

配有微型柱的流动注射富集进样 系统在原子光谱仪上的应用

袁东星 王小如 杨芃原 黄本立

(厦门大学化学系)

流动注射分析法已渗透于分析化学的各个领域。作为水样品预富集和引入检测器的有力手段之一,配有微型柱的流动注射在线富集进样系统,已越来越广泛地用于原子光谱检测器上。本文第一部分对富集无机元素的不同柱填充材料的性能和应用作了非常简要的分类和介绍。文章第二部分则结合本实验室已进行和正在进行的工作,在装有不同树脂的微型柱与流动注射分析仪(FIA)配套时对水样尤其是对海水样品的富集处理能力进行了讨论,同时简介了装置系统。

一 微型柱填充材料

微型柱的填充材料,可分为螯合树脂、离子交换树脂、反相固定相(硅氧烷类和聚苯乙烯类)、和纤维素(棉)类。

1. 螯合树脂

在富集水样中的痕量金属离子时螯合树脂应用最多。Chelex-100^[1]是螯合树脂中最常用的一种。采用Chelex-100树脂富集水样中痕量重金属离子的报道极多。近年来其仍被海水分析广泛应用^[2-6]。然而,Chelex-100的最大缺点是其体积可随试样pH值的变化发生较大变化,这使其用于在线富集的微型柱中有相当的困难。

近年来,相继有其它种类的螯合树脂被合成,并成功地应用于富集水样中的金属离子如Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni、Fe、Hg等。例如聚二硫代氨基甲酸(Polydithiocarbamate)^[6,7],羧甲基聚氮杂环聚亚甲基聚亚苯基异腈酸(Carboxymethylated Polyethylenimine Polymethylene-polyphenylene Isocyanate,即CPPI)^[8,9],含S-基团和N-基团的杂链聚合物(Heterochain-polymer)^[10,11]。硅胶经常被用来合成带螯合基团的新型树脂^[12-14]。固定众所周知的一种是^[15-16]在硅胶上的8-羟基喹啉填充剂(Silica-Immobilized 8-quinolinol),这些螯合树脂多具有体积不易随溶液酸度变化的优点。

螯合树脂一般仅螯合重金属离子,因而适用于从高盐度水样中富集痕量重金属离子。洗提剂一般为强酸。螯合树脂的富集倍率较高,亦有一定的选择性。然而,当螯合树脂小柱与原子光谱仪在线联接时,强酸型的洗提剂可使检测器及FIA的有关管道遭受到一定腐蚀。

2. 离子交换树脂

阳离子和阴离子交换树脂均可用来富集水样中的各种金属离子。采用阳离子交换树脂时,金属离子须呈阳离子态,洗提剂为强酸^[18,19]。使用阴离子交换树脂时,金属离子则须呈

络阴离子态,如 EDTA 络合物,洗提剂一般为酒石酸盐或柠檬酸盐等络合剂^[20,21]。

由于离子交换树脂的离子选择性低,可以富集所有的阳离子或所有的阴离子,如果水样中存在大量非测定离子如高浓度盐,离子交换柱容量相对于感兴趣的离子来说因此而降低。如同螯合树脂一样,适用于离子交换树脂的洗提剂对 FIA 及在线的原子光谱检测器亦有腐蚀作用。

离子交换树脂还用来合成动态功能团树脂。树脂本身是离子交换树脂,带有功能团的螯合剂被交换或吸附在离子交换树脂上,达到动态平衡。而被测金属离子则被螯合富集在这些螯合剂的功能基团上。洗提时,这些螯合剂连同金属离子一同被洗脱下来,树脂被还原为离子交换树脂本身^[22]。采用这种方法,由于螯合剂可以选择,因而富集的选择性较好。

3. 反相固定相

此类树脂具有吸附非极性分子的特性,要求水样中的被测金属呈络合大分子状态。一般是添加络合剂于水样中,使金属离子形成络合物,过柱时络合物即被吸附。采用的反相固定相可以是以硅为基底的 C₈ 或 C₁₈ 硅氧烷类,亦可是聚苯乙烯系列的聚合物。硅氧烷类固定相已被广泛应用^[23-26]。聚合物固定相可用于碱性溶液,比硅氧烷类有更广泛的 pH 范围。

反相固定相的特点是具有相当高的富集倍率,且可富集水样中的有机金属离子以进行形态分析。洗提剂常用的有机溶剂如甲醇,乙醇或乙腈。这些有机溶剂对仪器的腐蚀性小。由于实行了在线富集-洗提-检测,因此有机溶剂的挥发毒害亦很小,可是,有机溶剂直接引入原子光谱检测器尤其是 ICP 检测器,可能会导致火焰的不稳定甚至熄灭,而增加检测噪音,基线漂移,甚至不能正常工作。

4. 纤维素(棉)类

纤维素(棉)的功用类似硅胶,可以直接用来吸附金属络离子,亦可用来合成带螯合基团的吸附材料。因文章篇幅有限,这里不再多做介绍。

二 在线富集和原子光谱检测

把配有微型柱的流动注射分析仪与原子光谱仪相联接,可以使水样分析的速度、重现性、准确度及灵敏度都得到提高,同时实现了在线分析。在这方面,国际上工作开展得较多的有 Ruzicka^[26-28],国内有方肇伦^[29-31]。所用的富集树脂大多为螯合树脂或离子交换树脂,所用的检测器均为原子吸收光谱仪。

本实验室在采用配有微型柱的 FIA 做为原子光谱检测器的进样系统方面做了一些工作。主要是富集检测海水中的重金属离子。现介绍如下。

1. CPPI 树脂富集海水中痕量锌, ICP-AFS 检测

本实验室采用合成 CPPI 树脂(见前部分介绍)富集海水中痕量 Zn,并用 ICP-原子荧光光谱仪(ICP-AFS)进行在线检测。FIA 管道接口如图 1 所示。自制的聚四氟乙烯小柱内装 60 孔以上的 CPPI 树脂 0.028 克,有效柱体积为 0.3×1.0 cm。FIA 将过滤后的海水泵入 CPPI 小柱,海水体积由富集时间控制。这是典型的螯合树脂富集方法。洗提时, FIA 将洗提剂 HNO₃ 泵入小柱,并将洗脱液直接送往检测器。实验表明,富集倍率随富集时间的增加而增加,洗提酸以浓度大于 1 mol/L HNO₃ 为宜。试样的 pH 值最好为中性,缓冲剂可用 0.1 mol/L NH₄OAc。当洗提酸为 1.5 mol/L HNO₃,富集时间为 100 s,洗提时间为 20 s 时,富集后的信号峰高较富集前可提高 9 倍,检测限在 0.1×10⁻²g/L 以下。测定厦大海滨海水中的 Zn 为

$7 \times 10^{-12} \text{g/L}$ 。用石墨炉原子吸收方法^[32]对同一海水样品检测,测得Zn含量为 $5.2 \times 10^{-12} \text{g/L}$ 。两种检测方法,结果较吻合。

2. Sep-Pak 小柱富集海水中痕量铜-AAS 检测

本实验室采用国内可购到的 Sep-Pak 商品小柱 (Millipore China Ltd.) 富集海水中痕量 Cu, 以火焰原子吸收光谱仪 (AAS) 进行在线检测。这里采用的是富集海水中金属络合物法。先将 8-羟基喹啉螯合剂加于过滤后的海水中, 使之与 Cu 形成络合物。以 FIA 将试样泵入 Sep-Pak 进行在线富集, 然后用甲醇洗提。洗脱液直接送入 AAS 检测。为了提高测试速度, 在 FIA 上装了双柱, 见图 2。当第一个试样由第一个小柱富集时, 第二个小柱里正进行洗提; 当第二试样富集于第二个小柱时, 第一个小柱被洗提。这样交替进行, 可将检测速度提高一倍。由于 Sep-Pak 是成熟的商品柱, 因而可认为所用的两个小柱在各项性能指标上都是同样, 重现的。实验表明, 当海水/8-羟基喹啉的体积比在 100 倍至 1000 倍之间, 过柱海水少于 250 mL 时, 检测结果较佳。对 5 个小柱进行柱间重现性实验, RSD 约为 5%。分析厦大海滨海水, Cu 含量在 3.0×6.0 至 10^{-12}g/L 之间。

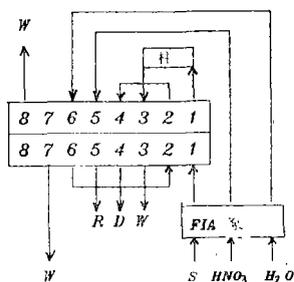


图1 单柱顶富集的 FIA 流路接法

S = 样品; W = 废液;
D = 检测器; R = 回收 HNO₃。

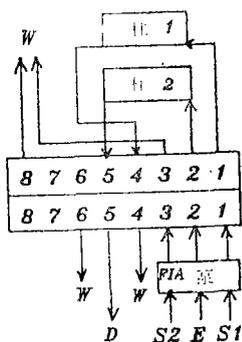


图2 双柱预富集的 FIA 流路接法

S1 = 样品 1; S2 = 样品 2;
E = 洗脱剂 = 甲醇; D = 检测器;
W = 废液。

本实验室进行的另一部分工作是将上述富集洗提装置接往 ICP-AES, 以期达到多元素同时测定目的。8-羟基喹啉可与海水中的大多数金属离子形成络合物, 这些络合物又都可被 Sep-Pak 吸附, 洗提时同时被洗脱。此时只要检测器是多元素同时检测, 则多元素同时分析即为可能。如前所述, 这里的困难在于有机溶液会引起 ICP 火焰不稳定甚至熄灭, 有机溶剂燃烧时产生的分子光谱带还会影响检测某些元素。为了克服这一困难, 拟采用在洗脱液中通过三通加入适量的水, 或改变等离子火焰成分的方法。

配有微型柱的 FIA 富集进样系统在原子光谱中的应用是一项很有意义的工作。选择合适的微型柱填充材料, 可以达到不同的富集效果以满足分析要求。ICP-AES 检测器的应用将使联机工作的应用前景更为广阔。

参 考 文 献

- [1] J. P. Riley and D. Taylor, Anal. Chim. Acta; 40, 479(1968)
- [2] S. Pai, P. Whung and R. Lai, Anal. Chim. Acta, 211, 257(1988)

- [3] *ibid.*, 271(1988)
- [4] T. Alagi and H. Haraguchi, *Bunseki Kagaku(Jap.)*, 36(11), 688(1987)
- [5] W. Van Berked and A. Overbosch, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3(1), 249(1988)
- [6] Jr. J. Dingman, K. M. Closs, K. A. Milano and S. Siggia, *Anal. Chem.*, 46, 774(1974)
- [7] R. S. R. Murthy, Z. Horvath and R. M. Barnes, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1, 269(1986)
- [8] Z. Horvath and R. M. Barnes, *Anal. Chem.*, 58, 1352(1986)
- [9] J. Dingman, S. Siggia, C. Barton and K. Hitchcock, *Anal. Chem.*, 44, 1351(1972)
- [10] O. M. Petrukhin, G. I. Malofeeva, N. V. Shakhova and Yu. A. Zolotov, In book: *The Japan-USSR Joint Symposium on Analytical Chemistry*, 1982
- [11] Yu. A. Zolotov, et al., *Anal. Chim. Acta*, 148, 135(1983)
- [12] C. Samara and T. A. Kouimtzis, *Chemosphere.*, 16, 405(1987)
- [13] M. Valkan, et al., *Analyst*, 112, 1409(1987)
- [14] C. Revoil, *Doc. B.R.G.M.*, 91, 162(1985)
- [15] F. Malamas, M. Bengtsson and G. Johansson, *Anal. Chim. Acta*, 160, 1(1984)
- [16] K. Akatsuka and I. Atsuya, *F. Z. Anal. Chem.*, 329, 453(1987)
- [17] S. Nakashima, et al., *F. Z. Anal. Chem.*, 330, 592(1988)
- [18] A. Davila and D. Rojas de Oliveros, *Acta Cient. Venez. (span)*, 37, 1986, 507(1986)
- [19] K. Brajter and K. Slonawsha, *Anal. Chim. Acta*, 185, 271(1986)
- [20] Q. Wu, et al., *Fenxi Ceshi Tongbao(Ch)*, 5, 44(1986)
- [21] C. Sarzanini, et al., *Talanta*, 33, 835(1986)
- [22] H. Tanaka, M. Chikuma and M. Nakayama, *International Congress on Anal. Techniques in Environmental Chem.*, 2nd, 381, 1981
- [23] X. G. Yang and E. Jackwerth, *F. Z. Anal. Chem.*, 237, 179(1987)
- [24] R. E. Sturgeon, S. N. Willie and S. S. Berman, *Anal. Chem.*, 57, 6(1985)
- [25] H. Watanae, *Anal. Chem.*, 53, 738(1981)
- [26] J. Ruzicka and A. Arndal, *Anal. Chim. Acta*, 216, 243(1989)
- [27] E. B. Milosavljevic, J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 169, 321(1985)
- [28] Z. Fang, J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 164, 23(1984)
- [29] Z. Fang, S. Xu and S. Zhang, *Anal. Chim. Acta*, 164, 41(1984)
- [30] Z. Fang and B. Welz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4(6), 543(1989)
- [31] Z. Fang et al. *Anal. Chim. Acta*, 214, 41(1988)
- [32] P. Yang and Z. Ni, *Huanjing Kexue (Ch)*, 2(6), 23(1981)

(收稿日期: 1991.1.18)