

流动注射在线膜分离预富集 在原子光谱中的应用^{*}

朱 方 庄峙厦 杨成隆 杨 原 王小如^{**}

(厦门大学化学系, 国家教委材料和生命过程分析科学开放实验室, 福建厦门 361005)

摘 要 研究了 IDAE(Iminodiacetic acid/ ethylcellulose)膜的在线分离预富集环境水样品中痕量元素的流动注射分析系统。建立了将在线流动注射这一体系与火焰原子吸收、电感耦合等离子体原子发射光谱联用, 通过计算机辅助采集数据点, 实现天然水样品中痕量重金属元素 Cd, Co, Cu, Pb, Mn, V, Ni 等的在线分离预富集的原子光谱分析方法。本方法的测定速率达到 30 次/h, 浓集倍数达 20 倍。同时我们还考察了体系的检出限、相对标准偏差、加标回收率、膜的动态容量和动态富集性能、富集效率、使用寿命等, 取得了令人满意的结果。实验结果表明, 流动注射分析(FIA)在线分离预富集比起微型柱分离来说, 有许多优点, 如: 分析速度快、自动化程度高、操作简便、不易堵塞、寿命长、重现性好、样品的消耗量少等。IDAEC 膜分离预富集与 FIA-ICP-AES 联用的体系, 是一种极为方便, 高效而且普遍适用, 易于推广的测定环境水样品中痕量重金属元素的手段。

关键词 膜分离; 流动注射; 原子光谱

中图分类号 TH744.1

1 问题的提出

70 年代初期, 电感耦合等离子体原子发射光谱问世, 经过 20 多年的基础研究与应用, ICP-AES 现已成为常规的分析工具之一。它的优点在于检出限低、动态范围宽、基体效应小及可进行多元素同时分析等。但在实际样品分析中, 对于某些环境样品的痕量元素的测定, ICP-AES 的灵敏度仍不能满足分析的实际要求^[1]。同样, 火焰原子吸收光谱(FAAS)分析是一种成熟的且应用广泛的分析方法, 但是在进行微量成份的测定中总感到其灵敏度不高。而环境样品中重金属的浓度大多在 0.01 ~ 100 ng/g 之间, 要分析这样的样品, 就必需能一种有效的预富集手段。

FIA 技术是 1979 年由鲁奇卡等人首先提出的^[2]。它可以简单地描述为试样注入, 受控分散、高精度的时机重现三者的有机结合。FIA 的出现使得在线分离预富集成为可能, 为了降低样品及试剂的用量、减少交叉污染的可能性, 联用技术迅猛地发展起来^[3]。最早应用流动注射在线柱预富集是 Olsen et al. 他们用 Chelex-100 型树脂装成一根微型柱进行预富集^[4]。较之传统方法, 这种联用体系的富集倍数大大提高, 分析时间也大大缩短了^[5, 6]。Hartensten et al 则成功地将它与 ICP-AES 联用进行了多元素的同时测定^[10~12]。在国内, 方肇伦等首先将流动注射预富集技术应用于 AAS 分析^[7~9, 30]。目前

流动注射原子吸收光谱分析(FI-AAS)是流动注射分析技术与比较成熟的检测技术联用的最成功的范例之一,也是流动注射分析与原子吸收光谱分析当前最重要的发展前沿^[13~15]。自 1979 年首篇 FI-AAS 的报告发表以来,至 1995 年底有关文献累计已越 700 篇。FI-AAS 与传统 AAS 法相比,目前其主要优势在于提供了高效率的在线分离富集手段、在线稀释手段、间接测定有机成分的功能,以及很多测定中的抗干扰能力的改善^[16~18]。FIA 与 ICP-AES 在线连接,不仅可以克服常规离线操作费时而且污染环境,试剂、样品消耗量大的缺点,而且可以大大提高分析效率,显著改善分析方法的灵敏度和选择性。

FIA 流动注射作为非均匀和非平衡状态下的液-固作用的预富集与分离技术^[19],在实际应用中主要有两种类型:柱分离预富集^[20~25]和膜分离预富集。而基于不同的原理,又可以将膜分离预富集分成以下几类:共沉淀分离^[26~29],液液萃取分离^[30~33],离子交换、吸附分离^[34~36]。目前较常用的预富集手段,如螯合树脂、共沉淀、萃取等,因富集时需加入大量的化学试剂,极易引入沾污、富集效率不高和耗时长等,给分析造成了一定的困难。本文所建立的流动注射在线膜分离预富集体系,正是靠 IDAEC 膜上特定的选择性基团将重金属离子吸附在膜的表面,用特定的淋洗液洗脱,由 FAAS 或 ICP-AES 检测洗脱液中的待测元素。它所依据的正是上述第三种原理,即离子交换、吸附分离的机理。目前,将 IDAEC 膜用于在线分离预富集的,尚未见有文献报道。只见到用 IDAES 树脂装成的微型柱用于流动注射在线分离预富集测定报道^[21]。

本研究设计并建立了流动注射在线膜分离预富集体系,制作了适用于这一体系的膜分离器,同时详细研究了 IDAEC 膜的在线富集分离特性,并在此基础上进行了条件的优化选择,并在最佳条件下实现了环境水样品中痕量重金属元素的同时测定。

2 实验部分

2.1 仪器及操作参数、实验条件

美国 BAIRD 公司 PS-4 电感耦合等离子体多道原子发射光谱仪,ICP-AES 的优化工作条件见 Table 1; 澳大利亚 VARIAN 公司 SpectrAA-20 原子吸收光谱仪,FAAS 的优化工作条件见 Table 2; 沈阳肇发自动分析研究所 LZ-2000 型流动注射仪, FIA 的优化工

Table 1 Instrumental Parameters of ICP Spectrometer(BAIRD PS-4)

Items	Conditions
RF Power/kW	1.1
Fraquency of RF Generator/ MHz	27
Coolant Gas Flow Rate/ L. min ⁻¹	8.0
Plasma Gas Flow Rate/ L. min ⁻¹	1.0
Observation Height/mm	(above load coil)13.4
Integration Time/ S	1
Data Collection Point	80

Table 2 Instrumental Parameters of FAAS SpectrAA-20(VARIAN)

liems	Conditions
Flame	air-acetylene
Lamp Current/ mA	4
Wavelength/ nm	Cu(324.8)
Slit Width/ nm	Cu(228.8)
Delay Time/s	0.5
Measurement Time/s	1.0
Air Flow Rate/ L. min ⁻¹	60.0~90.0
Acetylene Flow Rate/ L. min ⁻¹	3.5~4.0
	1.5

作条件见 Table 3; FIA 分析仪程序编为 3 个过程: (1) 酸提取和样品富集的过程; (2) 样品继续富集的过程; (3) 酸洗脱过程, 用到十六通阀和两个蠕动泵。检测信号的收集和处理用本实验室发展的瞬间信号采集软件^[37]。采集数据的点数为 80 点, 每个采样点积分时间为 1 s。

2.2 试剂与样品

所用的试剂均为分析纯级试剂, 部分为优级纯试剂; 实验所用

的水为 2 次去离子重蒸水或 Milli-Q 超纯水; 多元素标准溶液均由美国 BAIRD 公司 100 μ g/mL 的多元素标准储备液逐级稀释而成; 水样为附近池塘里的天然水及厦门海滨的海水; 样品及各个标准溶液中均加入质量分数为 2% 的优级纯 HNO₃; 淋洗用的 2 mol/L 的 HNO₃。是用 75 mL 优级纯的浓 HNO₃ 稀释至 500 mL 而成的。2 mol/L, pH = 5.5 的缓冲溶液是用 NH₄C 晶体, HAc 和 NH₃H₂O 配置而成的。

在进行条件优化实验时, 所用溶液的质量分数为 8.0×10^{-8} 的多元素标准溶液, 检测的是其中 Cd 的吸收峰信号值。在考察膜的动态性能时, 所用溶液的质量分数为 5×10^{-6} 的多元素标准溶液, 检测其中 Cu 的吸收峰信号值。在进行条件优化选择部分的实验时, 我们用火焰原子吸收光谱仪检测每个元素吸收信号的强度。而在样品分析时, 为了同时进行多元素含量的测定, 我们用的是 ICP-AES 检测。这两者灵敏度相似, 故各种优化的条件基本上可以互相适用。

2.3 流动注射系统的示意图及操作流程

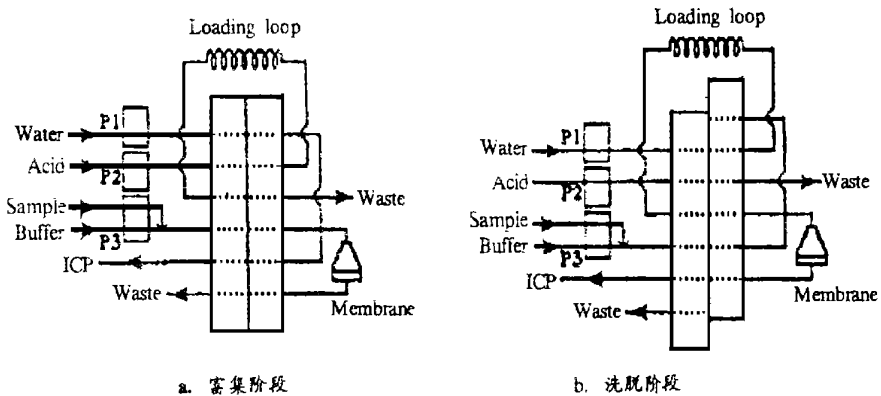


Fig. 1 Manifold of the FIA SD system

FIA 系统如上图所示, 在状态 a 时, 当样品与缓冲溶液的混合液流过 IDAEC 膜时, 金属离子被吸附在膜上; 同时采样环中充满 2 mol/L 的洗脱液硝酸。在状态 b 时, 硝酸将吸附在膜上的金属离子洗脱, 洗脱液直接用 ICP-AES 测定。

Table 3 Flow Injection System Conditions

Items	Conditions
Buffer Solution	ammonium acetate (C=2 mol/L, pH=5.5)
Elution Reagent	nitric acid (C=2 mol/L)
Carrier Flow Rate/m L \cdot min $^{-1}$	2.24
Sample Flow Rate/m L \cdot min $^{-1}$	2.70
Preconcentrate Time/s	90
Acid Volume/ μ L	300

在样品富集阶段, P1, P2, P3 均起动, 载流被 P1 (流速为 2.24 mL/min) 泵入, 清洗前一次分析残留的溶液, 并进入 ICP 的雾化室; 样品的缓冲液一起被 P3 泵入, 在三通中相混合后, 再流经膜进行离子交换、吸附分离预富集, 流出液被当作废液排出; 同时, P2 将 300 μ L 的 HNO₃ 泵入样品环中存储, 准备下一阶段洗脱吸附于膜上的重金属离子。完成整个采样过程大约需要 90 s。其中提取酸只有 30 s。

在洗脱阶段, 十六通阀转到注射的位置, P2, P3 停止。存于样品环中的酸被 P1 泵入的载流推入膜分离器, 膜上的富集物被 HNO₃ 洗脱, 洗脱液继续被 P1 带入雾化器中, 洗脱阶段的时间大约是 30 s。

2.4 实验方法

(1) 设计并制作膜分离器。

(2) 调节 FIA 流速, 选择最佳的 pH 值、洗脱液浓度、洗脱液体积、富集时间、富集速率、洗脱速率等条件。

(3) 在最佳条件下, 通过工作曲线, 在线分离预富集测定样品中痕量元素的含量。

(4) 研究 IDAEC 膜的动态富集性能、富集容量、富集效率和浓集倍率。

参 考 文 献

- 1 Thompson M, Walsh N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. New York;
- 2 Ruzicka J, Hansen E H. Flow Injection Analysis Second Edition, Wiley, New York;
- 3 Ruzicka J, Fresenius' z. Anal Chem., 1986, 324: 745
- 4 Olsen S, Pessenda L C R, Hansen E H. Analyst, 1983, 108: 905
- 5 Hartenstein S D, Christian G D, Ruzicka J. Can J. Spectrosc, 1985, 30: 144
- 6 Hartenstein S D, Ruzicka J, Christian G D. Anal. Chem., 1985, 57: 21
- 7 Ruzicka J, Amdal A. Anal. Chim. Acta, 1989, 216: 243
- 8 Fang Z, Ruzicka J, Hansen E H. Anal. Chim. Acta., 1984, 164: 23
- 9 Milosavljevic E B, Ruzicka J, Hansen E H. Anal. Chim. Acta., 1985, 169: 321
- 10 Fang Z, Xu S, Zhang S. Anal. Chim. Acta., 1984, 164: 41
- 11 Fang Z, Welz B. J. Anal. At. Spectrom, 1989, 4(6): 543
- 12 Fang Z, et al. Anal. Chim. Acta., 1988, 214: 41
- 13 Fang Z, Guo T, Weiz B. talanta, 1991, 38: 613
- 14 Burguera J L. Flow Injection Atomic Spectroscopy. Marcel Dekker, 1989
- 15 Yang C L, Zhuang Z X, et al. Atomic Spectrosc., 1994, 15(3): 135
- 16 Yang C L, Zhuang Z X, Yang P Y, Wang X R. 痕量分析. 1993, 9(1~2): 32
- 17 Fnag Z, Sperling M, Welz B. J. Anal. At. Spectrom., 1991, 6: 301
- 18 方肇伦. FIA—AAS 法进展. 全国第三届原子光谱分析学术讨论会论文集
- 19 茹奇卡 J, 汉森 E H 等. 流动注射分析. 北京: 科学出版社, 1986
- 20 Yuan D X, Wang X R, Yang P Y, Huang B L. FenXiHuaXue, 1992, 20: 162
- 21 Caroli S, Alimonti A, Petrucci F. Anal. Chim. Acta, 1991, 241: 248
- 22 林雍静, 弓振斌, 庄峙厦, 邓志威, 王小如. FENXI KEXUE XUEBAO, 1995, 16: 11
- 23 庄峙厦, 洪华生. 海洋与湖沼, 1992, 23(3): 264
- 24 杨成隆, 庄峙厦, 杨 原, 王小如. 全国第四届原子光谱分析学术报告论文集
- 25 Anwar Memon M, Wang X R, Huang B L. Atomic Spectroscopy, 1993, 14(4): 99
- 26 Zhuang Z X, Wang X R, Yang P Y. J. Anal. At. Spectrom., 1994, 1: 9

- 27 Zhuang Z X, Wang X R, Yang C L, Yang P Y. *Atomic Spectrosc.*, 1994, 15(3): 135
- 28 Valcarcel M, Gallego M. *Trac. Trends. Anal. Chem.*, 1989, 8: 34
- 29 Santelli R Z, Gallego M, Valcarcel M. *Anal. Chem.*, 1989, 61: 1427
- 30 Fang Z. *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester; 1995
- 31 Vlastimil Kuban. *Critical Reviews in Anal. Chem.*, 1991, 477: 22
- 32 Konji hayase et al. *Anal. Chim. Acta.*, 1986, 23: 196
- 33 Nord L, Karlberg B. *Anal. Chim. Acta.*, 1983, 151: 145
- 34 Porta V, Atollino O, Mentast E, Sarzanimal C. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 119: 6
- 35 Spelling M, Yin X F, Welz B. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, 615: 6
- 36 Wang X R, Bames R M. *FenXi Shi YangShi*, 1991, 7: 10
- 37 颜晓梅, 王小如, 杨原. *高等学校化学学报*, 1993, 14(11): 1506

FI On-line Membrane Separation/Preconcentration and Its Application in Atomic Spectrometry

Zhu Fang Zhuang Zhixia Yang Chelong Yang Penyuan Wang Xiaoru

(Department of Chemistry Xiamen University,

State Key Lab for Analytical Science, Fujian Xiamen 361005)

Abstract The iminodiacetic acid/ ethyl cellulose(IDAEC) membrane was applied to the FI on-line separation and preconcentration for the trace elements in environmental waters. The system was copied with both AAS and ICP-AES. The optimization of the system was performed. The preconcentration factor of 20 could be reached. The sample up-take rate is 30 per hour. The system developed in this work has the advantages of fast analysis, automatic operation, less sample consumption.

Keywords Flow injection; Membrane separation; Atomic spectrometry