

# 流动注射分光光度法测定环境水样中镉

蒋春刚<sup>1</sup>, 洪陵成<sup>1,2</sup>, 王林芹<sup>1</sup>

(1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2 南京德林环保仪器有限公司, 江苏 南京 210001)

**摘要:**建立了镉-氨水-氯化铵缓冲溶液-对偶氮苯重氮氨基偶氮磺酸-甲醛高灵敏度显色体系下,采用流动注射技术测定环境水样中镉的方法,优化了试验条件,讨论了共存离子与色度的影响及消除办法。方法在 6.00 μg/L ~ 460 μg/L 范围内线性良好,检出限为 0.1 μg/L,实际水样测定的加标回收率为 98.6% ~ 102%。

**关键词:**镉;流动注射;分光光度法;水质

**中图分类号:** O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)05-0033-03

## Determination of Cadmium in the Water by Flow Injection Spectrophotometry

JIANg Chun-gang<sup>1</sup>, HONG Ling-cheng<sup>1,2</sup>, WANG Lin-qin<sup>1</sup>

(1. Environmental Science and Engineering Department, Hohai University, Nanjing, Jiangsu 210098, China;

2 Nanjing Delin Environmental Instruments Co Ltd, Nanjing, Jiangsu 210001, China)

**Abstract:** A method with high sensitivity system of Cd - NH<sub>3</sub> · NH<sub>4</sub>Cl - ADAAS was established to determine cadmium in water by flow injection. The test conditions were optimized and the influence of coexistences with color as well as its removal were discussed. The good linear relation of the method was obtained in range from 6.00 μg/L to 460 μg/L. The detection limit was 0.1 μg/L, recoveries of practical samples 98.6% ~ 102%.

**Key words:** Cadmium; Flow injection; Spectrophotometry; Water quality

镉是一种对人体有害的蓄积性毒物,也是环境水体的常规监测项目之一。传统的检测方法是双硫脲光度法<sup>[1]</sup>,采用三氯甲烷萃取及剧毒氰化钾掩蔽干扰离子,操作繁琐,应用不便。近年来发展的检测方法有原子吸收分光光度法<sup>[2]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[3]</sup>、同位素稀释电感耦合等离子体质谱法<sup>[4]</sup>、极谱法等,有的操作耗时,有的仪器价格昂贵,且不能实现在线监测,难以掌握水质现状及异常变化。今以对偶氮苯重氮氨基偶氮磺酸(ADAASS)为显色剂,建立了镉-氨水-氯化铵-ADAASS高灵敏度显色体系,采用流动注射技术(FI)<sup>[5]</sup>测定水样中的镉,操作简便、快速、灵敏度高,适合地表水的在线分析。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

S54型紫外-可见分光光度计,上海科学器材有限公司;PHS-3A型酸度计,成都仪器厂;FPG-

C32TH型可编程控制器(PLC),松下公司;耐高压不留存气泡流通池、十通阀、陶瓷泵,南京德林环保仪器有限公司;FA1104型电子天平,上海精科天平厂;蠕动泵,浙江象山石浦海天电子仪器厂。

1.00 g/L 镉标准贮备液:称取 0.500 0 g 金属镉(99.99%),置于 100 mL 烧杯中,用 10 mL 50% 硝酸溶液加热溶解后,转移至 500 mL 容量瓶中定容,使用时用水稀释成 10.0 mg/L 标准工作液;二甲基甲酰胺 [HCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (DMF);ADAASS-DMF 显色液:称取 150 mg 纯化的 ADAASS 溶于 200 mL DMF 中,加入 300 mL 水,滴加 8 ~ 12 滴 1.0 mol/L NaOH 溶液,摇匀;2% 曲力通 X-100 溶液:量取 2.0 mL [Triton X-100, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NOH, (n = 10)] 溶于 98 mL 水中(可加热使其溶解);氨水-氯化铵缓冲溶液:

收稿日期:2008-03-25;修订日期:2008-07-10

作者简介:蒋春刚(1979—),男,河南信阳人,在读研究生,研究方向为环境在线分析仪器。

称取 20 g 氯化铵溶于适量水,加入 120 mL 氨水中,稀释至约 500 mL,摇匀,调节 pH 值为 10.0; 2% 甲醛 (HCHO) 水溶液:量取 2 mL 甲醛 (36% ~ 38%) 溶于 98 mL 水中;氰化钾 - 酒石酸钾钠混合掩蔽剂:称取 0.15 g 氰化钾 (KCN) 溶于 100 mL 0.1 mol/L NaOH 溶液,加入 5 g 酒石酸钾钠 (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O);载流液:将 500 mL 氨水 · 氯化铵缓冲溶液、100 mL 2% 甲醛水溶液、15 mL 氰化钾 - 酒石酸钾钠混合掩蔽剂加入 1 000 mL 试剂瓶中配制而成。

1.2 试验方法

用内径 0.7 mm 的聚四氟乙烯管连接分析流路,见图 1。将待测标样或试样 S、试剂 R2、试剂 R3 和载流液 R1 引入流路,启动陶瓷泵和蠕动泵,进入采样状态。当十通阀转至测量位时,P2 泵开始工作,载流液 R1 推动试剂 R2、R3、镉溶液混合反应,在三通处与显色液发生显色反应,于 532 nm 波长处,经过 22 mm 流通池,测量吸光值。由 PLC 自动采集数据,根据峰高定量分析。

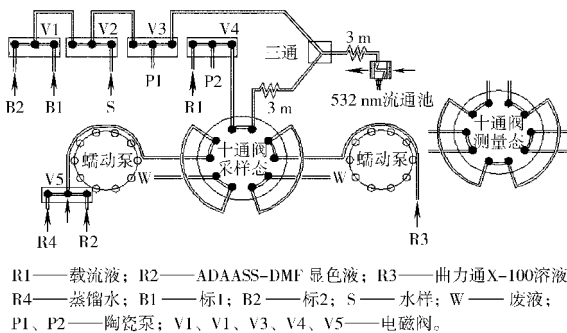


图 1 分析流路

2 结果与讨论

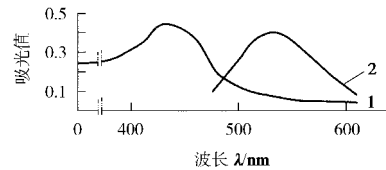
2.1 吸收光谱与测定波长的选择

在 pH 值为 10.0 的氨水 · 氯化铵介质中,曲力通 X - 100、甲醛的存在使试剂溶液呈黄色,最大吸收波长为 435 nm。试剂与镉形成的络合物呈红色,在波长 450 nm ~ 700 nm 之间扫描,该红色络合物在 532 nm 处有最大吸收。该试验选择检测波长为 532 nm。吸收曲线见图 2。

2.2 测量条件的确定

2.2.1 ADAASS 用量的影响

在选定的试验条件下,仅改变显色剂的用量,结果表明 0.03% 显色剂溶液的加入体积在 0.7 mL ~ 4.0 mL 范围内,吸光值最大且稳定。该试验选



1——氨水 · 氯化铵缓冲溶液-甲醛-ADAASS (以水为参比);  
2——氨水 · 氯化铵缓冲溶液-甲醛-ADAASS-5 μg 镉 (以试剂空白为参比)。

图 2 吸收曲线

择加入 2.0 mL。

2.2.2 酸度及缓冲溶液的选择

在选定的试验条件下,仅改变缓冲溶液的 pH 值,结果表明 pH 值在 9.6 ~ 11.5 范围内,络合物吸光值最大且稳定。该试验选择 pH 值为 10.0。虽然 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 体系吸光值较高,但不能掩蔽共存离子,而该体系能掩蔽 Zn、Ag 等离子。氨水 · 氯化铵加入体积为 0.2 mL ~ 3.0 mL 时,吸光值基本不变。pH 值对吸光值的影响见图 3。

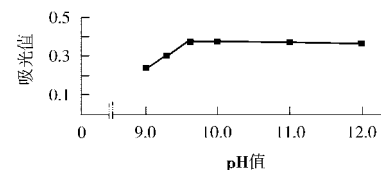


图 3 pH 值对吸光值的影响

2.2.3 表面活性剂的选择及用量

表面活性剂具有增敏、增溶、增稳及增加显色系统分散等特点,能提高检测灵敏度、络合物及显色剂的溶解性。试验了吐温 - 80、聚乙烯醇、曲力通 X - 100、溴化十六烷基三甲铵等表面活性剂在该体系中的作用,结果表明 2% 曲力通 X - 100 溶液的效果最好。

2.2.4 反应盘管长度的影响

适当增加反应盘管的长度,有利于络合反应的充分进行,但过长会增加分析时间,增大样品分散度,导致灵敏度降低。在选定条件下,分别试验了 1 m、2 m、3 m、4 m、5 m 盘管对测定的影响,结果表明反应盘管长度为 3 m 较适宜。

2.2.5 试剂与载流液流量的影响

试剂与载流液的流量对进样频率和测定灵敏度均有影响。流量增加,可以提高进样频率,但会缩短试剂在流路中的流程时间,造成显色反应不完全,分散度增大,灵敏度降低。流量过大还会使蠕

动泵的承受压力增大,影响基线的稳定性。试验表明,试剂与载流液流量为 2.5 mL/min 时,镉的吸收峰最大。

2.2.6 进样环体积的选择

进样环体积过小,进样量不够,灵敏度低;体积过大又会导致进样频率下降,分析时间增加。分别试验了 300 μL、500 μL、700 μL、900 μL、1100 μL、1300 μL 进样环对测定的影响,结果表明进样环体积为 900 μL 时,镉的吸收峰最大。

2.3 线性范围与检出限

配制 6.00 μg/L ~ 460 μg/L 镉标准溶液系列,用该方法测定,以吸光值对质量浓度绘制标准曲线,线性方程为  $y = 3.72x + 30.2$ , 相关系数  $r = 0.9998$ 。对 100 μg/L 镉标准溶液测定 12 次,相对标准偏差为 1.2%,检出限为 0.1 μg/L。

2.4 共存离子与色度的影响及消除

试验表明,测定 10 μg/L 镉标准溶液时,下列离子无干扰:  $As^+$  (10 μg),  $Ag^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  (20 μg),  $Pd^{2+}$  (40 μg),  $Zn^{2+}$  (200 μg),  $Cr^{6+}$  (3 mg),  $Al^{3+}$  (5 mg),  $Ca^{2+}$  (10 mg),  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SCN^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$  (20 mg),  $PO_4^{3-}$  (25 mg),  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$  (30 mg),  $C_2O_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  (40 mg)。仅等量的  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  会产生正干扰,可用氰化钾-酒石酸钾钠掩蔽剂去除干扰。水样色度的影响可通过用蒸馏水代替显色剂的方法在计算程序中消除。

2.5 样品测定与加标回收试验

用该方法测定环境水样,并作加标回收试验,同时与极谱法 (POL) 测定值对比,结果见表 1。

表 1 样品测定与加标回收试验结果

水样	测定值 ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	加标值 ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	加标后测定值 / ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )		回收率 / %	
			FIA 法	POL 法	FIA 法	POL 法
地表水 1	1.50	5.00	6.44	6.43	98.8	98.6
地表水 2	2.00	5.00	6.95	7.12	99.0	102
废水 1	176	5.00	181	181	100	100
废水 2	218	5.00	223	223	100	100

[参考文献]

[1] 马建中,陈新江,刘凌云. 表面活性剂与高新技术制革 [J]. 皮革科学与工程, 2002, 12(5): 27 - 32  
 [2] 《环境污染分析方法》编辑组. 环境污染分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1980: 32  
 [3] BOEVSKI I, DASKALOVAU N, HAVEZON I. Determination of barium, chromium, cadmium, manganese, lead and zinc in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma atomic e-

mission/spectrometry CP-AES[J]. Spectrochim Acta B, 2000 (55): 1643 - 1657.  
 [4] KARUNASAGAR D, ARUNACHALAM J. Determination of cadmium by inductively coupled plasma mass spectrometry-reduction of molybdenum oxide interferences by addition of acetonitrile [J]. Anal, 2001 (441): 291 - 296  
 [5] 王贤奕, 赵云, 洪陵成. 水中 Cr( ) 的流动注射在线监测 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 39 - 40.

· 征订启事 ·

欢迎订阅 2009 年《生态环境》

《生态环境》(学报)是全国中文核心期刊(见北京大学出版社《中文核心期刊要目总览》2004年版第 62 页)、中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库刊源、广东省优秀期刊,曾获全国优秀农业期刊一等奖。主要刊登国内外环境科学和环境工程、生态学和生态工程的重要研究论文,以及具有独到见解和理论建树的综述。适合从事生态学、环境科学、资源保护、土壤学、大气科学、水科学、地理学、地质学、地球科学、农业科学、林学、医学、社会科学、经济学等领域的科技人员、学者、教师、学生、管理人员和环境爱好者阅读。

2008 年为双月刊,大 16 开,正文 402 页/册,定价 40.00 元/册,全年定价 240.00 元(含邮费)。全国各地邮局均可订阅,也可直接汇款到编辑部订阅。

邮发代号: 46 - 272 地址: 广州市天河区天源路 808 号 广东省生态环境与土壤研究所《生态环境》编辑部

邮编: 510650 电话和传真: 020 - 87024961 E-mail: editor@jeesci.com