京天维资源环境新技术研究所推出,任伏虎博士领导开发的一套专为地学及环境专家设计的 GIS 软件工具,自从 1992 年正式推出以来,该系统已经发展了多种版本,国内正式用户已近 200 家。加上新近推出的扫描输入系统(SPACEMAN—scanner)、遥感制图系统(SPACEMAN—mapper)及 GIS 数据转换系统(SPACEMAN—trans)、GIS 空间信息管理系统(SPACEMAN—views)等,SPACEMAN 系统已成为一套功能齐全的空间信息管理工具,在农、林、水、土、环境、海洋、气象、城规、地质、地理、地震及军事研究领域,已发挥重要的作用,综述起来,SPACEMAN 系统有如下主要特点:

1)面向地学及环境专家设计:有让不懂计算机的地学或环境专家直接应用 GIS 技术,是 SPACEMAN 系统设计的首要目标,为此,系统除了提供完善的中文操作界面及提示外,还开发了空间模型自动生成运行系统及应用界面辅助生成系统,有了这两个辅助系统,专业人员不再需要软件编程,就可直接建立空间模型和独立的专题应用系统,实现应用系统的二次开发,从而摆脱了专业人员对计算机编程的依赖,成功地架起了专业—计算机之间的桥梁。

2)图表文及排版一体化管理;SPACEMAN4.0 提供了一整套图、属性数据、模型及文稿的文档化管理的工具,实现了各类数据信息一体化管

理的现代化要求。其中,图一属性交互查询、迭加、统计制图制表、模型自动扩充调用、排版系统调用等功能都颇具特色,这一系统的实现,为科研管理和办公管理现代化提供了一个强有力的工具。

3)工作站的效率,微机的价格:SPACEMAN4.0 系统采用并创新了大量适合于微机环境的高效算法,从设计上即考虑了工作站 GIS 的各类功能,又考虑了微机的特点,形成高效的微机地理信息系统版本。随着微机性能的不断提高及价格的不断降低,这一系统将具有越来越广泛的应用性。

4)精美彩色制图;SPACEMAN4.0 提供的图形图像编辑、符号生成、矢量汉字注记等功能使得 SPACEMAN4.0 可以制做出精美的专题及立体彩色地图。栅格及矢格式共存及相互转换,又使 SPACEMAN 的图件即可打印或喷墨输出,又可绘图输出,可以满足不同行业 and 不同性质图件的制图要求。

目前,SPACEMAN 系统在国内的及户已遍及主要大专院校及科研院所,在地理信息系统教学、科研及生产实践中产生了显著的社会经济效益。加外,SPACEMAN 的遥感处理系统正在研制之中,将有新的功能、新的版本不断出现,我们期待着 SPACEMAN 能为我国 GIS 事业做出更大的贡献。

联系电话:2559461—2168

## Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

**Study on the Model for Leaching Heavy Metals from Industrial Solid Wastes.** Wang Haifeng, Xue Jiyu (Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 79—81

Based on an analysis of many possible factors which affect eluviation of heavy metals from industrial solid wastes during or after stowing, a model for eluviation and release of heavy metals was presented. The model connected the specific surface area of solid waste, the pervious rate of solid waste and pervious rate of burial layer to the eluviation of heavy metals. The trial data were reasonably applied in practice. The model provided a help to predict, evaluate, control and manage the release of heavy metals.

**Key words:** industrial solid wastes, heavy metals, model of eluviation and release.

**Effect of Acetate on Biological Removal of Phosphorus and Nitrogen.** Zhou Yuexi. (Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 82—84

In this paper, the effects of acetate on biological N and P removal rates and activated sludge settleability were studied. A sequential biological batch reactor (SBR) was used. Experimental results demonstrate that, Acetate has morde effects on  $\text{PO}_4^{3-}$ -P and  $\text{NO}_3^-$ -N removal than on  $\text{NH}_4^+$ -N removal. The removal rates of  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NO}_3^-$ -N became higher with increase in initial acetate concentrations. The least required initial concentration of acetate is  $125 \times 10^{-6}$ . As the initial acetate concentration reached  $215 \times 10^{-6}$ , the bulking of activated sludge ocured.

**Key words:** wastewater, biological, nitrogen, phosphorus, activated sludge settleability.

**Determination of Butyltin Species in Sediments by**

**Gas Chromatography.** Xu fuzheng et al. (Research Center for Eco- Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 85—87

A method is described for determination of butyltin species in sediments. The butyltin species were extracted from sediments with a mixed benzene-hexane (2 : 1) solvent after a sonication in acetic acid, then converted into volatile butyltin hydrides by using a solution of sodium tetrahydroborate. Butyltin hydrides were measured by gas chromatography with flame photometric detector. The detection limits were 4—10ng tin per gram of sediment sample.

**Key words:** butyltins, gas chromatography, Sediment.

**The Enrichment of Trace Cadmium by Liquid Membrane and It's Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry.** Li Longquan et al. (Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 88—91

In this paper, the selective preconcentration of trace of cadmium by liquid membrane is studied and the best conditions for enriching trace cadmium reported. The liquid membrane composed of span80P204-kerosene-HCl is found to be more effective. The demulsification of the emulsion phase after extraction is carried out by a heat demulsification technique. The emulsion swelling is examined.  $\text{Cd}^{2+}$  at  $\times 10^{-9}$  level can be enriched and determined by FAAS. A recovery of more than 97% and a enrichment of over 80-fold are obtained for  $\text{Cd}^{2+}$ . The results was satisfied.

**Key words:** cadmium, liquid membrane, enrichment, atomic absorption spectrometry.

(上接第 74 页)

亲结婚、孕期服药和孕期饮酒方面是有可比性的,但年龄、孕次和吸烟的分布有显著性差异农药品种数与其效应关系的规律非常明显,因而可以估计,这种误差对结果的影响是有限的。

(5)在暴露于 1 种、2 种或 3 种农药的队列中,有的不良结局的相对危险度小于 1,特别是死产和晚期新生儿死亡更明显、提示存在某种负混杂的影响而用本文的

(上接第 78 页)象不会产生明显影响<sup>[2,3]</sup>。本次调查,发现中性白细胞增高和红细胞偏低,并且两组间有显著性差异。这种变化还有待今后进一步验证。

#### 4 小结

本次调查结果表明,居民在 50dB(A)以上的环境中生活、工作和学习,神经系统和听力均会受到不良影响,其损伤情况与居住年限有密切关系。而煤矿的环境噪声污染是严重的,为确保居民的身心健康,每个职防工作者,特别是领导干部应重视环境噪声的治理工作。

方法未能加以发现和区别。这也可能提示死产和晚期新生儿死亡这两类结局易于受到医疗技术进步等因素的保护性影响,从而抵消了农药的不良作用。

#### 参考文献

- 1 潘小琴等. 中国公共卫生学报. 1992, 11(4), 249
- 2 Jonathan M Sumet and William E Lambert. *Environ. Health Prosp* (EHP). 1991, 95, 71

致谢 参加此项工作的还有西山矿务局官地矿环保科和核工业部第七研究所一室一组的同志,在此一并感谢。

#### 参考文献

- 1 戴国栋. 环境与健康杂志. 1985, (3), 38
- 2 严国兴. 北京市卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京:北京出版社, 1981: 192
- 3 善慕贞. 北京卫生防疫站编. 全国部分省市噪声普查资料汇编(上册). 北京:北京出版社, 1981: 263