

改性沸石分离富集 - 火焰原子吸收光谱法测定长江水中镉

卓琳, 龙良俊

(重庆工商大学环境与生物工程学院, 重庆 400067)

摘要: 采用改性沸石分离富集 - 火焰原子吸收光谱法测定长江水中微量镉, 优化了富集和洗脱条件, 讨论了干扰离子的影响。方法在 $0 \mu\text{g} \sim 4.00 \mu\text{g}$ 范围内线性良好, 检出限为 $0.214 \mu\text{g/L}$, 长江水平行测定的 RSD 为 1.8%, 加标回收率为 99.0% ~ 104%。

关键词: 镉; 改性沸石; 火焰原子吸收光谱法; 水质; 长江

中图分类号: O657.31 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2010)02-0058-03

Determination of Cadmium in the Yangtze River Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry after Separation and Enrichment with Modified Zeolite

ZHUO Lin, LONG Liang-jun

(College of Environmental and Biological Engineering, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Trace cadmium pre-concentrated with modified zeolite in the Yangtze River water samples were determined by flame atomic absorption spectrometry. By optimizing process of enrichment and elution and eliminating influence of interference ions, the results showed good linearity ranging from $0 \mu\text{g}$ to $4.00 \mu\text{g}$; detection limits $0.214 \mu\text{g/L}$; RSD of parallel Yangtze River water samples 1.8%; and spiked recoveries between 99.0% and 104%.

Key words: Cadmium; Modified zeolite; Flame atomic absorption spectrophotometry; Water quality; Yangtze River

镉广泛应用于电镀、颜料、塑料稳定剂、合金、电池、橡胶等行业,也是环保、食品分析及医学研究中常被测定的毒性元素之一。当水体受到有色金属采选和冶炼及电镀、染料、电池等工业废水污染后,含镉量会异常增高,直接影响人类和动植物安全。因此,深入研究各类样品中镉的分析方法,对于指导工农业生产和保护环境均具有重要意义^[1]。

原子吸收光谱法操作简便,灵敏度高,选择性好,抗干扰能力强,测定元素范围广,是环境中痕量金属污染物测定的主要方法^[2-6]。一般金属含量较低的样品采用石墨炉原子吸收光谱法测定,但该方法背景干扰较强,检测成本高^[7]。今用热改性后的沸石吸附、富集长江水中的微量镉,以硝酸溶液

定量洗脱后,采用火焰原子吸收光谱法测定,操作简便,检测费用低廉,结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Z-5000型偏振塞曼原子吸收分光光度仪,镉空心阴极灯,日本日立公司;电子天平,320-S型pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司;马弗炉;HY-4型摇床振荡器,常州国华电器有限公司。

人工沸石,购自重庆川东化工有限公司化学试剂厂; 100 mg/L 镉标准储备液,购自重庆市环境科

收稿日期: 2009-11-05; 修订日期: 2010-01-12

作者简介: 卓琳(1980—),女,宁夏中卫人,讲师,硕士,研究方向为分析化学。

学研究院,临用前稀释至所需质量浓度;缓冲溶液:用 0.04 mol/L 磷酸溶液、硼酸溶液、冰醋酸溶液和不同体积的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液配制而成;硝酸,氢氧化钠,优级纯;其他试剂均为分析纯;试验

用水为去离子水。

1.2 仪器工作条件

火焰原子吸收分光光度仪工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Operating parameters of instrument

元素	波长 /nm	灯电流 I/mA	狭缝宽度 /nm	空气流量 $q_V/(L \cdot \min^{-1})$	乙炔流量 $q_V/(L \cdot \min^{-1})$	燃烧头高度 h/mm
镉	228.8	9	1.3	15	2.0	5.0

1.3 人工沸石的改性

准确称取 26~40 目的人工沸石 150.0 g,于 450 °C 下焙烧 2 h,待自然冷却后装入磨口瓶,置于干燥器中保存、待用。

1.4 试验方法

将 100 mL 样液 (pH 值 = 4.0) 置于 250 mL 锥形瓶中,加入一定量改性沸石,在振荡器上振荡 30 min 后过滤。用蒸馏水清洗改性沸石,待其自然干燥后,用 10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液将沸石转移至烧杯中,洗脱 30 min,收集洗脱液,按仪器工作条件测量吸光值。

1.5 样品前处理

取 2 500 mL 长江水于烧杯中,加入 3 滴 0.1 mol/L 盐酸溶液,置于低温电热板上消解(保持溶液 pH 值 = 2),至消解液约为 200 mL 时停止消解,冷却后定容至 250 mL。移取 100 mL 消解液于锥形瓶中,加入 pH 值 = 4.0 的缓冲溶液 20 mL 和 1.0 g 改性沸石,按上述试验方法分析。

2 结果与讨论

2.1 富集条件优化

2.1.1 溶液 pH 值

取含镉 0.100 mg 的溶液多份,分别调节其 pH 值为 2.0~7.0,加入 1.0 g 改性沸石,按上述试验方法富集、过滤并测量滤液吸光值,计算镉的吸附率。试验结果表明,当溶液 pH 值 < 4.0 时,吸附率随 pH 值增加而升高,这是 H^+ 竞争吸附的结果;当 pH 值 > 4.0 时,随着 pH 值增加,溶液碱性增强,吸附率逐渐降低,这是由于 Cd^{2+} 会与 OH^- 生成氢氧化物沉淀;当 pH 值 = 4.0 时,吸附率达到最大,沸石吸附镉的效果最好。

2.1.2 改性沸石用量

取含镉 0.100 mg 的溶液多份,调节 pH 值 =

4.0,分别加入 0.2 g、0.4 g、0.6 g、0.8 g、1.0 g、1.2 g 改性沸石,按上述试验方法富集、过滤并测量滤液吸光值,计算镉的吸附率。试验结果表明,随着改性沸石用量增大,镉的吸附率迅速升高,当改性沸石质量 = 0.8 g 时,吸附几乎完全。考虑到样液中的镉需尽可能完全吸附,该试验选择加入改性沸石 1.0 g。

2.1.3 振荡时间

取含镉 0.100 mg 的溶液 6 份,调节 pH 值 = 4.0,加入 1.0 g 改性沸石,分别在振荡器上振荡 2 min、5 min、10 min、30 min、60 min、90 min 后,过滤并测量滤液吸光值。试验结果表明,随着吸附时间延长,沸石对镉的吸附率不断增加;当吸附时间达到 30 min 时,吸附率达到 98.7%;继续延长时间,吸附率基本不变。该试验选择吸附时间为 30 min。

2.2 洗脱条件优化

2.2.1 洗脱剂的选择

考察了不同浓度硝酸溶液、氢氧化钠溶液和氯化钠溶液对吸附 2.00 μg 镉的改性沸石的洗脱效果,结果表明,硝酸的洗脱率较氢氧化钠和氯化钠高,该试验选择硝酸为洗脱剂。

试验了 0.5 mol/L ~ 4.0 mol/L 硝酸溶液的洗脱效果,结果表明,当硝酸溶液浓度 = 1.0 mol/L 时,洗脱率随浓度升高而增加;当硝酸溶液浓度 = 1.0 mol/L 时,洗脱率随浓度升高而下降;当硝酸溶液浓度为 1.0 mol/L 时,洗脱率最大(可达 60%~63%),洗脱效果最好。该试验选择硝酸溶液浓度为 1.0 mol/L。

2.2.2 洗脱方法的影响

将 6 份定量吸附 2.00 μg 镉的改性沸石分为两组,一组用 10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液滴加到沸石上直接洗脱;另一组用 10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶

液将滤纸上的沸石转移到烧杯中,浸泡 20 min 后过滤,收集滤液测定。试验结果表明,浸泡洗脱的洗脱率(可达 60% ~ 63%)比直接洗脱(仅 25.5% ~ 26%)高。

2.2.3 洗脱时间的影响

用 10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液将 6 份定量吸附 2.00 μg 镉的改性沸石转移到烧杯中,分别浸泡 5 min、8 min、10 min、20 min、30 min、60 min 后过滤,测量滤液吸光值。试验结果表明,随着洗脱时间延长,镉的洗脱率不断增加;当洗脱时间达到 30 min 时,洗脱率达到最大;继续增加洗脱时间,洗脱率的变化趋于平缓。该试验选择洗脱时间为 30 min。

2.2.4 硝酸用量

分别用 3 mL、5 mL、8 mL、10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液对定量吸附 2.00 μg 镉的改性沸石洗脱、浸泡、过滤,测量洗脱液吸光值。试验结果表明,随着硝酸用量增加,洗脱率持续增加;当硝酸用量达到 8 mL 时,洗脱率达到最大;继续增加硝酸用量,洗脱率的变化趋于平缓。为保证良好的洗脱效果,该试验选择 10 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液为洗脱剂。

2.3 干扰离子的影响

试验了水样中可能含有的共存离子对镉测定的影响。分别将含共存离子和未含共存离子的水样经改性沸石富集、洗脱后,测量吸光值,当相对误差 $\pm 5\%$ 时,干扰离子的最大允许质量浓度分别为: Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{3+} (4 mg/L); Zn^{2+} 、 Cr^{3+} (2 mg/L)。

2.4 标准曲线与检出限

制备含镉 0 μg 、0.500 μg 、1.00 μg 、2.00 μg 、2.50 μg 、3.00 μg 、3.50 μg 、4.00 μg 的标准溶液系列,调节 pH 值 = 4.0,加入 1.0 g 改性沸石,按上述试验方法测定。以吸光值为纵坐标、镉的质量为横坐标,绘制标准曲线,回归方程为: $A = 0.993m + 0.0001$,相关系数 $r = 0.9991$ 。

当样液体积为 100 mL 时,用该方法测定 10 份空白溶液,按 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.214 $\mu\text{g/L}$ ^[8]。

2.5 样品测定及精密度与加标回收试验

用该方法平行测定长江水中的镉,同时做加标回收试验,结果见表 2。由于在样品前处理步骤中,将水样加热浓缩了 10 倍,故样品实际测定值为 0.525 $\mu\text{g/L}$ 。

表 2 样品测定及精密度与加标回收试验结果 ($n = 3$)

Table 2 Test results of precision and recovery of samples ($n = 3$)

元素	测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定均值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD /%	加标量 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定值 /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 /%
镉	5.35	5.25	1.8	5.20	10.5	99.0
	5.23			5.20	10.4	99.4
	5.17			5.20	10.6	104

3 结语

采用改性沸石分离富集 - 火焰原子吸收光谱法测定长江水中的镉,方法快速简便,灵敏度高,精密度与准确度均符合要求。

[参考文献]

- [1] 孟祥和,胡国飞. 重金属废水处理 [M]. 北京:化学工业出版社,2005: 14 - 15.
- [2] 杜青,任兰,陈妍妍. 原子吸收光谱法测定酸雨中 K、Na、Ca、Mg 方法改进 [J]. 环境监测管理与技术,2008,20(3): 67 - 68.
- [3] 李静,梁沛,施踏青. 油点萃取预富集火焰原子吸收光谱法测

- 定水样中痕量钴 [J]. 分析科学学报,2005,21(2): 164 - 166.
- [4] 苏耀东,李静,黄燕,等. 应用内标的 APDC₂Cu()快速共沉淀分离富集和原子吸收光谱测定食盐中的铅 [J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(3): 564 - 566.
- [5] 钱沙华,向罗京,邓红兵,等. 交联壳聚糖富集分离 - 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量钼的研究 [J]. 光谱学与光谱分析,2007,27(3): 592 - 594.
- [6] 张绍均,许文静. 络合萃取 - 火焰原子吸收光谱法测定怀山药中铅 [J]. 环境监测管理与技术,2008,20(5): 40 - 41.
- [7] 武汉大学化学系. 仪器分析 [M]. 北京:高等教育出版社,2001: 55.
- [8] 李慧,戴玄吏. 火焰原子吸收光谱法测定畜禽粪便中铜和锌 [J]. 环境监测管理与技术,2009,21(1): 31 - 32.