

# 浊点萃取—火焰原子吸收法 测定环境水体中的微量镉元素

张春华

(唐山水文水资源勘测局, 河北 唐山 063000)

**摘要:**研究了以二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)为络合剂、Triton X-100 为萃取剂,应用浊点萃取—火焰原子吸收法测定环境水体中的微量元素镉的实验方法。探讨了影响浊点萃取的几个主要因素,并且实际测定了样品。在最佳实验条件下, $\text{Cd}^{2+}$ 在 0~10.00  $\mu\text{g/mL}$  范围内呈良好的线性关系,相关系数  $r=0.999\ 5$ ,方法的检出限为 0.001 4  $\mu\text{g/mL}$ ,样品测定的加标回收率为 95.56%~97.58%。

**关键词:**浊点萃取;火焰原子吸收光谱法;镉元素

**中图分类号:**O657.31;O658.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2015)03-0073-03

**DOI:**10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.03.024

## Detection of Trace Cadmium in Environmental Waters Through the Cloud Point Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry

ZHANG Chun-hua

(Tangshan Hydro-Hydrology and Water Resources Survey Bureau, Tangshan 063000, China)

**Abstract:** This paper is aimed at examining the application of CPE-FAAS in detection of trace cadmium in environmental waters, with diethyl dithio amino formic acid sodium (DDTC) as an complexing agent and Triton X/100 as an extractant, and discussing several major factors affecting the cloud point extraction. The samples are measured. Under the optimum experimental conditions,  $\text{Cd}^{2+}$  between the 0 and 10.00  $\mu\text{g/mL}$  shows good linear relationship, the correlation coefficient  $r$  is 0.999 5, the detection limit of the method is 0.001 4  $\mu\text{g/mL}$ , and the recovery rate is 95.56%~97.58%.

**Key Words:** cloud point extraction; flame atomic absorption spectrometry; cadmium

镉是一种对人体和环境均有害的重金属元素,水体中过量的镉可通过水中生物的富集而影响人体的健康<sup>[1]</sup>。因此准确而有效地检测水中的镉元素是非常必要的。原子吸收分析法是目前检测镉元素的最常用的分析方法<sup>[2-3]</sup>,但普通的火焰原子吸收分析法的灵敏度及检出限难以满足要求。浊点萃取技术(Cloud Point Extraction, 简称为 CPE)是一种新型的环保型的液—液萃取技术。此技术以中性表面活性剂胶束水溶液的溶解性和浊点现象为基础,通过改变相关的实验参数来引发相分离,即将疏水性物质与亲水性物质分离,从而达到对样品的预富集。该技术不使用挥发性有机溶剂,对环境不会造成污染,具有经济、安全、高效、便于实现联用等优点,因此是一种较为理想的绿色富集方法<sup>[4]</sup>。本文将浊点萃取与火焰原子吸收法相结合,测定水体中的微量镉元

素,有效地提高了原子吸收分析法的选择性和灵敏度,取得了较好的分析效果。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要实验仪器与试剂

TAS-990 型原子吸收分光光度计、KY-1 型镉元素空心阴极灯、80-2 型离心机。

镉标准溶液 1 000  $\mu\text{g/mL}$ ,用 1%硝酸将其稀释;称取一定量的 DDTC(二乙基二硫代氨基甲酸钠)溶解于 100 mL 无水乙醇中,配置成络合剂 DDTC 溶液;浊点萃取剂 TritonX-100 溶液(美国 Sigma 公司); $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -NaOH 缓冲溶液。

#### 1.2 仪器主要工作参数

根据实验要求,选择仪器工作参数为:测量时均以氙灯

收稿日期:2015-01-04

作者简介:张春华(1980—),女,满族,河北唐山人,工程师,主要从事水文水资源及水环境研究。

扣背景,测定的波长为 228.8 nm,光谱宽带为 0.4 nm,灯电流为 2 mA,负高压为 317.50 V,燃烧头高度为 5 mm,积分时间为 3 s,乙炔流量为 1 300 mL/min。

### 1.3 实验方法

准确移取一定体积的镉标准使用液( $10\text{ }\mu\text{g/mL}$ )于 10 mL 刻度离心管中,再分别向其中加入 0.8 mL 的 DDTC 溶液和 2.0 mL TritonX-100 溶液,然后用 pH 缓冲溶液将其定容到 10.00 mL,摇匀静置。之后将其放置到  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  恒温水浴锅中加热,15 min 后立即放入离心机中,在 3 500 r/min 的转速下离心 5 min,再将其放入冰水浴中冷却降温,其表面活性剂会形成粘滞的浓缩相,和水相产生明显分层,用吸管吸取上层水相弃之。向余下的表面活性剂相中加 0.2 mol/L 的硝酸的乙醇溶液,定容至 2 mL,摇匀。用火焰原子吸收分光光度计测定其中镉的含量。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 缓冲体系 pH 值的选择

溶液的 pH 值对于金属离子和络合剂能否生成稳定的疏水络合物具有重要的影响。固定试液中镉离子的浓度为  $10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,改变溶液的 pH 值,其他条件同“1.3 实验方法”,分别测定不同 pH 值下镉的吸光度。实验结果见图 1。可见在 pH 值为 8.5 时具有最大吸光度。故本实验选择 pH 值为 8.5 的磷酸盐缓冲体系。

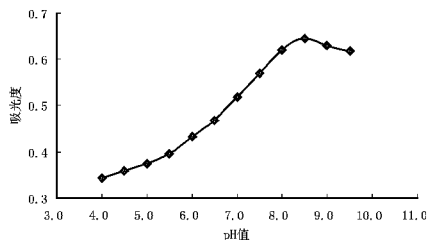


图 1 pH 值对吸光度的影响

### 2.2 络合剂 DDTC 浓度的选择

固定镉标准试剂的浓度为  $10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,改变萃取体系中 DDTC 溶液的浓度,其他条件同“1.3 实验方法”。结果见图 2。DDTC 的浓度从 0.05 g/L 增加到 0.30 g/L 的区间中,当 DDTC 的浓度为 0.2 g/L 时,镉原子的吸光度最大。因此本实验选取加入 0.2 g/L 的 DDTC 溶液。

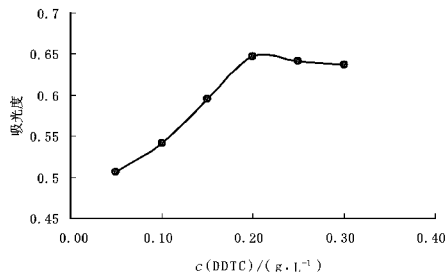


图 2 DDTC 浓度对吸光度的影响

### 2.3 TritonX-100 浓度的选择

为提高萃取体系的富集能力,应在完全萃取的条件下尽

量减小表面活性剂相的相比<sup>[5]</sup>。在 10 mL 的离心管中,同样固定镉标准溶液的浓度为  $10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,加入 TritonX-100 溶液的体积仍为 2 mL,改变 TritonX-100 的体积分数,其他条件同“1.3 实验方法”。实验结果如图 3 所示。结果表明,随着 TritonX-100 的浓度增大,体系的萃取富集能力相应提高,当体积分数在 5% 时萃取富集能力良好,因此选择 TritonX-100 的体积分数为 5%。

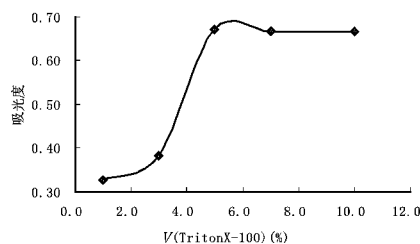


图 3 TritonX-100 的体积分数对吸光度的影响

### 2.4 平衡温度和时间的选择

TritonX-100 的浊点温度是  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,所以为萃取完全建议选择  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上的水浴温度。考虑节省实验时间,本实验选择了  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下,恒温 15 min。此时测定镉元素的吸光度有最大值。

### 2.5 离心时间的选择

离心时间的加长,有助于相分离。在离心机转速为 3 500 r/min 条件下,分别考察了不同离心时间对萃取率的影响。结果表明:离心时间过短,相分离不完全;当离心时间为 5 min 时,体系吸光度达到最大值;当离心时间大于 5 min 时,体系吸光度开始降低。造成降低的原因是离心一定时间后,体系的温度开始降低,相分离逆转,导致萃取效率降低。因此,选择离心 5 min 作为测定条件。

### 2.6 共存离子的影响

为验证实验的选择性,本实验对一些常见阳离子的干扰情况进行了考察。在优化实验条件下,如存在表 1 中所列的离子对测定无影响。

### 2.7 标准曲线及检出限实验

在上述选定的最佳实验条件下,分别测定了  $\text{Cd}^{2+}$  系列标准溶液 ( $1.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,  $3.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,  $5.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,  $7.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  和  $10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$ ) 的吸光度,绘制吸光度  $A$  与  $\text{Cd}^{2+}$  浓度的校准工作曲线,得到本实验的线性回归方程为:  $A=0.055c+0.1143(c:\mu\text{g/mL})$ ,线性相关系数为  $r=0.9995$ 。 $\text{Cd}^{2+}$  浓度在  $0\sim 10.00\text{ }\mu\text{g/mL}$  之间时,吸光度与浓度呈现较好的线性关系。

表 1 干扰离子允许存在量(倍)

| 干扰离子  | $\text{K}^{+}$ | $\text{Na}^{+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{Cu}^{2+}$ | $\text{Mn}^{2+}$ | $\text{Hg}^{2+}$ | $\text{Zn}^{2+}$ |
|-------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 允许存在量 | 5 000          | 5 000           | 400              | 400              | 50               | 50               | 100              | 50               | 10               |

按照相同操作方法,连续 10 次测定空白的  $\text{Cd}^{2+}$  标准溶液,计算其标准偏差  $\delta$ ,依据  $DL=3\delta/S$  计算出  $\text{Cd}^{2+}$  的检出限为  $0.0014\text{ }\mu\text{g/mL}$ ,结果令人满意。

## 2.8 样品的测定及回收率实验

所测样品为唐山环城水系不同采样点采集的3种水样,首先用 $0.45\ \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤以除去悬浮在水中的悬浮物,过滤后的水样加入少量浓 $\text{HNO}_3$ ,在电热板上煮沸消解10 min,以除去水样中的有机物,冷却后的溶液用1%的 $\text{HNO}_3$ 稀释到一定体积,供测定用。

然后将上述水样按“1.3 实验方法”进行预处理,分别测定其吸光度,计算镉的浓度,折算出镉的实际含量。并每次分别加标 $2.0\ \mu\text{g/L}$ 进行平行回收率实验,测定结果见表2。结果表明,加标回收率为95.56%~97.58%,准确度良好。

表2 水样中镉的测定

| 水样<br>样品 | 样品浓度<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | 加标量<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | 测定值<br>/( $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | 回收率<br>(%) |
|----------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------|
| 1        | 19.869                                          | 20.00                                          | 38.981                                         | 95.56      |
| 2        | 12.546                                          | 20.00                                          | 31.900                                         | 96.77      |
| 3        | 12.437                                          | 20.00                                          | 31.953                                         | 97.58      |

## 2.9 方法的精密度实验

按实验方法,在仪器的最佳条件下,连续10次测定 $10.00\ \mu\text{g/mL}$ 的标准溶液,其相对标准偏差小于1%,可见,浊点萃取-火焰原子吸收法具有良好的精密度。

## 3 结论

(1) Triton X-100 作为浊点萃取剂具有浊点温度较低,萃取效率高和价格低廉等优点;而 DDTC 作为络合剂具有较好

的选择性,它与 $\text{Cd}^{2+}$ 在pH值为8.5的缓冲体系中能形成稳定的配合物,分相后的表面活性剂富集相用 $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 稀释后可直接进行测定。

(2) 应用浊点萃取-火焰原子吸收法测定环境水样中的镉元素,在最佳实验条件下, $\text{Cd}^{2+}$ 在 $0\sim 10.00\ \mu\text{g/mL}$ 范围内呈现良好的线性关系,相关系数 $r=0.999\ 5$ ,方法的检出限为 $0.001\ 4\ \mu\text{g/mL}$ 。

## 参考文献:

- [1] 李裕,张强,王润元,等. 镉的致癌性与食品中镉的生物有效性[J]. 生命科学,2010,22(2):179-184.
- [2] 国家环境保护总局. GB3838-2002,地表水环境质量标准[S].
- [3] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [4] 马岳,黄骏雄. 浊点萃取在环境化学方面的应用[J]. 上海环境科学,2000,19(7):319-325.
- [5] 梁沛,李静. 浊点萃取技术在金属离子分离和富集以及形态分析中应用的进展[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(7):582-587.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第60页)

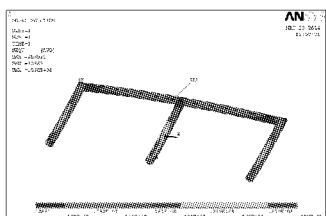


图7 物料搅拌器应力云图

## 2.3 螺旋轴模态分析

对螺旋轴进行模态分析,以避免设计的振动频率在其固有频率的范围内。

### 2.3.1 施加载荷

在轴的两个对称节点上施加力,根据扭矩计算得到施加在节点上的力为11 460 N。

### 2.3.2 分析结果

螺旋轴频率如图8所示。

| SET | TIME/FREQ | LOAD STEP | SUBSTEP | CUMULATIVE |
|-----|-----------|-----------|---------|------------|
| 1   | 0.53026   | 1         | 1       | 1          |
| 2   | 0.53598   | 1         | 2       | 2          |
| 3   | 3.5191    | 1         | 3       | 3          |
| 4   | 3.5443    | 1         | 4       | 4          |
| 5   | 8.9086    | 1         | 5       | 5          |
| 6   | 9.3847    | 1         | 6       | 6          |

图8 螺旋轴前六阶的振动频率

从各阶的频率和振型可以看出,各阶的振型量相对都较大,虽然校核刚度符合要求,但是从螺旋轴固有频率考虑,其刚度需进一步提高,可设计为大截面小厚度的空心轴。

一阶和二阶频率接近,三阶和四阶频率接近,频率均较低;五阶和六阶频率相差较大,频率均高。所以一定要及时地监控激励频率的范围,防止发生共振。

## 3 结论

(1) 运用三维软件对进料机进行三维设计,既提高了设计效率,又保证了设计质量。

(2) 螺旋体、螺旋轴、物料搅拌器是进料机主要受力部件。对螺旋体和搅拌器进行了静力分析,得出了应力云图,分析了它们的可靠性;对搅拌轴进行了模态分析,得到螺旋轴的频率,为结构动力特性的优化设计提供依据。

## 参考文献:

- [1] 陶珍东,郑少华. 粉体工程与设备[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 卢寿慈. 粉体设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:541-543.

(责任编辑:白丽娟)