

双硫腙-醋酸丁酯萃取石墨炉原子吸收法测定海水中痕量铜、铅和镉*

金学根

(浙江省环境监测中心站, 杭州 310012)

摘要 用双硫腙-醋酸丁酯萃取石墨炉原子吸收法测定海水中痕量 Cu、Pb、Cd。试验选定了最佳测定条件。结果表明, 在弱碱性介质(pH8~10)中, 能同时定量萃取 Cu、Pb、Cd。方法的相对标准偏差<3%, 加标回收率 92%—102%, 检出限($\mu\text{g/L}$)分别为 Cu 0.06, Pb 0.14, Cd 0.002。本法操作简便、快速, 已应用于海水中 Cu、Pb、Cd 的分析, 取得了令人满意的结果。

关键词 双硫腙, 萃取, 石墨炉, 海水, 铜, 铅, 镉。

近年来用石墨炉原子吸收法直接测定海水中的铜^[1]、铅^[2]和镉^[3]已有报道, 但由于海水中这些元素含量不仅很微, 有时甚至低于仪器检出限, 而且还存在产生严重基体干扰的大量盐类, 因此很难获得满意的分析结果。为了获得准确的测定结果, 必须要从干扰组分中分离和预富集这些痕量元素。文献^[4]报道了 APDC-DDTC/MIBK-环己烷体系萃取海水中铜、铅和镉, 然后用石墨炉原子吸收法测定。但是所使用试剂种类较多, 易于带入较高的试剂空白值。为此, 本研究采用较简单的双硫腙-醋酸丁酯萃取预富集, 然后用石墨炉原子吸收法直接测定有机相中的铜、铅和镉。

1 实验部分

1.1 仪器及测试条件

日本岛津 AA-6501F 原子吸收分光光度计, GFA-6000 型石墨炉, 微处理机, 日本 L233 型铜、铅、镉空心阴极灯, 氙灯背景校正器, 德国产热解涂层石墨管, Eppendorf 手动微量进样器。经试验选定的仪器最佳测试条件列于表 1 中。

1.2 主要试剂

标准贮备液 0.5 mg/ml Cu、Pb 和 0.1 mg/ml Cd(中国环境监测总站), 移取此标准溶液用 1% 硝酸(工艺超纯)逐级稀释至 10 $\mu\text{g/L}$ Cu、50 $\mu\text{g/L}$ Pb 和 1 $\mu\text{g/L}$ Cd 的标准工作液。0.1% 双硫腙-醋酸丁酯溶液, 需用滤纸过滤; 50% 柠檬酸三铵溶液; 20% 盐酸羟胺溶液。以上试剂均为分析纯(上海试剂厂), 水为去离子水。

1.3 实验方法

经 0.45 μm 酸洗微孔滤膜过滤后的海水,

表 1 仪 器 测 试 条 件

元 素	波 长 /nm	光 谱 通 带 /nm	灯 电 流 /mA	氢 气 流 量 /L · min ⁻¹	进 干 燥		灰 化 ¹⁾		原 子 化 ¹⁾		清 洗		冷 却		
					样 温 / $^{\circ}\text{C}$	升 温 /恒温	温 度 / $^{\circ}\text{C}$	升 温 /恒温	温 度 / $^{\circ}\text{C}$	升 温 /恒温	温 度 / $^{\circ}\text{C}$	升 温 /恒温	温 度 / $^{\circ}\text{C}$	降 温 / $^{\circ}\text{C}$	
Cu	324.8	0.5	8	1.0	10	100	30/10	700	20/22	2300	0/4	2600	0/3	0	50
Pb	283.3	0.2	14	1.0	20	100	30/10	500	20/22	1200	0/4	2400	0/3	0	50
Cd	228.8	0.2	8	1.0	10	100	30/10	350	20/22	1200	0/4	2400	0/3	0	50

1) 灰化最后 2S 和原子化时为停气

* 世界银行资助项目
收稿日期: 1995-10-04

加硝酸调节至 pH<2, 取 10 ml 于 10 ml 具塞刻度试管中, 加入柠檬酸三铵和盐酸羟胺溶液各 0.25 ml, 然后用稀氨水(30%, 工艺超纯)调节至 pH8—10, 并加入 1 ml 双硫腙醋酸丁酯溶液, 立即振摇 3 min. 为防止污染, 上述操作均在超净工作台内进行. 静置分层后在 2500—3000 r/min 的离心速度下离心分离 3—4 min, 取上层有机相直接进石墨炉测定.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对萃取效果的影响

按照上述实验方法和仪器条件, 以 2 $\mu\text{g/L}$ Cu、10 $\mu\text{g/L}$ Pb 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ Cd 的标准溶液为试验溶液, 观察不同 pH 条件下的萃取效果. 从图 1 可见, 3 个元素萃取的 pH 范围都比较宽, 特别是 Cu 和 Cd, pH 在 7—10 之间, 吸光度都能稳定在最高值, 而 Pb 的萃取 pH 要大于 8 后才显得平稳. 为了能使这 3 个元素都能同时定量萃取, 本试验选定 pH8—10.

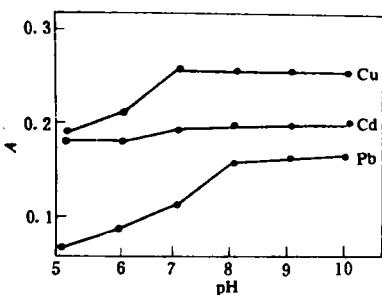


图 1 pH 对萃取的影响

2.2 灰化和原子化温度对吸光度的影响

仍以 2 $\mu\text{g/L}$ Cu、10 $\mu\text{g/L}$ Pb 和 0.2 $\mu\text{g/L}$ Cd 标准溶液为试验溶液, 按照上述实验方法和仪器条件, 观察了不同的灰化和原子化温度条件下的吸光度. 由图 2 可看出, Cu 的灰化温度可高达 800℃ 不受损; 而 Cd 的灰化温度升至 400℃ 以上时吸光度急剧下降, 说明开始大量挥发而损失. 值得注意的是 Pb 的灰化温度低于 400℃ 时, 在微机彩色显示屏上可观察到除了有正吸收峰外, 还有一个小小的负(倒)吸收峰, 因此吸光度明显低于灰化温度平台 400—600℃

时的值. 原子化温度高低之间范围都比较宽(见图 2), 吸光度达到最高值后一直很平稳. 实验结果表明, 本方法所选定的灰化和原子化温度(见表 1)是合适的.

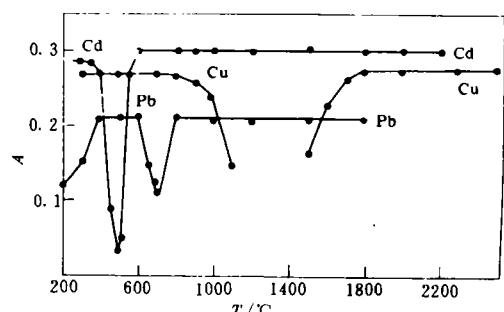


图 2 灰化和原子化曲线

2.3 有机相的稳定性

仍以上述浓度的标准溶液为试验溶液, 按上述实验方法螯合萃取后, 即刻测定其 Cu、Pb、Cd 各自的浓度, 然后把测定后剩余的上层有机相连同下层的水相一起存放于冰箱内, 而后每隔 1 d 与当天新萃取标准溶液比较测定, 并计算其浓度. 实验结果表明, 至少连续 3 d 分别测得的各自浓度几乎一样, 说明铜、铅、镉的离子与双硫腙形成的螯合物十分稳定.

2.4 干扰及其消除

在弱碱性介质中可产生氢氧化物沉淀的金属离子对本法有一定的干扰, 为此需加入柠檬酸三铵掩蔽. 海水样中的 Fe^{3+} 及其他可能存在的氧化性物质对双硫腙有氧化作用, 此时只要加入还原性的盐酸羟胺就能起到保护作用. 实验结果表明, 在本实验条件下, 各加入 0.25 ml 柠檬酸三铵和盐酸羟胺溶液后, 海水中所有正常含量的离子均不产生干扰.

2.5 控制低空白和降低检出限

玻璃器皿需用 30% 的硝酸(分析纯)彻底浸泡清洗. 上述所使用的各种浓度的试剂溶液和去离子水均需进一步提纯净化, 其方法为: 双硫腙-醋酸丁酯溶液以相比为 1:1 的 0.1% 盐酸(工艺超纯)反萃取 2—3 次, 使有机相中 Cu、Pb、Cd 进入水相而弃之得以提纯; 去离子水(加有 1 ml 盐酸羟胺溶液)、柠檬酸三铵和盐酸

羟胺溶液各 100 ml, 用稀氨水调节至 pH8—10, 各用 10 ml 双硫腙醋酸丁酯溶液分别萃取 2—3 次, 使去离子水和试剂溶液中重金属进入有机相而弃之, 然后每次用 10 ml 醋酸丁酯对提纯后的水相进行振摇洗涤, 一直洗至上层有机相无色为止。将此提纯后的去离子水和试剂溶液存放于石英玻璃瓶中, 并在冰箱中保存备用。经如此提纯后的试剂溶液用于上述实验方法的全程序试剂空白试验, 经 7 次平行测定其平均空白值浓度($\mu\text{g}/\text{L}$)分别为 Cu 0.17, Pb 0.20, Cd 0.003。按 7 次平行测定空白值的标准偏差的 3 倍计算求得本法的检出限($\mu\text{g}/\text{L}$)分别为 Cu 0.06, Pb 0.14, Cd 0.002。如此低的检出限除

了最清洁的海水外, 对所有的海水都已足够了。

2.6 线性范围及方法精密度

在选定的上述最佳实验条件下, 测得的线性范围和相关系数分别为: Cu 0—4 $\mu\text{g}/\text{L}$, $r = 0.9994$; Pb 0—20 $\mu\text{g}/\text{L}$, $r = 0.9993$; Cd 0—0.4 $\mu\text{g}/\text{L}$, $r = 0.9997$ 。对含 Cu 2.34 $\mu\text{g}/\text{L}$, Pb 7.12 $\mu\text{g}/\text{L}$, Cd 0.333 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的海水样用本法进行 10 次平行测定, 算得其相对标准偏差分别为 Cu 2.3%、Pb 1.6%、Cd 2.1%。

2.7 回收试验

标准加入法回收试验结果见表 2, 说明方法准确可靠。

2.8 海水样品分析

表 2 回 收 试 验 结 果

Cu			Pb			Cd		
加入量 /ng	测得量 /ng	回收率 /%	加入量 /ng	测得量 /ng	回收率 /%	加入量 /ng	测得量 /ng	回收率 /%
0	11.72 ¹⁾		0	35.60 ¹⁾		0	1.66 ¹⁾	
5	16.45	94.6	25	58.72	92.5	0.5	2.17	102.0
10	21.65	99.3	50	83.42	95.6	1	2.68	102.0
15	26.60	99.2	75	104.50	91.9	1.5	3.10	96.0

1) 样品中测得的本底量

本法曾应用于 1994 年世界银行资助的《杭州湾环境研究》项目中近岸海水、河口水及咸淡混合水等大量实际样品中 Cu、Pb、Cd 的分析, 部分结果列于表 3 中。

表 3 样品分析结果/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

样 品	元 素		
	Cu	Pb	Cd
杭州湾海水	1.33	0.84	0.199
杭州湾海水	1.61	0.96	0.144
杭州湾海水	0.88	1.47	0.290
杭州湾海水	1.57	0.50	0.123
曹娥江河口水	2.23	0.79	0.037
曹娥江河口水	2.30	0.82	0.089
曹娥江河口水	4.32	0.74	0.040
钱塘江河口水	1.87	0.46	0.181
钱塘江河口水	2.38	0.52	0.108
钱塘江河口水	2.09	0.87	0.275

3 结论

用本法测定海水、河口水及咸淡混合水中痕量铜、铅、镉是可行的, 能获得满意的结果; 而且具有取样量少, 稳定性好, 结果准确, 操作简便, 快速, 适用于多元素同时萃取测定。

参 考 文 献

- 1 David J Hydes. Analytical Chemistry, 1980, 52(6): 959
- 2 Halliday M C et al.. Analytica Chimica Acta, 1980, 119: 67
- 3 Pruszakowska E et al.. Analytical Chemistry, 1983, 55(2): 182
- 4 张碧珍等. 东海海洋, 1983, (1): 66

ferent phenol wastewaters is better than their separate treatment result. The immobilized enzyme prepared has fair repeating usage performance.

Key words: immobilized enzyme, enzyme catalyzed oxidation, horseradish peroxidase, phenol.

Determination of Trace Copper, Lead and Cadmium in Seawater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Dithizone-n-Butyl Acetate Extraction. Jin Xuegen (Zhejiang Environmental monitoring Centre Station, Hangzhou 310012): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 61—63

This paper studied the optimum conditions for the determination of trace copper, lead and cadmium in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with dithizone-n-butyl acetate extraction. The results showed that copper, lead and cadmium in the weakly alkaline medium (pH8—10) can be quantitatively extracted simultaneously. The relative standard deviation is less than 3% and the recoveries for the added standard are between 92%—102%. The detection limit ($\mu\text{g/L}$) for copper, lead and cadmium are 0.06, 0.14 and 0.002, respectively. This method is simple and rapid. The method has been successfully applied to the determination of trace copper, lead and cadmium in seawater with satisfactory results.

Key words: dithizone, extraction, graphite furnace, seawater, copper, lead, cadmium.

Determination of Lead from Automobile Exhaust Using Anodic Stripping Voltammetry at Carbon Fiber Beam Mercury Film Electrodes.

Shao Mengxin et al. (Dept. of Environ. Eng., Tianjin Professional College, Tianjin 300402): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 64—66

In this paper, the preparation for carbon fiber beam mercury film microelectrodes was described. The electrode voltammetric properties were investigated. Lead content from automobile exhaust was determined using anodic stripping voltammetry. The suitable experimental conditions were assigned. This technique is simple, quick, with high sensitivity and fine reproducibility. The detection limit is about $0.1 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$, the linear range is $1.0 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ — $20 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$. The relative standard deviation is 9.4%.

Key words: carbon fiber microelectrodes, anodic stripping voltammetry, automobile exhaust, lead.

Determination of Phenol in Wastewater by Alternating-current Oscilloscopic Polarography Titration.

Qiu Zhiguo (Dept. of Chemistry Northeast Forestry University, Harbin 150040): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 67—68

A method to use a mixed solution of hydrochloric acid and potassium bromide as base solution to titrate phenol in water sample directly was indicated. The method is simple and rapid. The measuring range is 11.07—2113.2 mg/L, variation coefficient is below 0.9%, recovery rate is 95%—102%.

Key words: phenol, alternating-current oscillopolarographic titration, wastewater determination.

Analysis on the Typical Photochemical Processes of Pollution in Autumn. Zhu Yuxiu et al.

(Dept. of Environ. Eng., Shanghai Institute of Urban Construction, Shanghai 200092): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 69—71

Synchronous observations of O_3 - NO_x concentrations and relative meteorological material have been lasted for one month, in order to study the characteristics of photochemical pollution and their relations with meteorology. Photochemical pollution processes in the autumn have been found. It not only includes the mechanisms of producing and accumulating of local sources as in summer and winter, but also includes the feature of high ozone pollution from outer sources as in spring. The highest and mean maximum concentrations of O_3 reaches $168.7 \mu\text{g/m}^3$ and $114.8 \mu\text{g/m}^3$, respectively.

Key words: autumn, processes of ozone pollution, photochemical pollution.

Study on the Indirect Determination of the Soluble Sulfide in Water by Spectrophotometry.

Wang Lihong et al. (Dept. of Environ. Sci., Hangzhou University, Hangzhou 310029): *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(3), 1996, pp. 72—74

In this paper, a new method for indirect determination of trace sulfide ion was developed. The optimum conditions of precipitate reaction of copper with sulfide and color reaction of copper with T(4-MOP) PS₄ were discussed. At about pH 8.5, CuS was formed, and at pH 4.0 the surplus