

流动注射—阳离子交换预浓集 ICP—AES 法 检测痕量元素铜、锌、铅、镉、镍

赵承易 李维超 (北京师范大学分析测试中心 100875)

付丽霞 (北京师范大学化学系 100875)

摘要 本文研究了阳离子交换树脂 D401 对待测元素 Cu, Zn, Pb, Cd, Ni 的预浓集及洗脱性能, 并与改进的流动注射 (FI) 相接合, 建立了一套新型、高效的 FI—阳离子交换—ICP—AES 分析体系。从而极大地提高了分析的速度和灵敏度, 分析速度可达每小时 20 个样品。Cu、Zn、Pb、Cd、Ni 各元素的检测限分别为 0.25ng/ml、0.17ng/ml、0.94ng/ml、0.75ng/ml 和 0.60ng/ml。利用此体系做水样加标试验获得较好回收率 (96%~107%), 实际分析标准物大米粉 (GBW08502) 结果与标准值接近。

关键词 阳离子树脂 流动注射分析 电感耦合等离子体光谱法 铜 锌 铅 镉 镍

一、引言

电感耦合等离子体光谱仪 (ICP) 是一种近代较优越的分析仪器, 快速灵敏多元素同时分析等特点使它在多种领域都有良好的应用^[1], 但它的检测限一般在几个至几十个 ng/ml 间, 因此对于含量较低的环保、生物、卫生等部门来说具有一定局限性。流动注射 (FI) 在分析化学中的应用不但能使分析手段自动化, 而且能较大地提高检测方法的灵敏度和速度^[2,3]。加之利用阳离子交换树脂进行样品预浓集, 实现与 ICP 的在线联机, 可以在保持 ICP 的优越性同时, 降低检测限。本文采用改进的和阳离子交换预浓集及 ICP—AES 联机系统对环境及生物样品进行了研究^[4]。

二、实验部分

(一) 仪器与试剂

美国 Jarrell—Ash ICAP9000 型光谱仪, 入射功率 1.1Kw 载气流量 0.35L/min, 观测高度为线圈上方 16mm; FIA—12 型分析仪 (中科院); 阳离子交换树脂; PHS—2 型酸度计。标准储备液浓度为 1 mg/ml。

(二) 微型树脂交换柱的制备

本实验采用 EDTA 螯合树脂即 D401 型树脂 50℃ 烘干, 经 40 目过筛后用乙醇浸泡 3h, 水洗 4~5 次, 用两倍于树脂体积的 2M HNO₃ 间歇搅拌浸泡 1h, 使树脂全部转换为氢型后再用 2M NH₄Ac 处理 2~3 次, 使其进而转换为铵型, 将混匀的糊状树脂注入自制交换树脂中。该交换柱用内径 2.5~3mm, 长 75mm 玻璃管制成, 用玻璃棉封口, 两端拉细以便同塑料管连接。

(三) FI—阳离子交换—ICP—AES 联机系统 (见图 1)

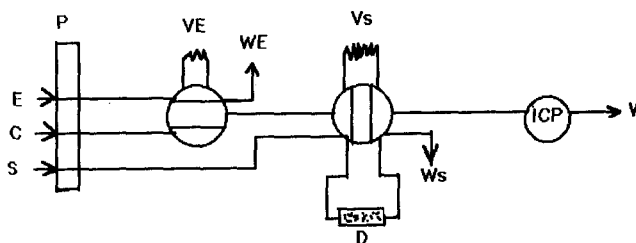


图 1 联机系统简图

P. 蠕动泵 VE. 采洗脱液环 VS. 采样环 E. 洗脱剂
S. 样品溶液 C. 载流 D. 交换柱 WE、WS、W 均为废液

三、结果与讨论

(一) 氢型与铵型树脂吸附性能比较

D401 树脂氢型或铵型对阳离子都具有吸附能力, 但通过回收实验表明, 铵型树脂更易吸附 Cu、Zn、Pb 等离子。

(二) 洗脱剂酸类与酸度的选择

通过实验表明盐酸对 Cu、Ni 洗脱效果较硝酸好, 但对 Zn、Pb、Cd 的洗脱效果较差, 综合考虑选用 1.5M 的硝酸作洗脱剂较好。

表 1 氢型与铵型树脂吸附性能比较 (回收率%)

元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
氢型	50	43	45	45	42
铵型	96	92	92	89	93

(三) 样品溶液酸度的选择

D401 树脂是一种螯合树脂, 因此试样酸度较大地影响各离子上柱效率, 选择各待测离子最佳 pH 条

件尤为重要。从图 2 可知为兼顾五种元素, 选择 pH 在 5~6 范围内较为适宜。

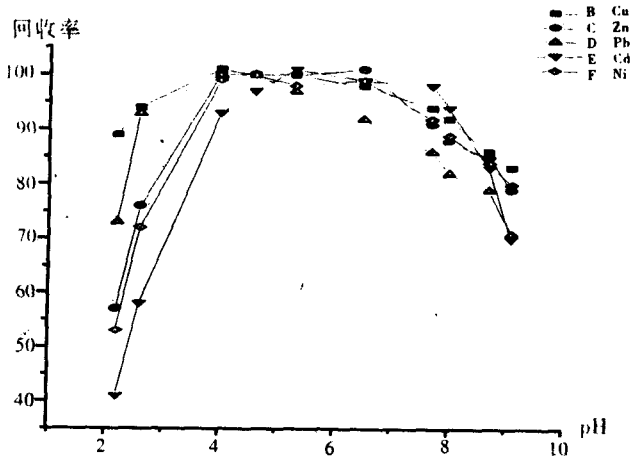


图 2 试样酸度对交换效率的影响

离子交换过程是一个物理化学反应过程, 因此交换及洗脱的速度直接影响分析效果, 经实验证明, 交换溶液及洗脱溶液均为 2.5ml/min 可达最佳效果, 同时不会影响分析速度。

交换柱长也会对测定效果造成影响, 本实验研究表明柱长在 75mm 时效果最好。

为了提高富集倍数并节约试剂用量, 采用 0.5ml 体积采样环进行样品分析。

经“Time Study”程序研究表明, 曝光时间为 25s 可把峰值全部包括在测定时间内。

(四) 联机系统的精密度与检测限

表 2 联机系统的精密度与检测限

测试元素	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
精密度 (CV)*	0.69	0.97	0.96	1.0	0.56
检测限 (ng/ml)	0.25	0.17	0.94	0.75	0.60

* n = 10

本方法不仅有较好的测定精度, 而且可使 ICP 的检测限降低一个数量级。

(五) 样品测定

对人工合成水样 (含五种元素) 采用本文建立的方法做加标回收试验结果见表 3。

表 3 回收率

元 素	Cu	Zn	Pb	Cd	Ni
回收率 (%)*	100	98	107	96	96

* n = 2

标准物大米粉 (GBW08502) 经消化溶解后用本法测定含量, 结果见表 4。

表 4 大米粉样品分析结果

元 素	Cu	Zn	Pb	Cd
标准值 ($\mu\text{g/g}$)	2.60 ± 0.3	14.1 ± 1.0	0.75 ± 0.10	0.020 ± 0.003
测定值 ($\mu\text{g/g}$)	2.61	14.7	0.764	0.0203

测定结果与标准值接近。

综上所述, 本文建立的 FI-离子交换预浓集-ICP 联机方法如下: 交换柱为内径 2.5~3mm 长 75mm 填充 D401 树脂的柱子; 试样酸度为 pH 5~6; 试样体积 (采样环体积) 根据样品含量而定, 洗脱液为 0.5ml 1.5M 的 HNO_3 溶液; 载流为 0.1M NH_4Ac 溶液; 交换溶液及洗脱液流速均控制在 2.5L/min; 测定曝光时间为 25s。此时可获得较好分析结果。

参 考 文 献

- [1] 张卓勇. 《光谱学与光谱分析》, 1991, 11 (5), 32
- [2] Kiyoshi M, Hideaki K, Hiroaki M, Yutake O. Anal. Chem. 1988, 60 (2), 147
- [3] Amando F K, Marcklita C M. Anal. Chem. 1986, 58 (5), 509
- [4] 《401 型螯合树脂合成及生产技术规定》, 南开大学化工厂
- [5] 刘娥, 陈维杰, 赵承易, 《分析化学》, 1993, 21(3), 328

Determination of Trace Cu, Zn, Pb, Cd and Ni with On-line Flow Injection Ion Exchange Preconcentration ICP - AES

Zhao Chengyi Li Weichao

(Beijing Normal University, Analytical and Testing Center Beijing 100875)

Fu Lixia

(Beijing Normal University, Dept of Chemistry)

Abstract A flow injection system was presented for the determination of ion types of Cu, Zn, Pb, Cd and Ni by ion exchange (resin D401) preconcentration and Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry; the working parameters were discussed and optimized. The precision and detection limits of this system were obtained. The detection limits are the following: $0.25\mu\text{g/L}$ for Cu, $0.17\mu\text{g/L}$ for Zn, $0.94\mu\text{g/L}$ for Pb, $0.75\mu\text{g/L}$ for Cd, $0.60\mu\text{g/L}$ for Ni. The relative standard deviation is 0.69%, 0.97%, 0.96%, 0.56% and 1.0% for Cu, Zn, Pb, Cd and Ni respectively.

Key words flow injection analysis Copper Zinc Lead Cadmium Nickel ICP - AES