

天然水重金属原子吸收法测定中 螯合树脂在线预浓集

王 鹏 杨玉霞 周 定

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150006)

摘要 采用流动注射, 离子交换与原子吸收联用技术, 建立了天然水中铜、铅、镉和锰等重金属离子的在线预浓集火焰原子吸收分析方法。该方法具有快速、在线、微量、自动、密闭等优点, 分析样频率为 45/h, 浓集倍数约 20 倍, 相对标准偏差约为 2.0%, 适用于天然水中这些痕量离子的日常监测。文中讨论了各种实验条件对浓集效率的影响及其参数的选定。

关键词 流动注射分析, 离子交换浓集, 原子吸收, 铜, 铅, 镉, 锰。

天然水中重金属离子的含量较低, 常需经预浓集后方可进行火焰原子吸收测定^[1], 但手工脱线操作, 麻烦费时。近年来已有人设想把流动注射技术应用于原子吸收测定中的在线预浓集过程, 以实现试样预处理仪器化, 自动化^[2,3]。本文将 8-羟基喹啉螯合树脂(CPG-8HQ)为内填物的微型离子交换柱串联到流动注射与原子吸收的流路中, 对铜、铅、镉、锰等重金属离子的预浓集条件进行了优化, 建立了天然水中这些离子的流动注射在线离子交换预浓集火焰原子吸收测定方法。该方法用于实际水样分析, 取得了较好的结果。

1 实验部分

1.1 仪器装置

(1) 沈阳肇发自动分析研究所 LZ1010 型八通道蠕动泵及所附 Tygon 泵管, LZ1020 型手动多功能阀用于定时浓集和洗脱。

(2) 日本岛津 AA-601-01 型火焰原子吸收分光光度计附 U-135 型记录仪; 雾化器提升量为 4.2 ml/min。

(3) 微型离子交换型($\Phi 30 \times 45$ mm)^[4], 有效体积约为 300 μ l。

在线预浓集流路如图 1 所示。

在浓集状态下, 试液 S 与缓冲溶液 B 被蠕动泵提升上来, 通过功能块 D 混合后进入微型

离子交换柱 C 进行预浓集, 此时原子吸收分光光度计处于调零状态。当富集状态达到设定的时间后, 拨动多功能阀使流路处于洗脱状态, 洗脱液 E 在蠕动泵的推动下通过多功能阀进入微型交换柱对浓集在柱脂上的金属离子进行洗脱, 洗脱液进入原子吸收分光光度计, 在确定的测试条件下分别对各金属离子进行检测。

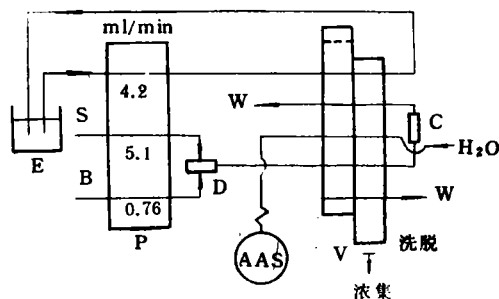


图 1 在线离子交换预浓集流路图

P: 蠕动泵 V: 多功能阀 C: 微型离子交换柱
AAS: 原子吸收测定仪 D: 功能块 S: 试液
B: 缓冲溶液 E: 洗脱液 W: 废液

1.2 主要试剂

(1) 铜、铅、镉和锰的标准贮备液(1.0000 mg/ml) 分别准确称取一定量的纯金属, 以少量 1:1 HNO₃ 溶解, 并用 1%(V/V) HNO₃ 稀释, 定容。

收稿日期: 1995-04-17

- (2) pH 缓冲溶液(pH10.0) 分别取 85 ml 0.2 mol/L NH_3 和 15 ml 0.2 mol/L NH_4Cl 溶液, 混匀。
- (3) 洗脱液 2.0 mol/L HNO_3 水溶液。
- (4) CPG-8HQ 离子交换剂, 60—80 目(沈阳肇发自动分析研究所)。

1.3 分析步骤

如图 1 联结流路。开启原子吸收分光光度计, 将仪器测定条件调至最佳。各金属元素原子吸收测试条件如表 1 所示。

表 1 原子吸收测试条件				
元素	Cu	Pb	Cd	Mn
测定波长(nm)	324.7	283.2	228.7	279.3
灯电流(mA)	10	8	8	14
狭缝宽度(nm)	0.1	0.1	0.1	0.1
乙炔流量(L/min)	2.3	2.6	1.3	2.6

表 2 不同缓冲体系及 pH 值对浓集效果的影响(峰高, 格)

体系	HAc-NaAc	$\text{K}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$				$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$	
pH 值	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
Cu^{2+}	20	37	23	25	30	44	46
Pb^{2+}	12.8	37.2	10.4	17.4	25.8	44.2	52
Cd^{2+}	3.9	13.9	5.1	10.5	9.0	23.4	40.9
Mn^{2+}	3.0	3.7	4.0	5.0	5.0	26	27

在以往有关文献报道中, 缓冲溶液几乎都采用 HAc-NaAc 体系。本实验考查了 HAc-NaAc, $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 等 3 种不同介质的缓冲体系对上述重金属离子浓集效果的影响。结果如表 2 所示。结果表明, 随 pH 提高峰高增大, 浓集效果好。在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 体系对 4 种离子的浓集均取得最佳的效果。为寻找最佳的 pH 值, 实验详细考查了在 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲体系中不同 pH 值对重金属离子浓集效率的影响。结果(图 2)表明, 在 pH 为 10.0 的 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲介质体系, 对上述 4 种离子均具有最佳的浓集效率。

2.3 浓集时间与浓集效率的关系

实验结果表明, 在 15—150 s 浓集时间范围内, 所考查的 4 种金属离子在 CPG-8HQ 柱上的预浓集时间与峰高之间呈良好的线性关系(r

开启蠕动泵, 点燃原子吸收火焰, 待基线稳定后, 拨动多功能阀手柄, 使浓集和洗脱两过程交替进行。富集时间 60 s, 洗脱时间 20 s, 记录峰高, 定量。

2 结果与讨论

2.1 流速及试剂浓度的选择

本实验考虑到兼顾吸附样品量的多少及洗脱速度与原子吸收雾化器提升量的匹配, 选定试液浓集流速为 5—6 ml/min, 洗脱速度为 4—5 ml/min, 缓冲溶液流速为 0.5—1.0 ml/min, 缓冲溶液定为 0.2 mol/L $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$; 洗脱液酸度在 2—4 mol/L 对峰高影响不明显, 为避免过大酸度对原子吸收燃烧器的腐蚀作用, 选用 2 mol/L HNO_3 洗脱。

2.2 缓冲溶液 pH 值对浓集效果的影响

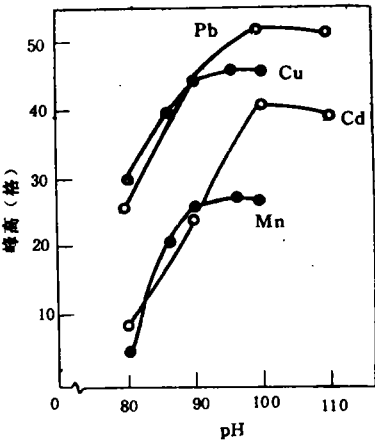


图 2 pH 值对浓集效率的影响

≥ 0.995)。当浓集时间为 150 s 时, 各离子的浓集倍数分别为铜 25 倍, 铅 27 倍, 镉 30 倍, 锰 20 倍。在实际工作中, 综合考虑分析灵敏度与

分析速度 2 个因素,一般取浓集时间为 60 s,在此条件下,分析样频率可达 45/h。

2.4 树脂种类与浓集效果

不同类型树脂在上述条件下对各离子的浓集效果如表 3 所示。结果表明,对 4 种离子的浓

集效果均以 CPG-8HQ 螯合树脂为最佳,而二种螯合树脂均较普通阳离子树脂浓集效果好。

在上述确定的实验条件下,天然水中共存的其它金属阳离子亦可能被浓集,但它们对上述 4 种离子的原子吸收测定通常不会产生明显干扰。

2.5 工作曲线与精密度

在确定的最佳实验条件下,进行了 4 种重金属离子经在线预浓集后的工作曲线及精密度测定实验。结果如表 4 所示。

2.6 实际水样分析

表 5 列出了本文提出的方法对松花江水样的测定及加标回收率结果。

表 3 不同类型树脂对重金属离子的浓集效果

树脂类型 ¹⁾	1 [#]	2 [#]	3 [#]
Cu ²⁺	46	25	23.5
Pb ²⁺	52	40.2	30.6
Cd ²⁺	41	34.3	22.6
Mn ²⁺	27	13.8	13.3

1) 1[#]为 CPG-8HQ 螯合树脂 2[#]为 122-水杨酸螯合树脂
3[#]为强酸性苯乙烯阳离子交换树脂

表 4 工作曲线与精密度实验结果

待测离子	线性回归方程	相关系数(r 值)	检测范围(mg/L)	变异系数(%) ¹⁾
Cu ²⁺	$H=145.6C-0.65$	0.9991	0.01—0.50	1.6
Pb ²⁺	$H=98.16C+0.39$	0.9998	0.01—1.00	2.0
Cd ²⁺	$H=846C+2.19$	0.9990	0.001—0.10	1.2
Mn ²⁺	$H=62.31C-0.39$	0.9992	0.02—0.50	2.1

1) 对水样平行 11 次在线预浓集火焰原子吸收测定结果

表 5 天然水中重金属离子的测定结果(mg/L)

金属离子	水样 1			水样 2		
	原样浓度	加标量	回收率(%)	原样浓度	加标量	回收率(%)
Cu ²⁺	0.0145	0.05	97.7	0.017	0.05	98.5
Pb ²⁺	0.124	0.40	97.8	0.213	0.40	102.5
Cd ²⁺	0.038	0.04	98.8	0.017	0.04	101.6
Mn ²⁺	0.088	0.10	97.0	0.067	0.10	96.0

致谢 参加本课题部分实验工作的还有田杰,陈桂华,崔正兰,凌霄虹等同志,在此一并致谢。

参 考 文 献

1 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会,水和废水监

测分析方法(第三版),北京:中国环境科学出版社,1989: 139
2 Fang Z, Ruzicka J and Hansen E H. Anal. Chim. Acta. 1984, **164**(1): 23
3 徐淑坤,张素纯,方肇伦. 分析化学. 1990, **18**(5): 468
4 Fang Z, Xu S and Zhang S. Anal. Chim. Acta. 1978, **200** (1): 35

ments in batch experiments. A COD removal of 98.4% was given when a gentamycin wastewater with a COD concentration of 19240 mg/L was subjected to an anaerobic treatment for 3 d and then to an aerobic treatment for 10 h. A COD removal of 95.8% was given when a mixture of gentamycin wastewater and aureomycin wastewater (1 : 2) with a COD concentration of 7740 mg/L was subjected to an anaerobic treatment for 2 d and then to an aerobic treatment for 10 h. The COD concentration in final effluent could be reduced to less than 300 mg/L when the gentamycin wastewater after an anaerobic treatment for 3 d was combined with the aureomycin wastewater after an anaerobic treatment for 6 h and then subjected to an aerobic treatment for 4 h.

Key words: gentamycin wastewater, aureomycin wastewater, refractory organics, anaerobic-aerobic treatment.

Chemical Valence States of Sulfur Measured with a High Resolution Two Crystal X-ray Fluorescence Method. Wang Qingguang et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Ji Ang (Shanghai Institute of silicates, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050), Ma Guangzu (Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing 100037); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 48–50

With a high resolution two crystal X-ray fluorescence (HRXRF) method, the chemical valence states of sulfur in pure elemental sulfur, sulfites, sulfates and sulfides and in some of unknown samples were determined, the range of energy differences of the spectral peaks for sulfur in different valence states were identified, and then the range of energy differences was used to identify the chemical valences of sulfur in unknown samples. Each of chemical valence states of sulfur in standard samples had essentially no change after they had been subjected to repeated HRXRF measurements. Sulfur in various chemical valence states had the following ranges of energy differences for spectral peaks: S^{6+} , +1.10 to +1.25 eV; S^{4+} , +0.61 to +0.93 eV; and S^{2-} , -0.12 to -0.21 eV. This method was found useful in the measurement of sulfur in a single chemical valence state, and in the identification of different chemical valence states of sulfur.

Key words: HRXRE, chemical valence state, sulfur, sulfur-bearing compounds, energy

change.

Application of Black-box Theory to GC Analysis of Waste Containing Methanol. Qin Jinping et al. (Nanjing Institute of Chemical Technology, Nanjing 210009); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 51–53

The GC optimal conditions were estimated based on black-box theory. GC/MS was used for qualitative analysis of methanol wastewater. On the GPX-203 (60–80 mesh) coated with 5% PEG-20 M, C_1 – C_5 alcohols in methanol wastewater were quantitatively analyzed by means of FID. The detection limits were 1 μ /ml for C_1 – C_3 alcohols, 3 μ g/ml for C_4 alcohols, and 4 μ g/ml for C_5 alcohols.

Key words: methanol, wastewater, C_1 – C_5 alcohols, black-box theory, gas chromatography.

Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Lead, Cadmium, and Manganese in Natural Waters Using a Flow Injection System with On-line Ion Exchange Preconcentration. Wang Peng et al. (Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150006); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (5), 1995, pp. 54–56

The title method was developed, and some practical considerations in the design of on-line column preconcentration FIA system for FAAS were studied. The relative standard deviation was about 2.0% ($n=11$) at a sampling frequency of 45 h^{-1} with an enrichment of around 20 times. The advantages, such as high-efficiency, on-line, accuracy, precision, micro-amount of sample, automation et al., made it possible to be applied to the routine analysis of natural waters.

Key words: flow injection analysis (FIA), ion exchange preconcentration, atomic absorption spectrometry, copper, lead, cadmium, manganese.

Study on the Seasonal Variations in the Atmospheric Particulate Nitrate and Sulfate Concentrations in the Yanshan District of Beijing. Li Xin, Guo Huajie et al. (Dept. of Technical Physics, Peking Univ., Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(5), 1995, pp. 57–60

The title study was carried out in summer and autumn, in which the seasonal variations were also related to the atmospheric concentration of ozone as a major photochemical oxidant. The results show that the concentrations of nitrate and sulfate in atmospheric particulates varied significantly with seasons, and were higher in summer than in