王增焕,王许诺,谷阳光,等.疏水性螯合物固相萃取-原子吸收光谱法测定海水中5种重金属[J].岩矿测试,2017,36(4): 360-366.

WANG Zeng-huan, WANG Xu-nuo, GU Yang-guang, et al. Determination of 5 Heavy Metals in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry with Solid-phase Extraction of Hydrophobic Chelate [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4):360-366. [DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201701200011]

疏水性螯合物固相萃取 – 原子吸收光谱法测定海水中 5 种 重金属

王增焕,王许诺,谷阳光,陈瑛娜

(中国水产科学研究院南海水产研究所,农业部水产品加工重点实验室,广东省渔业生态环境重点实验室, 广东 广州 510300)

摘要:海水重金属的含量变化与分布特征受海洋中生物地球化学过程控制。海水重金属测定的难点在于海 水盐度高且重金属含量低,需要进行分离、富集等样品前处理。常规前处理方法如溶剂萃取样品量大、操作 繁琐,使用大量有机溶剂,对环境和操作者危害大;共沉淀法容易造成污染。本研究以吡咯烷基二硫代甲酸 铵和二乙氨基二硫代甲酸钠为螯合剂,采用商品化的固相萃取柱,分离海水中的镉、铜、铅、镍和锌5种重金 属,原子吸收光谱法测定其含量。结果表明:5种元素工作曲线的相关性较好(*R*>0.999),镉锌的线性范围 分别为0~4 μg/L和0~100 μg/L,铅铜镍的线性范围为0~40 μg/L;检出限(μg/L)分别为0.02、2.6、0.06、 0.18、0.3,方法精密度高(RSD < 5%),加标回收率为93.8%~104%。本方法利用疏水性作用的固相萃取 技术,实现了海水分析的绿色样品前处理。

关键词:海水;重金属;固相萃取;绿色分离技术;二硫代氨基甲酸盐;原子吸收光谱法

中图分类号: P641; O657.31 文献标识码: A

海水中重金属元素主要来源于大气沉降、地表 径流输入、海底热液活动释放等,参与海洋中各种物 理、化学和生物过程^[1],与海水中的水合氧化物胶 体、颗粒物、有机物等配位体络合^[2],其含量变化、 分布特征、物理和化学形态,是海洋地球化学研究的 重要内容^[3-4]。海水中的微量重金属元素的监测及 其生物效应研究,极大地丰富了海洋地球化学的研 究内容,推动着海洋生物地球化学的发展^[5-8]。

海水重金属的分析技术,需要高的灵敏度和低的检出限。因为海水重金属含量低,一般在 pmol/L 至 nmol/L之间^[1,8],在大洋水中的含量则更低。我 国海水水质标准规定,一类海水中的镉、铅含量不超 过1 μg/L,铜、镍含量不超过5 μg/L,锌含量不超过 20 μg/L。目前,海水重金属最常用的分析技术是原 子吸收光谱法(AAS)^[9-12]和电感耦合等离子体质 谱法(ICP – MS),特别是 ICP – MS 能同时测定多个 元素,线性范围很宽,在海水分析中的应用越来越 多。然而,海水中氯化钠含量最高可达 35 g/L,钾、 钙、镁等离子的含量也很高,直接用 AAS 分析会产 生明显的背景吸收^[12-14],用 ICP – MS 分析可形成 盐的沉淀和积累^[15-16]以及多原子质谱干扰^[17-19]。 因此,应用 AAS 和 ICP – MS 测定海水重金属之前都 需要进行分离富集操作^[1,7,20],样品前处理已是海水 分析技术的主要研究内容^[5-8,15]。常用的分离方法 有溶剂萃取^[21-22]、共沉淀分离^[18,23]、固相萃取^[9,24] 等。溶剂萃取的样本量大,萃取过程中用到大量有 机溶剂,可能对操作者和环境有潜在毒性,而且操作 繁琐^[12-13];共沉淀方法需要加入较大量的载体离

收稿日期: 2017-01-20; 修回日期: 2017-07-09; 接受日期: 2017-07-15

基金项目:农业部水产品加工重点实验室项目(NYJG201512);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(2015TS16, 2013YD08);广东省水产品质量安全专项(201520501)

作者简介:王增焕,硕士,研究员,主要从事海洋与渔业生态环境监测。E-mail: zh-wang1211@163.com。

子,很容易造成新的基体干扰和待测元素的污 染^[8,12];固相萃取是环境友好的绿色技术,费用低、 使用简单,在海水分析中的应用越来越多。传统的 固相萃取使用较多的是硅胶、树脂等,选择性差、 pH 范围小,而螯合型固相萃取柱的富集能力强,能 从极低浓度的水溶液中萃取富集金属离子,取得了 良好的效果,但这类固相萃取柱商品化程度低,制备 麻烦、冗长耗时^[25-27],一般实验室合成比较困难。

吡咯烷基二硫代甲酸铵和二乙氨基二硫代甲酸 钠是两种常见的二硫代氨基甲酸盐类重金属螯合 剂,能与许多金属离子形成稳定的疏水性螯合物,但 不会与碱金属和碱土金属形成螯合物^[28-29]。本研 究基于疏水性相互作用的固相萃取技术,以吡咯烷 基二硫代甲酸铵和二乙氨基二硫代甲酸钠为螯合 剂,与海水中的重金属形成疏水性螯合物,采用商品 化的 C8 固相萃取柱吸附,从海水基体中分离出镉、 铜、铅、镍和锌5种被测重金属;经洗脱后,用原子吸 收光谱法测定,实现了海水重金属的绿色分离和快 速检测。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

Z2000型原子吸收分光光度计(日本日立公司),火焰-石墨炉串联、塞曼效应扣背景,配石墨炉自动进样器,以及镉、铜、铅、镍、锌空心阴极灯。 锌采用空气-乙炔火焰法,镉、铜、铅、镍采用石墨炉 法,仪器工作条件和石墨炉温度程序见表1。

pH-3C 酸度计(上海雷兹精密仪器厂),20 位 固相萃取仪(美国 Waters 公司),Bond Elut C8/C18 固相萃取柱(6 mL,500 mg,美国 Agilent 公司)。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working parameters of the AAS instrument

元素	波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	干燥条件	灰化条件	原子化条件	净化条件	进样量 (µL)
Cd	228.8	6.0	1.3	120°C, 10/20s	300℃, 10/20s	1500℃, 0/3s	1800℃, 0∕5s	15
Cu	324.8	5.0	1.3	$140^\circ\!\mathrm{C}$, $10/20\mathrm{s}$	$600^\circ\!\!\mathrm{C}$, $10/20\mathrm{s}$	2400℃, 0∕5s	2500℃, 0/5s	20
Ni	232.0	10.0	0.2	140°C, 10/20s	$1000^\circ\!\!\mathrm{C}$, $10/20\mathrm{s}$	2600℃, 0∕5s	2800℃, 0∕5s	20
Pb	283.3	7.5	1.3	120°C, 10/20s	400℃, 10/20s	2000℃, 0/3s	2200℃, 0/5s	30
Zn	214.8	5.0	1.3	-	-	-	-	-

1.2 标准溶液与主要试剂

混合标准溶液 GBW(E)080670,购于中国计量 科学研究院,使用前用 5% 的硝酸稀释成所需的质 量浓度。

溴甲酚绿、二硫代氨基甲酸盐(吡咯烷基二硫 代甲酸铵、二乙氨基二硫代甲酸钠),均为分析纯; 乙醇、硝酸、氨水、盐酸,均为优级纯。

高纯水(电阻率≥18.2 MΩ・cm)。

1.3 实验方法

固相萃取小柱的处理:先用少量纯水过柱,润湿 吸附剂。用15 mL1% 硝酸(V/V)过柱,洗涤吸附 剂,除去可能残留的金属离子,然后用纯水冲洗干 净。再用2 mL20 g/L的吡咯烷基二硫代甲酸铵和 二乙氨基二硫代甲酸钠混合溶液(络合剂)过柱,增 强吸附能力。

样品处理:取25 mL 水样于比色管中,加入一滴 溴甲酚绿指示剂,用氨水和盐酸调至溶液呈浅蓝色 (pH 值约5.0±0.5),加入1.0 mL 吡咯烷基二硫代 甲酸铵和二乙氨基二硫代甲酸钠混合溶液,混匀、 静置。 萃取:将处理好的样品缓缓加入已预处理的固 相萃取柱,调节压力使样品溶液通过萃取柱呈滴状 流出,样品溶液全部通过后,再用1 mL 高纯水通过 萃取柱,洗净残留样品溶液。

洗脱:先将0.5 mL 50% 硝酸通过固相萃取柱, 再用4 mL 1% 硝酸(*V/V*)洗脱,收集洗脱液,定容至 5.0 mL,用于测定元素的含量。

测定:移取1 mL 洗脱待测溶液于石墨炉进样杯 中,按1.1 节仪器条件测定镉、铜、镍和铅的含量;剩 余溶液用于火焰法测定锌的含量。

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 的影响

在固相萃取中,溶液的 pH 是目标分析物定量 回收的关键参数之一^[6,28,30-31],样品溶液的酸度影 响二硫代氨基甲酸盐与重金属离子的螯合。本实验 考察了海水样品酸度对螯合物形成的影响。由图1 实验结果可见,样品溶液 pH 控制在2.5~9.0 范围 内,5 种元素均能获得较好的吸光度值,且保持稳 定,表明在此 pH 值范围内,各元素能形成稳定的螯



图 1 溶液 pH 对金属螯合物形成的影响

Fig. 1 The effects of solution pH on the chelate formation

合物。重金属的螯合作用,取决于有机配体在特定 pH 时的形式^[30,32]。Aghamohammadi 等^[30]研究了浊 点萃取吡咯烷基二硫代甲酸铵与镉、铅等元素形成 的螯合物,结果显示,在 pH = 6.5 时石墨炉峰高值 最大; Wang 等^[21]采用吡咯烷基二硫代甲酸铵螯合、 甲基异丁基酮萃取、激光剥蚀电感耦合等离子体质 谱测定铅、镉,在 pH = 3 时信号强度最大; Karadjova^[29]采用二乙基二硫代氨基甲酸钠为螯合 剂、甲基异丁基酮为萃取剂,pH在4至10范围内, 铜、铅、镍等元素的回收率都在90%以上。本实验 的 pH 值范围与 Karadjova^[29]的结果相近,而与 Aghamohammadi 等^[30]和 Wang 等^[21]结果有所差异。 经分析认为, Aghamohammadi 等^[30]采用浊点萃取, 需要超声水浴、加入分散剂等; Wang 等^[21]采用溶剂 萃取,溶剂蒸发后激光剥蚀进样,可能是实验条件不 同,导致 pH 值范围与本实验结果相差较大。二硫 代氨基甲酸盐在较高酸度溶液中易发生质子化作 用,以分子形式存在,而在较高 pH 溶液中,重金属 离子容易水解^[30,32],因此本实验最终 pH 确定为 4.5~5.5

2.2 固相吸附剂的选择

固相萃取的适用性取决于使用的吸附剂^[28],在 复杂样品的痕量分析中要有很高的净化和富集效 率。选择固定相吸附剂时,主要考虑被分析物和样 品基体的化学性质。疏水性金属螯合物的吸附主要 是通过范德华力或疏水性作用,采用的吸附剂是疏 水性、多孔、大表面积的化合物,主要有疏水性有机 聚合物^[28]和烷基键合硅胶,其中 C18 柱对无机物和 有机物都具有较好的通用性,是固相萃取中常用的 萃取柱^[27,33-35],目前尚未发现采用 C8 柱萃取分离 重金属的报道。

本实验比较了重金属螯合物在 C18 和 C8 固相 - 362 --- 萃取小柱的保留情况。当浓度相同时,经 C8 小柱 萃取后待测元素的吸光度值高于 C18 柱,而且经 C8 柱萃取后,工作曲线的线性相关系数、斜率也优于 C18 柱的萃取效果,表明 C8 柱对 5 种元素螯合物的 保留情况更好。C8 柱和 C18 柱具有相近的性质,但 是碳链短,填料表面具有较弱的极性作用,对极性化 合物的保留强于 C18 柱。在固相萃取中,被分析物 的极性与固定相吸附剂越相似,二者间作用力越强, 被分析物的保留越完全。吡咯烷基二硫代甲酸铵和 二乙氨基二硫代甲酸钠,这两种螯合剂分子结构具 有不对称性,所形成的重金属螯合物可能呈极性或 弱极性,在 C8 柱上有更好的保留,因而萃取结果 更好。

2.3 洗脱液及其浓度的选择

采用基于疏水性相互作用的固相萃取,通常是 用有机溶剂将待测物洗脱^[25,33],或者用强酸将螯合 物分解破坏洗脱^[9,26,31]。在原子吸收光谱分析中, 对有机溶剂的使用有一定的限制,许多研究者采用 了硝酸为洗脱液^[6,9,26,28,31]。为避免向样品溶液中 引入氯离子,本实验采用硝酸为洗脱液。不同浓度 硝酸溶液的洗脱回收率列于表2。结果表明,随硝 酸洗脱液浓度的升高,5种元素的回收率逐渐升高; 当洗脱液为50%的硝酸时,重金属的回收率保持在 95%以上。因此,本实验选定洗脱液为50% 硝酸。 为得到定量洗脱重金属元素的最小洗脱体积,进行 了洗脱液体积为0.5~2.0 mL 的洗脱实验,结果显 示0.5 mL 的洗脱液可以对各元素定量洗脱。

表 2 不同浓度硝酸对洗脱效果的影响

Table 2 Effect of nitric acid concentration on the recovery of heave elements elution

硝酸浓度		重	金属回收	率(%)	
(%)	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd
1	1.08	22.1	1.43	1.76	9.95
5	1.15	25.3	1.93	31.3	22.3
10	12.6	28.8	11.9	68.5	26.1
20	41.7	56.7	43.5	75.9	45.6
50	96.6	103	95.8	96.5	97.5

2.4 基体的影响

海水中重金属元素分析的挑战性在于待测元素 的含量极低,而基体元素 Na、Mg、Ca、K 和 Cl 含量 高,对测定的干扰很大^[15,17,19]。在海水中,含量超过 1 mg/L 的成分主要有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺和 Sr²⁺ 五种阳离子,它们占海水总盐分的 99% 以上。其中 NaCl含量接近或超过 30 g/L, Mg含量超过1 g/L, Ca、K含量约0.5 g/L,是主要干扰成分。在待测元 素的溶液中,按海水主要组分含量加入 NaCl、Mg、 Ca、K等元素,测试固相萃取去除海水基体干扰的效 果。结果表明,5 种重金属元素回收率在 93% ~ 102%之间,待测元素与海水基体能很好地分离。

2.5 方法的线性范围、检出限和精密度

在最佳实验条件下,镉在 0~4 μg/L,铅、铜、镍 在 0~40 μg/L,锌在 0~100 μg/L 范围内,各元素的 浓度与吸光度的线性关系良好,相关系数均在0.999 以上。以海水基体为空白,连续测定 11 次,以其标 准偏差的 3 倍计算的镉、铅、铜、镍、锌检出限 (μg/L)分别为 0.02、0.06、0.18、0.3、2.6。本方法 的镉、铅、铜、锌检出限与《海洋监测规范 第4部分 海水分析》(GB17378.4—2007)相当,镍的检出限低 于液液萃取 - 原子吸收光谱法^[22]。《海洋监测规 范》中没有镍的测定方法,铜、铅、镉 3 种元素与锌 的样品前处理方法不同;且采用液液萃取分离法,样 品用量大,操作过程费时费力。本方法将 5 种元素 同时前处理,样品的用量较少,在实际监测工作中具 有更高的效率,工作强度较小。

取海水样品,按实验方法处理,重复测定12次, 计算精密度。5种重金属测定结果的相对标准偏差 (RSD)均小于5%。

2.6 海水样品测定

应用本方法,对分别采自大亚湾和三亚海域的 海水样品进行测定。大亚湾是南海沿岸半封闭型海 湾,周边地区社会经济发展快,海洋生态环境受人类 活动影响大;三亚海域深入南海、毗邻北部湾南端, 受工农业和社会经济影响较小。海水的采集按 《海洋监测规范》进行操作,样品加硝酸至 pH <2 保 存。按本实验方法,测定海水样品中5种重金属元 素含量,同时进行加标回收实验,结果列于表3。由 表3可见,5种元素的加标回收率在93.8%~104% 之间,满足《海洋监测规范》(GB 3097—1997)对海 水水质监测的要求。

3 结论

建立了基于疏水性作用的固相萃取、原子吸收 光谱法测定海水中的重金属镉、铜、铅、镍、锌的方 法。采用商品化的 C8 固相萃取柱,不需要复杂的 实验合成吸附剂。与《海洋监测规范》中的方法相 比,本方法采用绿色样品处理技术,对环境友好、对 操作者安全;原子吸收光谱法的实验操作简单快速、 表 3 海水样品测定结果及加标回收率

Table 3 Analytical results of seawater samples and spiked recovery

采样地点	元素	测定值 (μg/L)	加标量 (µg/L)	加标后测定值 (μg/L)	回收率 (%)
	Cd	0.38	2.0	2.26	94.9
	Pb	1.87	5.0	6.65	96.8
大亚湾	Cu	3.67	5.0	8.57	98.8
	Ni	5.71	5.0	10.5	98.0
	Zn	23.6	40	65.3	103
	Cd	0.17	2.0	2.09	96.3
	Pb	0.68	5.0	5.33	93.8
三亚	Cu	2.74	5.0	7.56	97.7
	Ni	3.25	5.0	8.30	101
	Zn	20.6	40	62.8	104

结果准确,运行成本低,更适合于基层海洋监测应用,也可用于其他水质监测。

本方法采用疏水性固相萃取技术,与电感耦合 等离子体质谱/发射光谱法相结合能同时检测多元 素,极大提高工作效率。但实验中采用离线样品处 理方法,不能实现样品在线自动化前处理,且有样品 污染的风险;另外洗脱酸度高,需要稀释,不利于提 高方法技术指标。目前,固相萃取分离富集方法朝 向自动化、微型化发展,与检测设备的在线联机,实 现自动化、微型化的在线分离富集,则是本研究下一 步需要重点研究和解决的问题。

4 参考文献

- Lagerstrom M E, Field M P, Seguret M, et al. Automated on-line flow-injection ICP-MS determination of trace metals (Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) in open ocean seawater: Application to the GEOTRACES program [J]. Marine Chemistry, 2013, 155:71 - 80.
- [2] Mlakar M, Fiket Ž, Geček S, et al. Marine lake as in situ laboratory for studies of organic matter influence on speciation and distribution of trace metals [J]. Continental Shelf Research, 2015, 103(1):1-11.
- [3] Anderson R F, Mawji E, Cutter G A, et al. GEOTRACES: Changing the way we explore ocean chemistry [J]. Oceanography, 2014, 27(1):50-61.
- [4] Li L, Liu J, Wang X, et al. Dissolved trace metal distributions and Cu speciation in the Southern Bohai Sea, China [J]. Marine Chemistry, 2015, 172:34-45.
- [5] Wang B S, Lee C P, Ho T Y. Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca[J]. Talanta, 2014, 128:337 - 344.

- [6] Minami T, Konagaya W, Zheng L, et al. An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 854:183 - 190.
- [7] O'sullivan J E, Watson R J, Butler E C V. An ICP-MS procedure to determine Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn in oceanic waters using in-line flow-injection with solidphase extraction for preconcentration [J]. Talanta, 2013, 115:999 – 1010.
- [8] Sohrin Y, Bruland K W. Global status of trace elements in the ocean [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30 (8):1291-1307.
- [9] Tokahoglu Ş, Papak A, Kartal Ş. Separation/preconcentration of trace Pb (II) and Cd (II) with 2-mercaptobenzothiazole impregnated amberlite XAD – 1180 resin and their determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. Arabian Journal of Chemistry,2017,10(1):19-23.
- [10] Lopez-Garcia I, Vicente-Martinez Y, Hernandez-Cordoba M. Cloud point extraction assisted by silver nanoparticles for the determination of traces of cadmium using electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2015,30(2): 375 - 380.
- [11] Lemos V A, Maciel M V. An on-line preconcentration system for the determination of selenium in seawater samples[J]. Analytical Methods, 2013, 5:4501-4505.
- [12] Ferreira S L C, Ferreira H S, Matos G D, et al. Critical evaluation of analytical procedures for the determination of lead in seawater [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2012,47(8):633-653.
- [13] Butler O T, Cairns W R L, Cook J M, et al. 2013 Atomic spectrometry update—A review of advances in environmental analysis [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(1):17-50.
- [14] Acar O, Kalfa O M, Yalcinkaya O, et al. Assessment of arsenic, chromium, copper and manganese determination in thermal spring waters by electrothermal atomic absorption spectrometry using various chemical modifiers
 [J]. Analytical Methods, 2013, 5(3):748 754.
- [15] Søndergaard J, Asmund G, Larsen M M. Trace elements determination in seawater by ICP-MS with on-line preconcentration on a Chelex – 100 column using a 'standard' instrument setup [J]. MethodsX, 2015, 2: 323 – 330.
- [16] Veguería S F J, Godoy J M, de Campos R C, et al. Trace - 364 --

element determination in seawater by ICP-MS using online, offline and bath procedures of preconcentration and matrix elimination [J]. Microchemical Journal, 2013, 106:121 - 128.

- [17] Karandashev V K, Leikin A Y, Khvostikov V A, et al. Water analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Inorganic Materials, 2016, 52 (14): 1391-1404.
- [18] Wang L, Li H, Dong Y, et al. Determination of trace elements in salt lake brines using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after magnesium hydroxide precipitation [J]. Analytical Methods, 2015, 7 (19):8235-8240.
- [19] Sun S L, Li J. Determination of Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta, and W in seawater by N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine extraction chromatographic resin and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Microchemical Journal, 2015,119:102 - 107.
- [20] Clough R, Sela H, Milne A, et al. Uncertainty contributions to the measurement of dissolved Co, Fe, Pb and V in seawater using flow injection with solid phase preconcentration and detection by collision/reaction cellquadrupole ICP-MS[J]. Talanta, 2015, 133:162-169.
- [21] Wang T, Sung Y J, Hsu C H, et al. Combining ammonium pyrrolidine dithiocarbamate/methyl isobutyl ketone microextraction in an inexpensive disposable pipette with laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Cd and Pd [J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2014, 61 (10): 1154 - 1160.
- [22] 王增焕,王许诺. 萃取分离 原子吸收光谱法测定海水中镉铜铅锌铬镍[J]. 冶金分析,2014,34(2):
 44-47.
 Wang Z H, Wang X N. Determination of cadmium,

copper, lead, zinc, chromium and nickel in seawater by atomic absorption spectrometry after extraction separation [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(2):44 – 47.

- [23] Freslon N, Bayon G, Birot D, et al. Determination of rare earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg (OH)₂ coprecipitation[J]. Talanta, 2011, 85(1):582 - 587.
- [24] Milne A, Landing W, Bizimis M, et al. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using high resolution magnetic sector inductively coupled mass spectrometry (HR-ICP-MS) [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 665(2):200 – 207.
- [25] 谢发之,张峰君,宣寒,等.硫代乙酰胺键合硅胶在线选择性固相萃取火焰原子吸收测定环境样品中痕量

铜[J].分析化学,2012,40(11):1720-1724.

Xie F Z, Zhang F J, Xuan H, et al. Determination of trace copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after on-line selective preconcentration with thioacetamide modified silica gel mini-column [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(11):1720 – 1724.

- [26] Yilmaz V, Kartal S. Determination of some trace metals by FAAS after solid-phase extraction with amberlite XAD - 1180/TAN chelating resin [J]. Analytical Sciences, 2012,28(5):515-521.
- [27] Tohidifar H, Moghimi A, Ayvazzadeh O, et al. Determination of lead (II) in milk by flame atomic absorption spectrometry after solid phase extraction [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(11):5981-5984.
- [28] Trujillo I S, Alonso E V, de Torres A G, et al. Development of a solid phase extraction method for the multielement determination of trace metals in natural waters including sea-water by FI-ICP-MS [J]. Microchemical Journal, 2012, 101:87 - 94.
- [29] Karadjova I. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction [J]. Mikrochimica Acta, 1999, 130(3):185-190.
- [30] Aghamohammadi M, Faraji M, Shahdousti P, et al. Trace determination of lead, chromium and cadmium in herbal medicines using ultrasound-assisted emulsification microextraction combined with graphite furnace atomic

absorption spectrometry [J]. Phytochemical Analysis, 2015,26(3):209-214.

- [31] Dasbasi T, Sacmaci S, Ulgen A, et al. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry [J]. Food Chemistry, 2015, 174 (C):591-596.
- [32] Giakisikli G, Anthemidis A N. Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metaldetermination [J]. Talanta, 2013, 110:229 - 235.
- [33] Krasnodębska-Ostręga B, Sadowska M, Piotrowska K, et al. Thallium (Ⅲ) determination in the baltic seawater samples by ICP-MS after preconcentration on SGX C18 modified with DDTC[J]. Talanta, 2013, 112:73 - 79.
- [34] Carvalho R N C S, Brito G B, Korn M G A, et al. Multielement determination of copper, iron, nickel, manganese, lead and zinc in environmental water samples by ICP-OES after solid phase extraction with a C18 cartridge loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol [J]. Analytical Methods, 2015, 7:8714 - 8719.
- [35] Golbedaghi R, Jafari S, Khajavi F, et al. Preconcentration and determination of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions on octadecyl silica membrane disk modified with 2-mercapto-benzoimidazole by flame atomic absorption spectrometry[J]. Analytical Methods, 2012, 4:2318 – 2322.

Determination of 5 Heavy Metals in Seawater by Atomic Absorption Spectrometry with Solid-phase Extraction of Hydrophobic Chelate

WANG Zeng-huan, WANG Xu-nuo, GU Yang-guang, CHEN Ying-na

(Key Laboratory of Fishery Ecology Environment of Guangdong Province; Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture; South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Highlights

- Solid phase extraction of hydrophobic chelate was used to separate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn from seawater.
- Five heavy metals were determined by Atomic Absorption Spectrometry using dithiocarbamats as chelating agents.
- Commercial gel column (C8) was used for heavy metal separation and preconcentration material.
- The method was harmless to the environment and operators.



Abstract: The concentration and distribution of heavy metals in seawater are controlled by biogeochemical processes in the ocean. It is difficult to analyze accurately the concentrations of heavy metals in seawater due to the high salinity of seawater and low concentrations of heavy metals. Separation and preconcentration processes are needed. Conventional pretreatment methods include solvent extraction and coprecipitation. During solvent extraction, large volumes of seawater samples and organic solvents are used, complicating the procedure and endangering the environment and operator. The coprecipitation method can readily cause contamination of the analytes. In this study, the concentrations of 5 heavy metals, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in seawater were determined by Atomic Absorption Spectrometry after solid phase extraction of hydrophobic chelate with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate and sodium diethyldithiocarbamate as chelating agents. The results show that there is a good correlation (R > 0.999) between the absorbance and concentration of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. The linear ranges of the working curve for Cd and Zn were $0 - 4 \mu g/L$ and $0 - 100 \mu g/L$, respectively, whereas the linear ranges for Pb, Cu, and Ni were $0 - 40 \mu g/L$. The detection limits ($\mu g/L$) of Cd, Zn, Pb, Cu and Ni were 0.02, 2.6, 0.06, 0. 18 and 0.3, respectively. The precision and recovery were less than 5% and 93. 8% – 104%, respectively. This method utilizes the hydrophobic interaction of solid phase extraction technology to realize the green sample pretreatment of seawater analysis.

Key words: seawater; heavy metals; solid phase extraction; green separation technique; dithiocarbamate; Atomic Absorption Spectrometry