

提高火焰原子吸收灵敏度的途径

陈小芒, 吴福全, 李绍南

(苏州市环境监测中心站, 江苏, 苏州 215004)

摘要: 评述了提高火焰原子吸收灵敏度的各种途径, 诸如包括 MIBK- 萃取, 离子交换和沉淀在内的富集分离法, 在线流动注射法, 原子捕集法以及间接测定法等技术。

关键词: 火焰光谱; 原子吸收光谱法; 灵敏度; 述评

中图分类号: O 657.31 文献标识码: A 文章编号: 1006- 2009(2000) 02- 0012- 05

Ways of Improving Sensitivity of Flame AAS

CHEN Xiaomang, WU Fuquan, LI Shaonan

(Suzhou Municipal Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

Abstract: The paper reviewed the methods of raising sensitivity of flame AAS such as MIBK extraction, ionexchange, precipitation, on-line injection, atom trap and indirect determination.

Key words: Flame; AAS; Sensitivity; Review

火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 以快速、简便和抗干扰等特点使其成为环境监测主要分析手段之一。然而对于环境样品中 $\mu\text{g/L}$ 量级的痕量金属元素及一些非金属元素的测定, 则因灵敏度的关系而受到了诸多限制。为了对火焰法做到扬长避短, 原子吸收工作者一直都在致力于提高其灵敏度的研究与应用^[1-8], 近年来又相继出现了在线富集流动注射^[9-15], 原子捕集^[16-24], 间接测定^[25-30] 等技术以及其有关的综述^[8, 12, 14, 27]。

1 富集分离方法

环境水样中痕量金属元素的火焰法测定是将 100 mL 水样酸化浓缩至 10 mL 测定^[1]。但这种浓缩因基体相应浓度增大, 背景干扰开始出现。鉴于此, 则采用 APDC-MIBK 或 KI-MIBK 萃取法、强酸型阳离子树脂^[2] 和共沉淀法^[3-4] 对待测元素进行富集并与基体分离, 使测定得到改善, 但操作较为繁琐。由于在线富集流动注射技术问世, 使上述富集分离变得十分快速、简便和精确。另外还有巯基棉^[5]、浮选^[6] 和液膜^[7] 等富集分离方法。

2 在线富集流动注射分析 (FIA)

2.1 技术特点^[8]

流动注射分析是最早由 Ruzicka 和 Hansen^[9]

创立的一门新型分析技术。该技术是基于将一定体积的液体样品完整地注射到流动试剂或水的载流中, 样品溶液则在严格控制的条件下, 在试剂载流中分散, 从而保持高度重现的混合状态和反应时间, 不需要反应达到平衡便能进行测定。

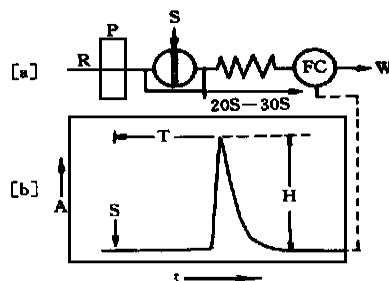


图 1 单道流动注射分析体系及测定峰形

图 1 为最简便的单道流动注射分析体系, 其中 R 的是试剂载流, 由泵 P 以 0.5 mL/min 速度推入聚四氟乙烯管道中 (内径 0.5 mm~ 1.0 mm) 在 S 处注入样品溶液, 经反应盘管后到达检测器的流通液槽 FC, W 表示废液流出。图 1(b) 为记录仪记下的测定峰形。峰高 H 和被测物质的浓度成正比。从注射口到分析读数峰值之间的扫描, 即样品

收稿日期: 1999- 06- 04; 修订日期: 1999- 08- 01

作者简介: 陈小芒 (1953-), 女, 浙江省新昌县人, 高级工程师, 发表论文 15 篇, 主要从事火焰原子吸收光谱分析和研究。

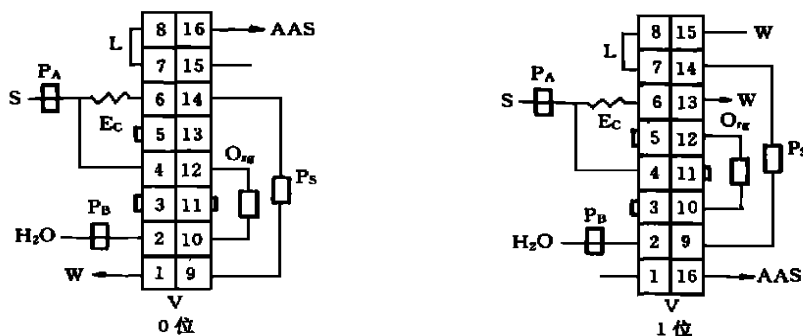
液流在管道内存留时间 T 内产生的化学反应。 T 时间一般在 $5\text{ s} \sim 20\text{ s}$ 范围内,注入样品溶液体积 $20\text{ }\mu\text{L} \sim 200\text{ }\mu\text{L}$ 。完成一次测定,一般少于 $500\text{ }\mu\text{L}$ 试剂溶液。流动注射分析可作为一种微量溶液高速自动化的化学分析技术。

多道流动注射分析是指当使用两种以上的试剂,且这些试剂一经混合所必须要采用的多管道的一种体系。如需依次加入两种试剂,则以第 1 种试剂溶液为载体运送样品溶液,然后在合并点上加入

第 2 种试剂溶液,如需依次使用 3 种试剂溶液,应设计更复杂的组合管道。

2.2 在线液-液萃取法

金泽祥等^[10]将文献[2]采用的有机试剂 MIBK 液-液萃取法改为在线富集流动注射火焰法测定金,其操作程序见图 2 和表 1。对于 0.05 mg/L 的金标准溶液连续测定 11 次,计算精密度(RSD)为 2.8% ,该法精密度与直接火焰法大致相当,而灵敏度却能高出 23 倍。



PA、PB——蠕动泵; V——八通阀; Org——置换器; Ps——重力分离器; Ec——萃取圈; L——采样环; S——试液; AAS——进入原子吸收仪器

图 2 在线液-液萃取火焰原子吸收光谱法测定金的流程

表 1 在线液-液萃取火焰法测金的操作程序及功能

步	时间 t/s		泵速 $n/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$		功 能	
	PA	PB	PA	PB		
0	0	65	65	85	6	PA 进样, PB 进水置换 MIBK 萃取
1	0	2	2	0	0	暂停, PA 换水
2	0	14	14	60	0	PA 进水将管路中混合液全部推入分离器
3	1	5	5	0	0	暂停, 转阀至 1 位, 静置分相
4	1	8	8	0	40	PB 进水将有机相推入采样环
5	5	5	5	0	0	暂停, 转阀至零位, 采样环中有机相被吸入

2.3 在线离子交换法^[10,11]

通常流动注射离子交换预富集分为单柱和双柱两种,双柱又分成双柱同时富集-串联洗脱和双柱分别富集-分别洗脱两种。

单柱富集一般用 122 树脂或 D401 树脂,柱长 35 mm ,直径 $2.2\text{ mm} \sim 3.5\text{ mm}$,富集周期为 1.5 min ,灵敏度比火焰法提高约 20 倍。齐斐等^[11]则用 NP-多胺基磷酸树脂富集铋渣和尾矿

渣提取液中的痕量银,检出限为 $0.14\text{ }\mu\text{g/L}$,精密度也得到了改善。

单柱离子交换预富集,正向洗脱和反向洗脱测得的信号,实验证明是一致的。

双柱同时进样富集串联洗脱得到的信号比单柱灵敏度提高 1 倍,即比直接火焰法提高 24 倍。

双柱分别进样、洗脱,所测得两个信号相同,由于这种富集模式是在一柱富集时,另一柱则在洗脱测定,采样时间缩短,故比单柱有更高的采样频率。

文献[10]采用流动注射双柱离子交换同时富集和串联洗脱进入火焰测定痕量铜的流程见图 3,操作程序列于表 2。而双柱分别富集和分别洗脱的流程见图 4,操作程序列于表 3。

2.4 在线沉淀法

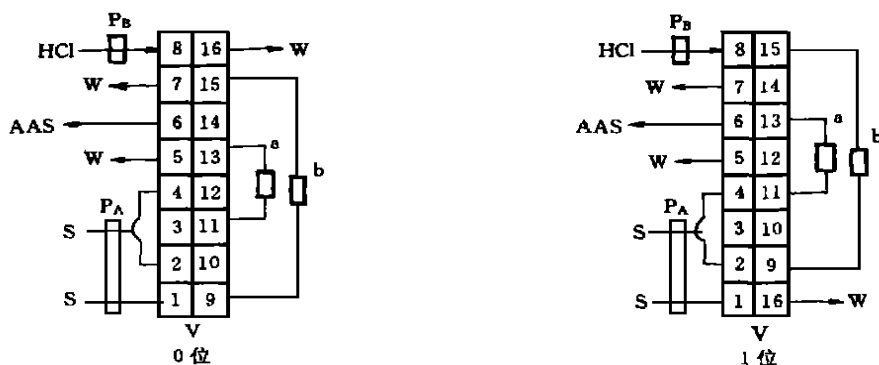
共沉淀法是通过共沉淀载体在沉淀过程中使痕量待测物与载体一起从溶液中析出,再以小体积溶剂将析出的沉淀重新溶解进入火焰测定。方肇伦等^[12]首次在方法中设计一种编结反应器(KR),这种 KR 的内壁对疏水性沉淀物的吸附作用能完成对沉淀物的收集,例如用螯合剂六甲撑二硫代氨基甲酸六甲撑铵(HMA-HMDTC)水溶液作为沉

表 2 双柱同时进样, 串联洗脱程序及功能

步	阀位	时间 t/s		泵速 $n/r \cdot \text{min}^{-1}$		功 能
		P_A	P_B	P_A	P_B	
0	0	80	80	100	0	P_A 进样, 分别于 a, b 两柱富集
1	0	2	2	0	0	暂停, P_A 换水
2	0	6	6	100	0	P_A 进水将管路中试液全部推入 a, b 柱中, 并清洗管道
3	1	25	25	0	100	转阀至 1 位, P_A 停, P_B 进洗脱液依次通过 b, a 柱, 将洗脱的待测元素推入 AAS 测定
4	1	2	2	0	0	暂停, P_B 换 NH_4Ac 溶液
5	1	15	15	0	100	P_B 进 NH_4Ac 过柱, 恢复离子交换树脂

表 3 双柱分别进样, 分别洗脱程序及功能

步	阀位	时间 t/s		泵速 $n/r \cdot \text{min}^{-1}$		功 能
		P_A	P_B	P_A	P_B	
0	0	15	80	100	100	P_A 进 HCl 洗脱 b 柱, P_B 进样 a 柱富集
1	0	5	2	0	0	暂停, P_A 换 NH_4Ac , P_B 换 H_2O
2	0	15	6	60	100	P_A 进 NH_4Ac 恢复 b 柱树脂, P_B 进水将管路中试液推入 a 柱并清洗管道
3	1	55	2	0	0	暂停, P_A 换 HCl , P_B 换样品, 阀转至 1 位
4	1	15	80	100	100	P_A 进 HCl 洗脱 a 柱测定, P_B 进样 b 柱富集
5	1	5	2	0	0	暂停, P_A 换 NH_4Ac , P_B 换 H_2O
6	1	15	6	60	100	P_A 进 NH_4Ac 恢复 a 柱树脂, P_B 进水将管路中试液推入 b 柱并清洗管道
7	0	55	2	0	0	暂停, P_A 换 HCl , P_B 换样品, 阀转至 0 位



P_A, P_B —— 蠕动泵; V —— 八通阀; a, b —— 离子交换柱(装填 D401 树脂); S —— 试液; W —— 废液

图 3 双柱同时进样和串联洗脱流程

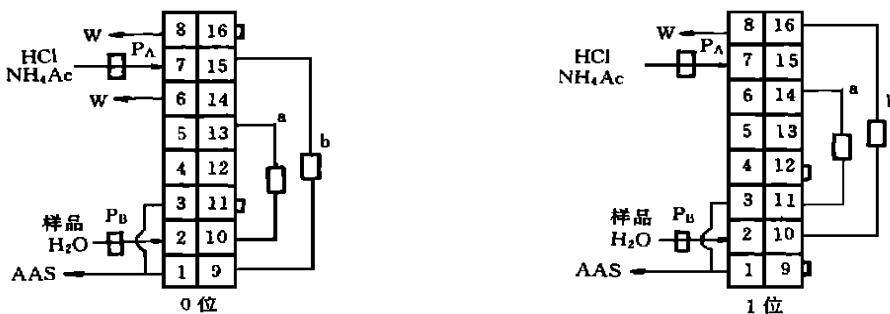


图 4 双柱分别进样, 分别洗脱流程

淀剂与预先加入试样中的 Fe^{2+} 为载体金属离子, 在 PTFE 细管(内径 0.5 mm, 长 150 cm)的 KR 中反应, 生成 $\text{Fe}(\text{HMDTC})_2$ 沉淀, 通过这种共沉淀载体作用, 痕量铅与 HMDTC 生成的疏水性螯合物从溶液中析出, 被抛甩到 KR 内壁而被吸附收集, 随后注入甲基异丁基酮(MIBK)溶解洗脱, 在线输

入火焰原子吸收中测定, 其增敏因子可达 66 倍, 检出限达到 $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 。张衍林^[13]以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 生成共沉淀。在线富集并用酸洗脱而进入火焰测定, 铜和镍富集倍数分别为 14.8 和 4.7, 检出限分别为 $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 和 $60 \mu\text{g}/\text{L}$ 。

文献[14]在 0.3 mol/L 的硝酸介质中, Cu^{2+} 在编织反应器中与 Ni^{2+} - DDTC 产生共沉淀, 并收集在编织器内壁上用 MIBK 在线洗脱沉淀物, 引入火焰测定, 富集时间 40 s, 铜的测定灵敏度提高 68 倍。也有在线沉淀后直接将胶状沉淀输入火焰原子吸收进行测定, 但准确度较差。

李永生^[15]综述了流动注射分析同时测定技术的进展, 表明该技术应用很广, 可同时测定几种元素, 而并不限于火焰原子吸收法。

3 原子捕集技术(Aton trap, AT)

该技术由 Lau 等^[16]提出, 它是用外径约 4 mm 石英管或不锈钢管^[17]放在已点燃的燃烧头的上方 5 mm~10 mm, 其内通入冷水, 此时喷入待测溶液到石英管的外壁上进行捕集, 然后通入空气将冷水排出并迅速加大火焰, 使石英管外壁捕集的元素原子化, 瞬息产生灵敏度颇高的吸收信号, 明显提高了火焰法测定的灵敏度。国内学者^[18-20]应用石英管外径 4.1 mm, 长 170 mm, 空气流量 5 L/min, 乙炔流量 0.6 L/min, 冷却水流量 0.5 L/min, 驱水空气流量 5 L/min, 捕集镉、银和铅的时间为 8 min。测定时迅速加大乙炔流量到 1.6 L/min, 其特征浓度分别是 5.4×10^{-5} mg/L、 5.5×10^{-5} mg/L 和 0.000 72 mg/L, 比直接火焰法灵敏度分别提高 333 倍、1 000 倍和 208 倍。

其后 Watling^[21]将这种原子捕集技术发展为缝管火焰原子吸收法即缝式原子捕集管(STAT)。用夹具将一根长约 120 mm, 外径 10 mm~12 mm 的石英管(石英管壁上有两条长 50 mm~100 mm, 宽分别为 3 mm 和 1 mm 的长缝)夹在燃烧头上方约 5 mm, 3 mm 缝为火焰入口, 距燃烧头高度为 1 mm~2 mm。该法使某些元素灵敏度提高 2 倍~10 倍。文献[22]应用该技术考察了铜、铅、镉、锌和铁等 14 种金属元素的测定, 指出其灵敏度可提高 1.6 倍~4.4 倍, 精密度提高 1.2 倍~3.8 倍。吴福全等^[23,24]则将这种双缝石英管改为单缝石英管。其规格为内径 8 mm, 长 160 mm, 缝宽 0.7 mm, 缝长 60 mm, 测定了水中的低量锌和痕量铜、铅、镉。仪器除锌因含量较高只扩展 2 倍外, 其余均扩展 10 倍。测得检出限分别为 0.000 5 mg/L、0.001 mg/L、0.005 mg/L 和 0.000 2 mg/L, 除比直接火焰法除锌高 10 倍外, 其他均在 20 倍以上。尤其对镉的测定可与石墨炉法相媲美, 而成本却很

低。文献[25]采用同法以 APDC-MIBK 体系分两步萃取分别测定了不同价态的镉。徐景华等^[26]研究水中 12 种金属离子的流动注射-缝管捕集火焰原子吸收的增敏作用, 这种多种技术联用使测定灵敏度又有了进一步的提高。

4 氯化物技术

文献[27]指出, 在一定温度下, 金属氧化物或盐类与过量的 HCl 气体反应, 生成挥发性的氯化物, 被载气带入火焰, 因这种导入是脉冲性及由于氯化物解离能小, 因而原子化信号会显著增强, 使测定灵敏度比直接火焰法提高 1~2 个数量级。

盐酸发生器中加入浓盐酸, 通入空气使之汽化而带入电加热至 1 000 °C 的石英管中, HCl 气体与样品管中的样品发生气固反应, 生成气体氯化物随空气和乙炔气体载入火焰, 进行原子吸收测定。氯化物技术测定的一些元素灵敏度和检出限见表 4。

表 4 氯化物技术测定的元素灵敏度和检出限

元素	波长 N/nm	特征浓度 C/ng(0.0044A) ⁻¹	检出限	
			L/ng	L/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
Cd	228.8	0.7	1	0.5
Mo	313.3	-	5	3
Pb	217.0	7	0	1
Ni	232.0	4	-	-

5 间接火焰法分析技术

直接火焰法对少数金属元素特别是非金属元素、阴离子和有机化合物难以测定, 因此分析工作者便致力于间接测定的研究。文献[28,29]综述了 50 多种金属和非金属元素的间接测定, 例如, 利用在空气-乙炔火焰中 0.25 mg/L~1.20 mg/L 范围内的铝, 对 25 mg/L 铁呈线性增感, 可测定铁而间接确定铝的含量。同理也可间接测定钛, 钛对铁呈线性增感的范围为 0.01 mg/L~10.00 mg/L。锆的间接测定是戊醇-乙醚(1:1)从 pH 4.5 的盐酸溶液中萃取锆钼杂多酸, 或用 MIBK 从 0.6 mol/L 盐酸中萃取锆钼杂多酸, 测定钼计算出锆的含量^[29]。类似的方法也可从砷钼杂多酸和磷钼杂多酸中测定钼, 确定砷和磷的含量。

S^{2-} 间接测定。洪正隆^[30]和李运江^[31]分别在 pH 4.5 或在氢氧化铵-氯化铵饱和溶液中加入过量 Cu^{2+} 或 Ag^{+} , 分别形成硫化铜或硫化银。多余的铜用戊黄原酸钾配合, 以 MIBK-萃取测定有机相萃取的配合物中铜或直接测定过量银, 计算其中

S^{2-} 的含量。文献[32]研究了水样中碘的测定,在氨性溶液中,加入过量 Ag^{2+} ,形成碘化银,用 MIBK 萃取,火焰法测定萃取液中银,换算出碘含量。

刘栋^[33]根据胱氨酸和碘酸银中银在 pH 9.1 下生成络合物,用火焰法测定银而间接计算胱氨酸的含量。

文献[34]将含有 Triton X-100 的废水,取 100 mL 放入分液漏斗中,加入 10 mL $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ 0.59 mol/L 及 1 mL 醋酸钠-冰醋酸缓冲液(pH 5.0)反应 6 min,以 5 mL 二甲苯萃取,有机相喷入火焰测定镉。间接推算 Triton X-100 的含量。Crasso 等^[35]建立了火焰法间接测定水和废水中 0.1 mg~2.5 mg 范围的非离子表面活性剂的简单快速的方法。表面活性剂能以磷钨酸-钙铬合物形式沉淀,用高压液相色谱(HPLC)微过滤器回收,溶于丙酮定量测定钙而间接得到表面活性剂的含量。对于 1.0 mg 量的表面活性剂,精密度为 $\pm 2.6\%$ 。

[参考文献]

- [1] 郑翠玲,黄树梁.加热浓缩-火焰原子吸收测定水样中铜铅镉[J].理化检验(化),1998,34(7):325.
- [2] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1989.137-144.
- [3] 鞠美庭,张丙华,詹平.非过滤法共沉淀富集-火焰原子吸收测定饮用水中铜铅镉[J].理化检验(化),1998,34(1):498.
- [4] 淡桂权,黄为红,叶永洪.硝酸铋共沉淀-火焰原子吸收法测定蒸馏酒中痕量铅[J].理化检验(化),1997,33(10):458.
- [5] 刘立行,马学良.巯基棉富集-火焰原子吸收光谱法测定水中铁、铜、铅、镉[J].理化检验(化),1997,33(5):218.
- [6] 宋家铨,王新华,舒黎晔.浮选富集-原子吸收光谱法测定水中铜、铅、镉、银[J].理化检验(化),1998,34(12):543.
- [7] 顾景贤,王爱霞,张维祥.液膜法富集痕量铅及其火焰原子吸收分光光度法测定[J].分析实验室,1991,10(1):32.
- [8] 蔡德.流动注射分析的原理和进展[J].理化检验(化),1986,22(1):57.
- [9] Ruzicka J, Hansen E H and Zagatto E A. Flow injection analysis, Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate[J]. Anal Chim, Acta, 1977, 88(1):1.
- [10] 金泽祥,汤志勇.流动注射多功能溶液处理装置在原子吸收分析上的应用[J].分析实验室,1998,17(6):49.
- [11] 齐斐,李春兰,李国刚.流动注射在线富集-火焰原子吸收法测定固体废物浸出液中的痕量银[J].中国环境监测,1995,11(1):26.
- [12] 陈恒武,刘劲松.流动注射在线沉淀共沉淀预分离富集与原子吸收联用的进展[J].理化检验(化),1999,35(1):43.
- [13] 张衍林.共沉淀-流动注射富集-火焰原子吸收法测定烧碱中铜、镍[J].理化检验(化),1996,32(1):16.
- [14] 金鑫,刘劲松.流动注射在线共沉淀预富集火焰原子吸收法测定痕量铜[J].理化检验(化),1998,34(6):246.
- [15] 李永生.流动注射分析同时测定技术的进展[J].理化检验(化),1987,23(6):373.
- [16] 高英奇,伍星.微量火焰原子吸收技术及其应用[J].分析实验室,1993,12(1):77.
- [17] 赵进沛,郭志斌.原子捕集-火焰原子吸收测定废水中痕量镉[J].分析化学,1992,20(6):741.
- [18] 黄淦泉,罗勇.镉的原子捕集原子吸收光谱分析[J].分析化学,1986,14(3):198.
- [19] 李银玉,黄淦泉.原子捕集原子吸收法测定银的研究[J].分析化学,1988,16(11):1006.
- [20] 黄淦泉,罗勇.原子捕集-原子吸收光谱法测定铅[J].分析化学,1986,14(8):593.
- [21] Watting RJ. The use of a slotted quartz tube for the determination of arsenic, antimony, selenium and mercury[J]. Anal Chim, Acta, 1977, 94:181.
- [22] 刘永铭,宫本玲.缝式管原子捕集的考察[J].分析化学,1988,16(1):55.
- [23] 吴福全,李绍南.缝式石英管捕集-火焰原子吸收测定地面水中痕量铜、铅、镉[J].环境监测管理与技术,1994,6(1):29.
- [24] 吴福全,陈小芒.缝式原子捕集-火焰原子吸收技术的研究及在环境水分析中的应用[J].中国环境监测,1993,9(6):14.
- [25] 徐子刚,吴元林.缝管原子捕集技术用于测定水中三价和五价锑[J].分析化学,1992,20(11):1321.
- [26] 徐景华,陈恒武.流动注射进样缝管捕集火焰原子吸收联用的研究[J].理化检验(化),1997,33(9):408.
- [27] 孙汉文.原子吸收光谱分析技术[M].北京:中国科学出版社,1992.100.
- [28] 俞志鹤.原子吸收在非金属元素测定的应用[J].光谱学与光谱分析,1990,10(1):68.
- [29] 余煜棉,莫胜钧.间接原子吸收光谱法对中药中微量锗的测定[J].光谱学与光谱分析,1996,16(3):93.
- [30] 洪正隆,许原.间接原子吸收法测定 S^{2-} [J].四川大学学报(自然科学版),1991,28(1):87.
- [31] 李运汇.原子吸收测定污水中可溶性硫化物[J].环境工程,1987,(3):54.
- [32] 刘敬东.火焰原子吸收光谱法测定微量碘[J].理化检验(化),1998,34(5):227.
- [33] 刘栋,刘伟.间接原子吸收测定胱氨酸[J].分析化学,1988,16(3):248.
- [34] 张继伦,姚廷伸.火焰原子吸收法间接测定曲通-100[J].光谱学与光谱分析,1986,16(1):121.
- [35] Grasso G, Bufalo G. Determination of nonionic Surfactants in water and Wastewater by atomic absorption Spectroscopy[J]. Atomic Spectroscopy, 1986, 7(4):93.

本栏目责任编辑 聂明浩